

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2019

Bc. Tomáš Krajňák



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

DEPOZICE VELKÝCH ORGANICKÝCH MOLEKUL V UHV

DEPOSITION OF LARGE ORGANIC MOLECULES UNDER UHV

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Tomáš Krajňák

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Jan Čechal, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Bc. Tomáš Krajňák**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **doc. Ing. Jan Čechal, Ph.D.**
Akademický rok: 2018/19

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 diplomové práce:

Depozice velkých organických molekul v UHV

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Nanášení organických molekul je v UHV zpravidla prováděno napařováním. Toto je však výrazně omezeno na zpravidla menší a stabilní molekuly. Alternativní a doposud málo prozkoumanou metodou je depozice z kapaliny pomocí tzv. „Atomic Layer Injection“ (ALI), kdy se molekuly nanášejí na vzorek v UHV prostřednictvím řízeného vstřikování malých objemů kapaliny do UHV. Cílem diplomové práce je vyvinout metodologii a popsat vliv parametrů depozičního zařízení na morfologii deponovaných vrstev složených z vybraných organických molekul (např. molekulární nanomagnety).

Cíle diplomové práce:

- (1) Stručně shrňte možnosti nanášení molekulárních materiálů v UHV podmínkách.
- (2) Připravte tenké vrstvy vybraných molekul a analyzujte jejich vlastnosti.
- (3) Optimalizujte metodologii přípravy molekulárních vrstev metodou ALI.

Seznam doporučené literatury:

LÜTH, H. Surfaces and Interfaces of Solid Materials, Third ed., Springer–Verlag, Berlin 1997.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2018/19

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

V této práci byly deponovány velké organické molekuly (DM15N, DM18N a $\text{Cu}(\text{dbm})_2$), které se nedají deponovat pomocí termální sublimace, protože jsou dekomponovány při nižší teplotě, než je teplota sublimace. Tyto molekuly patří do skupiny jedno-molekulárních magnetů, které mohou najít využití jako kvantových bitů (qubit). Depozice těchto molekul byla provedena pomocí metody vstřikování atomárních vrstev ALI (z angl. Atomic Layer Injection) od firmy Bihur Crystal, kde jsou molekuly ve formě prášku rozpuštěny v rozpouštědle a tvoří roztok. Roztok je pak smíchán s hnacím plynem (argonem), který výslednou směs žene skrze pulsní ventil ke vzorku do komory s vysokým vakuem. Na povrchu vzorku se tvoří kapky roztoku s nežádoucím rozpouštědlem, kterého se lze zbavit jemným žíháním vzorku nebo ponecháním vzorku delší dobu ve vakuu (několik dní). Nedotčenost molekul po depozici na vzorek byla ověřena pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie, topografie povrchu a morfologie deponovaných vrstev měřena pomocí rastrovací elektronové mikroskopie. Byly zjištěny podmínky, za kterých je možné deponovat neporušené molekuly na povrch vzorku ve formě molekulárních nano- či mikrokrystalů.

Summary

In this thesis, large organic molecules (DM15N, DM18N, $\text{Cu}(\text{dbm})_2$) were deposited. These molecules are cannot be deposited by thermal sublimation due the fact that they decompose at lower temperature than they sublime. The employed molecules to single molecular magnets, which can be potentially used as quantum bites (qubit). The new method of deposition atomic layer injection made by Bihur Crystal company was introduced and tested. The method uses liquid solution with molecules which is driven by argon gas through pulse valve to the sample placed in ultra-high vacuum chamber. During the deposition, droplets of solution are formed on the sample surface. The solvent can be removed by light annealing or by keeping the sample in the vacuum for couple of days. The molecules were investigated by x-ray photoelectron spectroscopy and by scanning electron microscopy to determine fragmentation of the molecules, to study topography of the resultant surface and homogeneity of the deposited layer. We found conditions at which the intact molecules are deposited on the sample surfaces and form molecular nano- and micro- crystals.

Klíčová slova

Organické molekuly, depozice, vstřikování, termální sublimace, vstřikování atomárních vrstev, rentgenová fotoelektronová spektroskopie, elektronová mikroskopie, chloroform, dimethylformamid, molekula DM15N, molekula DM18N, molekula $\text{Cu}(\text{dbm})_2$, qubit, jedno-molekulární magnety.

Keywords

Organic molecules, deposition, injection, thermal sublimation, atomic layer injection, x-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy, molecule DM15N, molecule DM18N, molecule $\text{Cu}(\text{dbm})_2$, chloroform, dimethylformamide, qubit, single-molecular magnet.

KRAJŇÁK, T. *Depozice velkých organických molekul v UHV*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2019. 58 s. Vedoucí doc. Ing. Jan Čechal, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval sám a že jsem všechny zmíněné zdroje uvedl do seznamu literatury.

Bc. Tomáš Krajňák

Chtěl bych poděkovat svému vedoucímu panu doc. Ing. Janu Čechalovi, Ph.D., který mi pomohl tuto práci vypracovat a dokázal mě nadchnout pro všechnu práci, co jsem dělal. Dále chci poděkovat panu Ing. Jakubu Hrubému, který mě zásoboval vzorky a molekulami a také mi velmi pomáhal s měřením. Byla to pro mne radost spolupracovat s oběma kolegy. Chtěl bych poděkovat i panu Mgr. Marku Otevřelovi Ph.D., který mi pomáhal uvádět přístroj do fungujícího stavu. V neposlední řadě patří také poděkování mojí rodině, která mi umožnila studovat vysokou školu, a mojí lásce, která mi byla velikou oporou při psaní této práce.

Tato práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CEITEC Nano (ID LM2015041, MŠMT, 2016–2019), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

Bc. Tomáš Krajňák

Obsah

| | |
|---|-----------|
| 1 Úvod | 3 |
| 2 Teoretická část | 5 |
| 2.1 Depozice organického materiálu | 5 |
| 2.1.1 Termální sublimace | 5 |
| 2.1.1.1 Depozice molekulárních vrstev (MLD) | 5 |
| 2.1.1.2 Epitaxe organických molekulárních svazků (OMBE) | 6 |
| 2.1.1.3 Depozice organických látek z plynné fáze (OVPD) | 7 |
| 2.1.1.4 Organické tryskání (OVJP) | 8 |
| 2.1.2 Vstříkování | 9 |
| 2.1.2.1 Ionizace elektrosprejem (ESI) | 9 |
| 2.1.2.2 Depozice iontového svazku elektrosprejem (ES-IBD) | 10 |
| 2.1.2.3 Vstříkování atomárních vrstev (ALI) | 11 |
| 2.2 Použité molekuly a rozpouštědla | 11 |
| 2.2.1 Ochranné pomůcky | 12 |
| 2.3 Použité přístroje | 12 |
| 2.3.1 Vstříkování atomárních vrstev (ALI) | 12 |
| 2.3.2 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS) | 15 |
| 2.3.3 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) | 15 |
| 3 Experimentální část | 17 |
| 3.1 Proces měření | 17 |
| 3.2 Čištění | 19 |
| 3.3 Výsledky | 21 |
| 3.3.1 Vstříkování argonového plynu | 21 |
| 3.3.2 Vstříkování rozpouštědla | 22 |
| 3.3.2.1 Závislost velikosti kapek na tlaku hnacího plynu | 23 |
| 3.3.2.2 Závislost velikosti kapek na době otevření pulsního ventilu | 25 |
| 3.3.2.3 Obrázky rozpouštědel | 26 |
| 3.3.3 Vstříkování molekul DM15N | 28 |
| 3.3.3.1 Obrázky DM15N na zlatě | 28 |
| 3.3.3.2 Fotoelektronová spektra DM15N | 30 |
| 3.3.3.3 Závěr části DM15N | 33 |
| 3.3.4 Shrnutí výsledků pro DM15N | 33 |
| 3.3.5 Vstříkování molekul DM18N | 35 |
| 3.3.5.1 Obrázky DM18N na zlatě | 35 |
| 3.3.5.2 Obrázky DM18N na křemíku | 37 |
| 3.3.5.3 Fotoelektronová spektra DM18N | 38 |
| 3.3.5.4 Závěr části DM18N | 41 |
| 3.3.6 Shrnutí výsledků DM18N | 42 |
| 3.3.7 Vstříkování molekul Cu(dbm) ₂ | 43 |
| 3.3.7.1 Obrázky Cu(dbm) ₂ na zlatě | 43 |
| 3.3.7.2 Obrázky Cu(dbm) ₂ na křemíku | 45 |
| 3.3.7.3 Fotoelektronová spektra Cu(dbm) ₂ | 46 |

OBSAH

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.3.7.4 | Závěr části Cu(dbm) ₂ | 48 |
| 3.3.8 | Shrnutí výsledků Cu(dbm) ₂ | 49 |
| 4 | Závěr | 51 |
| 5 | Seznam použitých zkratek a symbolů | 57 |

1. Úvod

Depozice hrají důležitou roli ve výrobě, přípravě nanostruktur a v polovodičovém průmyslu. Obecně se jedná o nanášení materiálu na povrch určitého předmětu, substrátu. Díky depozicím se dají vytvářet složité struktury sestavené z několika vrstev různého materiálu, a tím měnit fyzikální vlastnosti substrátu.

Materiály pro depozici se dají intuitivně rozdělit na anorganickou a organickou část. Co se týče anorganických materiálů, jedná se o oblast, která je v dnešní době již velmi dobře prozkoumaná a široce užívaná. Metod pro nanášení tohoto druhu materiálů je mnoho, ale v zásadě vychází všechny ze dvou základních: fyzikální depozice z plynné fáze (PVD) a chemická depozice z plynné fáze (CVD). Fyzikální depozice z plynné fáze představuje fyzikální nanášení vrstev, při kterém je nanášený materiál (jeho atomy, molekuly) převeden z pevné nebo kapalně fáze do plynné fáze, v tomto stavu se transportuje prostřednictvím vakua k substrátu, kde kondenzuje, aniž by došlo k jeho chemické změně [34]. Oproti tomu chemická depozice z plynné fáze využívá chemický proces, kdy je substrát vystaven účinkům jednoho nebo více těkavých prekurzorů, které na jeho povrchu reagují mezi sebou nebo se rozkládají za vzniku požadovaného materiálu. Celý proces probíhá za vysoké teploty [19]. Pomocí těchto metod lze anorganické materiály bez problému rovnoměrně nanést na vzorek s konkrétním počtem monovrstev, také střídat materiál vrstvu po vrstvě a další.

Organické materiály hrají významnou roli jako funkční vrstvy a v organické elektronice. Oproti anorganickým materiálům mají mnohé výhody, jakými jsou nízká cena, vysoké depoziční rychlosti, velká oblast pokrytí při depozici a v neposlední řadě nabízí unikátní fyzikální a optické vlastnosti. Organické materiály jsou proto kombinovány s anorganickými tak, aby se využily výhody obou druhů materiálů a vznikají tzv. hybridní organické/anorganické depoziční metody. Díky speciální kombinaci výhodných vlastností nacházejí stále širší uplatnění v praxi (OLED). Mezi depozice tohoto typu materiálů patří například kombinace bleskového vypařování polymerů s PVD [26] nebo kombinace depozice molekulárních vrstev (MLD) [15] a atomových vrstev (ALD) [27].

Samotné nanášení organických materiálů je obtížné. Molekuly jsou stále více komplexní a větší, a tím pádem také těžší a křehčí. V ultra vysokém vakuu se obvykle molekuly dostávají na povrch vzorku termální sublimací, kde molekuly ve formě prášku jsou v tyglíku zahřívány a sublimovány na vzorek. Pro velké molekuly je potřeba k sublimaci vyššího proudu, to však způsobuje nechtěnou fragmentaci molekuly. Fragmentace molekuly je zásadní problém, protože ztrácí své unikátní vlastnosti a je nepoužitelná [46]. Z tohoto důvodu vznikají nové metody nanášení, a to pomocí vstříkávání. Jedná se o dosud nepřilíší prozkoumanou metodu, která se ale obejde bez zahřívání molekul. Princip tohoto typu depozice je vstříkávání kapalného roztoku s rozpuštěnými molekulami pomocí trysky (viz 2.1.2.1 a 2.1.2.2) nebo pulzního ventilu (viz 2.1.2.3) na povrch vzorku [16, 11].

Tato práce je zaměřena na prozkoumání nové metody tzv. vstříkávání atomárních vrstev ALI (z angl. Atomic Layer Injection) od firmy Bihur Crystal, která se jeví jako slibná metoda pro depozice velkých a křehkých organických molekul. Deponovány byly jedno-molekulární magnety DM15N a DM18N, které by při rovnoměrném uspořádání na povrchu vzorku mohly najít využití například jako kvantové bity (qubity) [14], a také molekuly $\text{Cu}(\text{dbm})_2$.

2. Teoretická část

2.1. Depozice organického materiálu

V této kapitole jsou popsány metody pro depozici organických molekul, které se dají zařadit do větve termální sublimace 2.1.1, která je limitována typem organické molekuly, a do větve vstřikování 2.1.2, která využívá vstřikování kapalného roztoku s organickými molekulami na vzorek. V práci byla použita metoda vstřikování atomárních vrstev ALI (z angl. Atomic Layer Injection) od firmy Bihur Crystal, která byla podrobně zkoumána.

2.1.1. Termální sublimace

V literatuře lze najít více označení této skupiny depozice jako například vakuové termální vypařování VTE (z angl. Vacuum Thermal Evaporation). Jedná se o tepelné zpracování kapaliny (organického) materiálu. U této metody se objevuje ale i používání prášku místo kapaliny, proto jsem tuto kapitolu pojmenoval „Termální sublimace“.

Jedná se o velmi používanou metodu pro depozici organických materiálů. S nástupem větších a komplexnějších molekul tato metoda přestává vyhovovat, protože čím větší molekula je, tím je potřeba vyšší teploty pro její sublimaci. Vyšší teplota způsobuje fragmentaci molekul a požadovaná vrstva po depozici ztrácí své vlastnosti.

Pro účely této práce poslouží uvést hlavně metody vstřikování (2.1.2). Ovšem samotná depozice organických materiálů je poněkud „exotická“ záležitost, proto pro úplnost v této podkapitole zmiňuji několik metod, které umožňují vytvářet vrstvy z organických materiálů.

2.1.1.1. Depozice molekulárních vrstev (MLD)

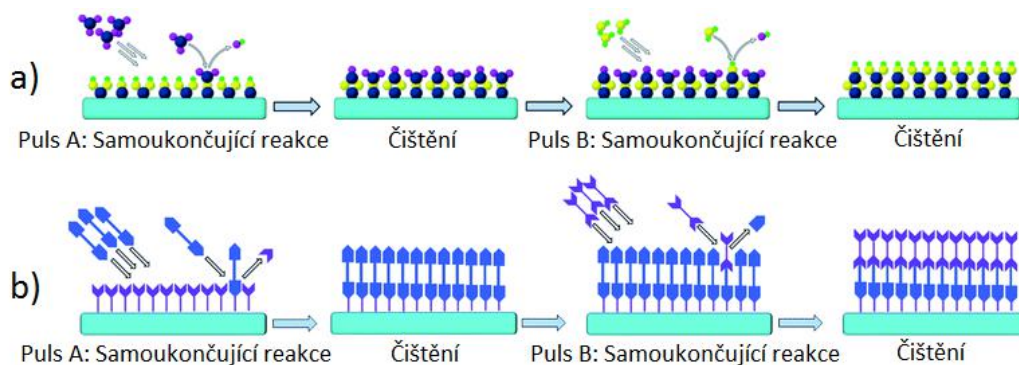
Depozice molekulárních vrstev MLD (z angl. Molecular Layer Deposition) je speciální typ chemické depozice z plynné fáze. Základní princip této metody vychází z depozice atomárních vrstev ALD (z angl. Atomic Layer Deposition), která se vyznačuje možností kontrolovaného růstu vrstvy po vrstvě. Výsledná tloušťka je určena počtem depozičních cyklů. Výhodou této metody je navíc i vysoká opakovatelnost. Analogicky se metodou MLD deponují mimo jiné i organické materiály, kdy molekulové části tvoří vrstvu [27].

Samotný princip obou metod spočívá ve vystavení vzorku postupně dvěma prekurzorům, které způsobují chemické reakce na povrchu vzorku, a ty tvoří vazby mezi povrchem vzorku a prekurzorem. Určitý počet molekul z prekurzoru se naváže na vzorek (vrstvu) a zbytek prekurzoru se odčerpá vakuovým systémem, čímž se samostatně ukončí proces nanášení jedné vrstvy (tj. samoukončující proces). Pak se pulsem vžene druhý prekurzor ke vzorku a naváže se týmž způsobem na reakční síť vrstvy jako předchozí prekurzor. Tím je zakončen jeden cyklus [2]. Mezi jednotlivými pulsy prekurzorů se vzorek musí očistit, aby následující vrstva navázala požadované chemické vazby [15]. Díky sekvenčnímu působení prekurzorů lze dobře řídit růst ultra tenkých vrstev volbou počtu cyklů [15]. Na obrázku 2.1 je schéma procesů ALD a MLD.

Pro růst organických vrstev hraje v MLD procesu důležitou roli typ prekurzoru, teplota potřebná k růstu vrstvy a substrát. Prekurzor by měl mít vysoký tlak par, dostatečnou chemickou stabilitu při zahřívání během depozice a také musí být velmi reaktivní k druhému typu prekurzorů používaného v této metodě [27].

2.1. DEPOZICE ORGANICKÉHO MATERIÁLU

Metody ALD a MLD a jejich kombinace jsou velmi efektivními metodami pro nanášení anorganických, organických i hybridních materiálů, které vynikají svými fyzikálními vlastnostmi. Využití je hlavně v polovodičovém průmyslu, v mikroelektronice a elektroluminiscenčních displejích [2].



Obrázek 2.1: Schéma metody depozice a) atomových a b) molekulárních vrstev [27].

2.1.1.2. Epitaxe organických molekulárních svazků (OMBE)

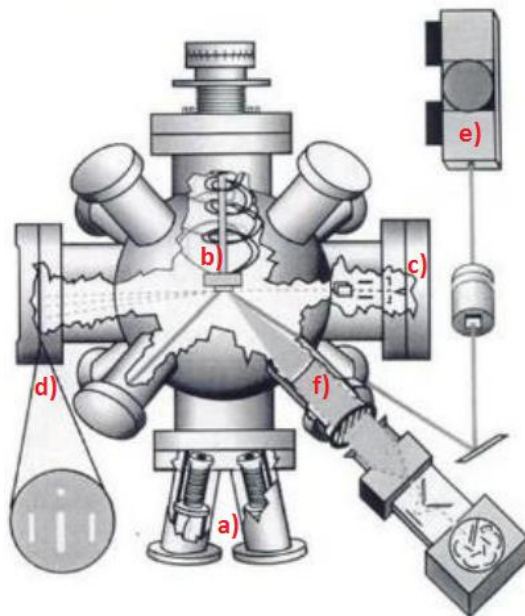
Epitaxe organických molekulárních svazků OMBE (z angl. Organic Molecular Beam Epitaxy) je typ depozice ve vakuu, která se vyvinula z fyzikální depozice (PVD) a z konvenční epitaxe molekulárních svazků (MBE).

U epitaxe molekulárních svazků plyn uniká malým otvorem do vakua. Plyn je přítom natolik zředěný, že se molekuly po průletu otvorem téměř nesrážejí. Tento efúzní tok je typický pro Knudsenovu epitaxi. Proces Knudsenovy epitaxe je vytvářen z tzv. Knudsenovy cely, což je zařízení s vyhřívanou komůrkou a otvorem, ze kterého vylétají svazky molekuly látky. Molekuly dopadají na substrát, kde kondenzují [30]. Epitaxe molekulárních svazků je typická pomalou napařovací rychlostí a dlouhou střední dráhou molekul, což zabezpečuje čistotu rostené vrstvy, která se váže na krystalickou strukturu substrátu [12].

Metoda OMBE je vhodná pro velké organické molekuly, které jsou kompatibilní s vakuovým prostředím. Kombinací technik PVD a MBE je docíleno získání uspořádaných tenkých vrstev na monokrystalech kovů, polovodičů a izolátorů, protože je metoda OMBE hojně užívaná. Její nevýhodou je vysoká cena a náročné experimentální uspořádání. Nesebná je také depozice na velké plochy. V malých měřících zaznamenaly úspěch ve výrobě zejména organické světelné diody (OLED) [20] a nebo organické tranzistory řízené elektrickým polem (OFET) [32].

Vakuová aparatura pro OMBE měření je na obr. 2.2. Typicky je monokrystal substrátu ve středu vakuové komory. Pod ním se nachází Knudsenovy cely, které jsou namířené na substrát. Termální sublimací organických materiálů dochází k formování molekulových paprsků až se čtyřmi typy molekul, které je možné nanášet v určitém pořadí nebo naráz. K aparatuře se často pojí i metoda difrakce rychlých elektronů na odraz (RHEED), která umožňuje in-situ sledovat epitaxní růst a pořadí jednotlivých vrstev při depozici. Jedná se o velmi povrchově citlivou metodu [29, 21]. Dále je vhodné mít k dispozici rastrovací tunelovou mikroskopii (STM), která poskytuje in-situ informaci o struktuře povrchu nadeponované organické vrstvy [42]. K ověření chemického složení během formování vrstvy se používá rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS) [9, 7]. Pro měření optických

vlastností vrstev se k vakuové komoře k OMBE připojuje absorpční [23], reflexní [39] nebo luminiscenční spektroskopie [25].



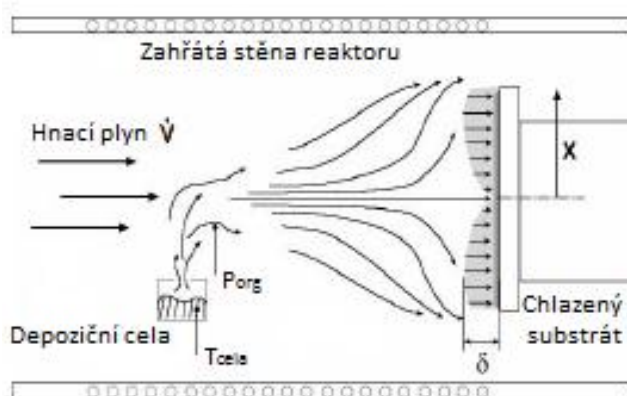
Obrázek 2.2: Vakuová aparatura pro OMBE měření s komponentami pro RHEED (a) Knudsenovy cely, b) držák vzorku, c) elektronové dělo a d) fosforové stínítko) a pro optickou spektroskopii (e) argonový laser a f) kolektor s monochromátorem a s fotonásobičem nebo CCD kamerou) [37].

2.1.1.3. Depozice organických látek z plynné fáze (OVPD)

Princip metody depozice organických látek v plynné fázi OVPD (z angl. Organic Vapor Phase Deposition) spočívá v odpařování nebo sublimaci organických látek z kapaliny nebo pevné látky. Teplota pro vypařování se pro skoro všechny organické materiály pohybuje pod 400 °C. Organické látky v plynném skupenství se smíchají se zředěným inertním plynem (obvykle dusíkem). Výsledná směs plynů je pak ve formě proudu hnána směrem ke substrátu. Směs plynů je transportována mezi zahřátými stěnami reaktoru a dopadá na chlazený vzorek, kde dochází ke kondenzaci a desublimaci (viz obrázek 2.3). Zdroj vypařování (sublimace) může být s výhodou separován od reaktoru uzávěrou, čímž je oddělen proces transportu a vypařování (sublimace). Separací obou procesů se sníží spotřeba materiálu, protože nedojde ke ztrátám, a dosáhne se kontrolovaného růstu. Rovnoměrnost růstu vrstev s dopováním je zajištěna nízkým tlakem, čímž se zvyšuje difúze a také rychlost přenosu hmoty mezi složkami proudu plynu a substrátem.

Metoda OVPD umožňuje rychlou a rovnoměrnou depozici organických částic a je vhodná pro velkoplošné substráty [24].

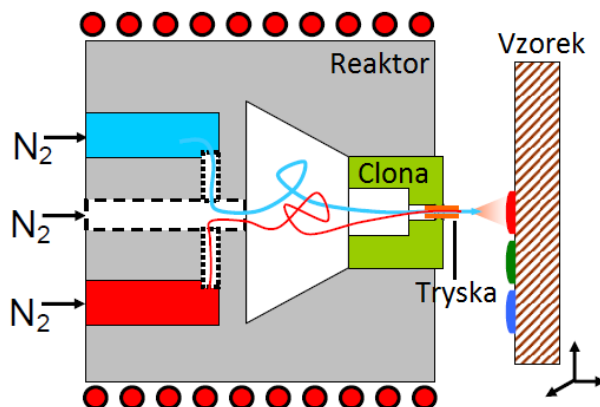
2.1. DEPOZICE ORGANICKÉHO MATERIÁLU



Obrázek 2.3: Metoda depozice organických látek z plynné fáze [24].

2.1.1.4. Organické tryskání (OVJP)

Existuje metoda, která vychází z metody depozice organických látek v plynné fázi (viz 2.1.1.3), nazvaná Organické tryskání OVJP (z angl. Organic Vapor Jet Printing). Od OVPD se liší pouze zakomponováním clon se stínícími maskami, což jsou zařízení, které skrze otvory propouští v určitém směru proud plynu a fokusuje jej [41]. Clony v metodě OVJP propouští jednotlivé organické systémy skrze malý otvor na vzorek nacházející se těsně za tryskou. Jsou ke vzorku hnány pomocí inertního plynu, tak jako u metody OVPD. Schematický obrázek metody OVJP je 2.4.



Obrázek 2.4: Organické tryskání [24].

Tato metoda depozice je vhodná pro malé organické molekuly a poskytuje rychlou a rovnoměrnou depozici tenkých vrstev, tak jako metoda depozice organických látek v plynné fázi OVPD. Výhodou OVJP je navíc i možnost depozice organického systému až v „nanorozměrech“ pomocí otvoru s mikropóry. Když se však vezmou v úvahu limity spojené s parametry přístroje a použitého plynu lze dosáhnout rozměrů nejlépe okolo 500 nm [24].

2.1.2. Vstřikování

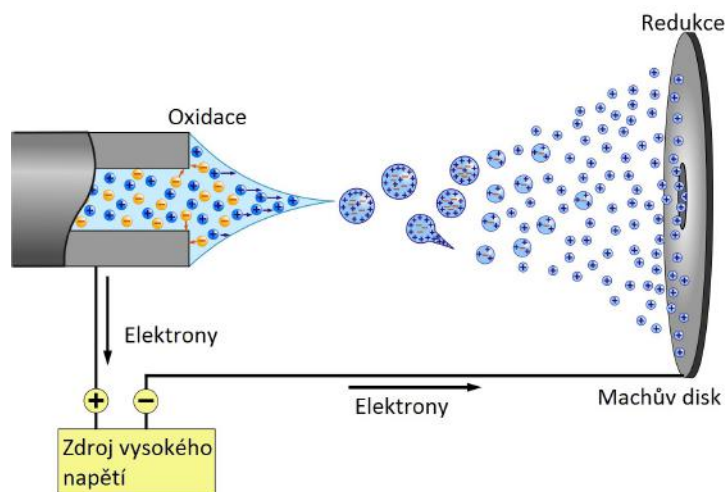
Metoda vstřikování materiálu na vzorek je vhodným kandidátem pro depozici makromolekul, které nevydrží vysokou teplotu potřebnou u metody termální sublimace. Vstřikování je prováděno z kapalného roztoku s požadovanými molekulami a ve formě kapek dopadá na vzorek. Díky vstřikování jsme schopni deponovat mnohem širší škálu molekul. V této práci uvádím dva příklady této metody, jimiž jsou depozice ioniového svazku elektrosprejem (ES-IBD) 2.1.2.2, která vychází z ionizace elektrosprejem (ESI) 2.1.2.1, a vstřikování atomárních vrstev (ALI) 2.1.2.3.

2.1.2.1. Ionizace elektrosprejem (ESI)

Ionizace elektrosprejem ESI (z angl. Electrospray Ionization) je metoda používající vstřikování kapalného roztoku s molekulami. Ten je veden kovovou kapilárou, na kterou je aplikováno vysoké napětí (3–5) kV. Na konci kapiláry se vytváří Taylorův kužel, který je tvořen kapkami z roztoku a dochází k rozprašování (viz obr. 2.5). Postupně se z kapek vypařuje rozpouštědlo, čímž dochází ke zvýšení hustoty povrchového náboje kapek. Tento děj se dá podpořit zmlžujícím plynem [17]. Po překročení Rayleighova limitu (rovnováha mezi repulsní silou mezi náboji a povrchovým nábojem kapičky) dojde k Coulombové explozi, tj. k rozpadu na ještě menší kapičky s rozdělením původních nábojů. Opakováním tohoto procesu dojde až k uvolnění jednotlivých molekulárních iontů (viz obr. 2.6).

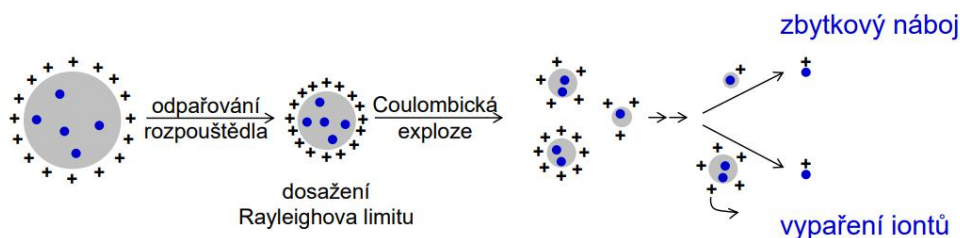
Při vstupu iontů do vakua dochází k velkému ochlazení částic a tvorbě klastrů. Nejlepší způsob předejití této nežádoucí tvorbě klastrů je použít protiproud dusíku, který odstraňuje vodní páry a další neutrální molekuly vyskytujících se při transportu do vakua. Dá se také použít vyhřívání iontového zdroje, který dostatečně zahřeje ionty a zůstanou zahřáté i v oblasti vakua. Existuje i další možnost, jak se zbavit již vytvořených klastrů, například Machův disk umístěný před vstupní otvor do vakua (viz obr. 2.5). Jde však o velmi neefektivní způsob, protože patřičně snižuje transmisi iontů. Je proto lepší se zbavit klastrů preventivně pomocí dvou výše zmíněných metod.

Tato metoda vstřikování je vhodná pro netěkavé makromolekuly i biomolekuly. Je to velmi šetrná metoda, při které se iont dopadem na vzorek nerozbije [16].



Obrázek 2.5: Ionizace elektrosprejem [11].

2.1. DEPOZICE ORGANICKÉHO MATERIÁLU



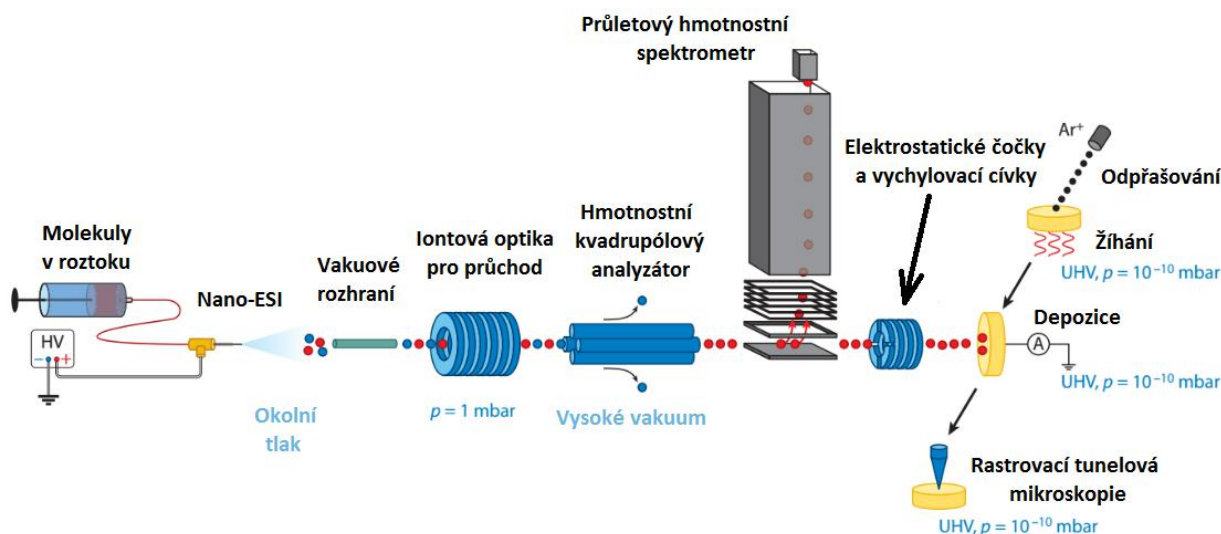
Obrázek 2.6: Odpařování rozpouštědla až na jednotlivé ionty [17].

2.1.2.2. Depozice iontového svazku elektrosprejem (ES – IBD)

Metoda depozice iontového svazku elektrosprejem ES – IBD (z angl. Electrospray – Ion Beam Deposition) vychází z konvenční ESI metody, ale k přípravě molekulových iontů se navíc používá hmotnostní spektrometr. Zakomponování hmotnostního spektrometru umožňuje pozorovat jednotlivé molekuly v komplexních molekulárních systémech s atomárním rozlišením, co se týče jejich struktur a vlastností. Metodou ES – IBD lze také vyrábět nové, kovalentně vázané molekulové povlaky na površích vzorků [35].

U této metody je specifický typ spreje (nanoelektrosprej), u kterého se nepoužívá zmlžující plyn. Pro prevenci před tvorbou klastrů je třeba použít protiproud dusíku s nižší teplotou. Nanosprej je méně robustní a má vysokou koncentrační citlivost (lze analyzovat pouhé stovky molekul). Dosažení stabilního spreje je uskutečněno speciální kovovou špičkou kapiláry o průměru (5 – 10) μm [17].

Popis dějů u metody ES – IBD je následující: Roztok s molekulami je vstřikován pomocí nanoelektrospreje (Nano-ESI). Z něj vychází iontový svazek, který putuje přes kvadrupólový analyzátor, kde se filtrují jen požadované molekulové ionty. Pak prochází skrze průletový hmotnostní spektrometr (ToF-MS), kde se upraví energie jednotlivých molekulových iontů a pomocí elektrostatických vychylovacích cívek se deponuje na vzorek. Celé schéma ES – IBD je na obr. 2.7 [35].



Obrázek 2.7: Depozice iontového svazku elektrosprejem (ES – IBD) [35].

2.1.2.3. Vstřikování atomárních vrstev (ALI)

Jedná se o novou metodu, která byla v této práci podrobně zkoumána. Oproti ostatním metodám je zde hlavní součástí pulsní ventil, který umožňuje skrze pulsy v řádu několika milisekund nanášet na vzorek kapalným roztokem ve formě kapek s požadovanými molekulami. Roztok je hnán ke vzorku pomocí argonového plynu. Veškerá depozice se uskutečňuje v ultra vysokém vakuu. Výhodou tohoto nanášení je, že umožňuje deponovat nanočástice a makromolekuly, které jsou velké a křehké. Podrobný experimentální popis tohoto přístroje je v sekci 2.3.1.

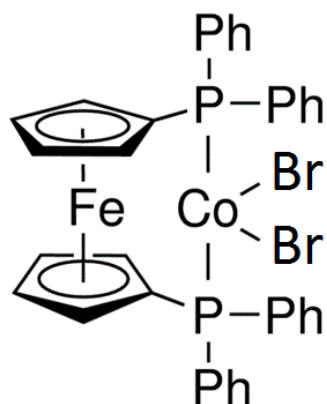
2.2. Použité molekuly a rozpouštědla

V této kapitole uvádím molekuly, které byly použity v této práci. Jedná se o organické molekuly DM15N, DM18N a $\text{Cu}(\text{dbm})_2$. Tyto molekuly mi dal k dispozici Ing. Jakub Hrubý. Zabýval se jimi ve své diplomové práci, kterou používám jako zdroj informací pro tuto kapitolu [18].

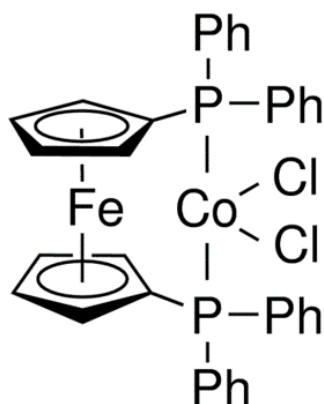
První z nich je [1,1'-Bis(difenylfosfino)ferrocen]dibromokobaltnatý - $[\text{CoBr}_2(\text{dppf})]$ - DM15N se sumárním vzorcem $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{CoFeP}_2$, což je kobaltový ferrocen s dvěma bromidy s vazbou ke kobaltu. Je to polem indukovaný jedno-molekulový magnet. Je dobře rozpustný v dichlormethanu (DCM) a chloroformu (CL).

Druhá z molekul je [1,1'-Bis(difenylfosfino)ferrocen]dichlorokobaltnatý - $[\text{CoCl}_2(\text{dppf})]$ - DM18N se sumárním vzorcem $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{CoFeP}_2$, což je kobaltový ferrocen s dvěma chloridy s vazbou ke kobaltu. Je to také polem indukovaný jedno-molekulový magnet a je dobře rozpustný v dichlormethanu (DCM) a chloroformu (CL), tak jako DM15N.

Poslední molekulou je bis(dibenzoylmethan)měďnatý - $\text{Cu}(\text{dbm})_2$ se sumárním vzorcem $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{CuO}_4$, což je komplex přechodného kovu s mědí jakožto centrálním atomem obklopeným dvěma dibenzoylmethanovými ligandy. $\text{Cu}(\text{dbm})_2$ je rozpustné například v dimethylformamidu (DMF).

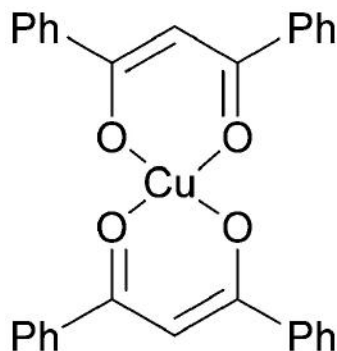


Obrázek 2.8: Molekula DM15N [47].



Obrázek 2.9: Molekula DM18N [47].

2.3. POUŽITÉ PŘÍSTROJE



Obrázek 2.10: Molekula $\text{Cu}(\text{dbm})_2$ [8].

Roztoky (i samotná rozpouštědla) byly v této práci vstříkovány na křemíkový vzorek s 50 nm vrstvou polykrystalického zlata s 3 nm mezivrstvou tantalu. Rozměry těchto vzorků byly (10×10) mm. Také bylo použito pár pouze křemíkových vzorků od firmy Siltronix s negativním dopováním fosforem (n-P) o tloušťce $(350-400)$ μm a orientaci povrchové krystalické mřížky má $(1\ 1\ 1) \pm 0.05^\circ$.

2.2.1. Ochranné pomůcky

Samotná příprava roztoků byla prováděna v prostorách pro to určených, tj. v digestořích s odvětráváním. Mezi ochranné pomůcky při přípravě patří ochranný oděv, nitridové rukavice a ochranné brýle. Je nutné dbát také zvýšené opatrnosti při vkládání roztoku do přístroje ALI (více v sekci 2.3.1 a v podkapitole 3.1) a při čištění po experimentu (detailně v podkapitole 3.2). Při čištění je doporučeno navíc použít roušku, protože je člověk při tomto procesu déle vystaven výparům z rozpouštědel, a dvoje rukavice, aby se předešlo poškození kůže při polížení.

Použitá rozpouštědla (CL, DCM, DMF) jsou pro lidský organismus nebezpečná, mohou způsobit dýchací problémy, závratě, popálit kůži (DMF i přes tenké rukavice). Je proto třeba pracovat s těmito rozpouštědly obezřetně a s respektem [44].

2.3. Použité přístroje

Molekuly na vzorky byly deponovány pomocí vstříkovaní atomárních vrstev ALI (2.3.1), chemická analýza a určování fragmentace byla uskutečněna pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie XPS (2.3.2) a povrch vzorku po depozici byl zkoumán rastrovacím elektronovým mikroskopem SEM (2.3.3).

2.3.1. Vstříkovaní atomárních vrstev (ALI)

Vstříkovaní atomárních vrstev ALI (z angl. Atomic Layer Injection) je nová metoda pro nanášení organických makromolekul a nanočástic.

Skládá se z několika částí:

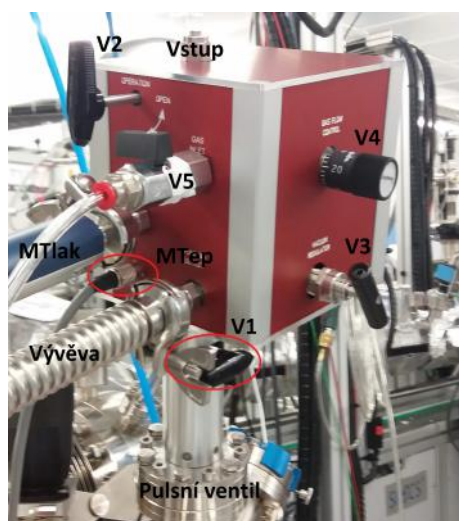
a) krabička ALI (*ALI head*)

Jedná se o hlavní součást celého přístroje (viz obr. 2.11). Vkládá se do něj roztok pomocí injekční stříkačky s dlouhou jehlou a chystá se v něm hnací plyn, který žene

2. TEORETICKÁ ČÁST

roztok do UHV komory přes pulsní ventil v milisekundových pulsech (viz obr. 2.12). Pulsní ventil je solenoidový ventil, jehož píst se pohybuje do pozic otevřeno/zavřeno. Pohyb je vytvořen proudem tekoucím cívkou, který budí magnetickou sílu a působí proti pružině. Když cívkou protéká proud, píst je vytlačen nahoru, čímž otevírá teflonovou zátku na konci ventilu a kapalina může procházet skrz otvor do vakuové komory.

Krabička ALI je složena z několika ventilů označených písmenem „V“ a číslem. Ventil V1 izoluje komoru s připraveným roztokem od komory, kde se napouští argonový plyn. Ventil V2 otevírá vstup pro injekční stříkačku s roztokem. Ventil V3 zpřístupňuje vývěvu pro vyčerpání zbytkového plynu argonu z krabičky ALI. Ventil V4 reguluje přívod argonu a V5 otevírá přívod argonu. Ke krabičce je navíc připojena i měrka tlaku (s označením v obrázku 2.11 **MTlak**) a teploty na pulsním ventilu (s označením v obrázku 2.11 **MTep**) [1].



Obrázek 2.11: Krabička ALI.



Obrázek 2.12: Pulsní ventil.

b) řídicí jednotka

Řídicí jednotka (obr. 2.13) propojuje krabičku ALI s počítačem, kde je nainstalován software ALI. Jsou k ní vedeny měrky tlaku v krabičce ALI (MTlak) a tlaku v komoře se vzorkem, kde se nachází vysoké vakuuum (10^{-8} mbar), a měrka teploty na pulsním ventilu (MTep).

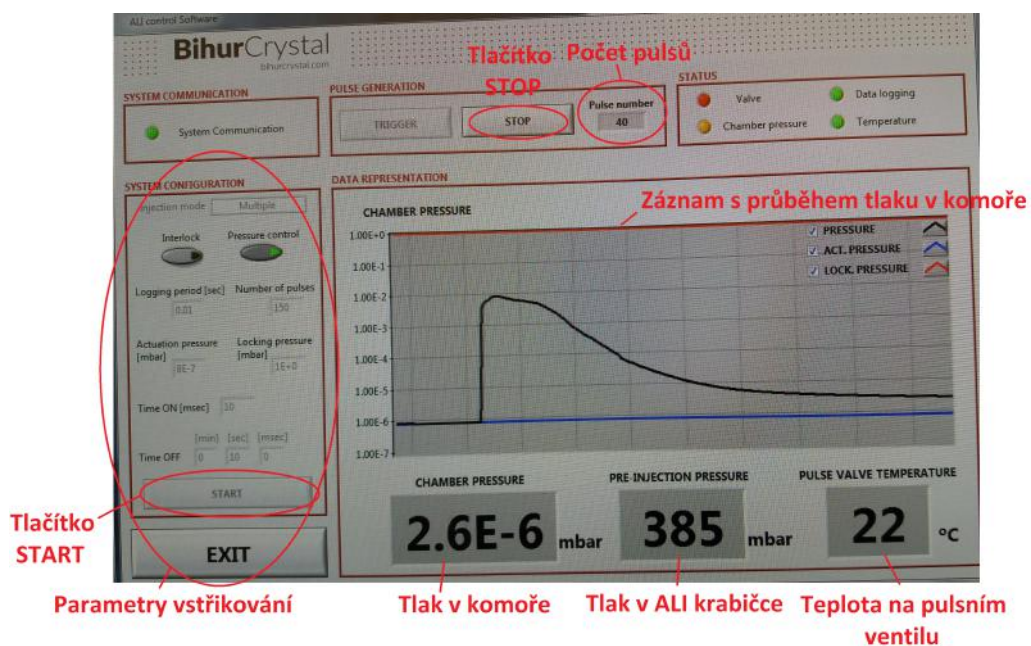


Obrázek 2.13: Řídicí jednotka ALI.

2.3. POUŽITÉ PŘÍSTROJE

c) ALI software

Veškerá depozice se po přípravě roztoku a plynu provádí pomocí ALI softwaru. Zobrazuje závislost změny tlaku ve vakuové komoře za čas se vzorkovací frekvencí 100 Hz. Pík v grafu odpovídá jednomu pulsů. V nastavení lze volit mezi manuálním a automatickým vstřikováním. Manuální pulsy se uskutečňují stisknutím tlačítka „Trigger“, automatické vstřikování samostatně provede zadaný počet pulsů pro experiment. Dále se dají nastavit meze; dolní (*Actuation pressure*), jejíž dosažení povoluje provést puls, a horní (*Locking pressure*), po jejím dosažení dojde k uzavření pulsního ventilu. Hodnoty maxima pulsu se mění a pohybují se kolem řádu ($10^{-4} - 10^{-0}$) mbar. Maxima pulsu závisí na použitém roztoku, době otevření pulsního ventilu a tlaku hnacího plynu. Parametr *ON* nastavuje dobu otevření pulsního ventilu v milisekundách (1–9999) ms a parametr *OFF* určuje dobu mezi jednotlivými pulsy. Tato doba se začíná odpočítávat hned po vykonání pulsu, software nečeká až se dosáhne dolní meze. Tlačítko *START* zahajuje vstřikování a tlačítko *STOP* zastavuje experiment. V softwarovém okně se nachází také aktuální hodnota tlaku ve vakuové komoře (*Chamber pressure*), hodnota tlaku argonového plynu v krabici ALI (*Pre-injection pressure*) a teplota na přírubě, kde je pulsní ventil (*Pulse valve temperature*) [1].



Obrázek 2.14: Software přístroje ALI.

2.3.2. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie XPS (z angl. X-ray Photoelectron Spectroscopy). Metodou XPS se získávají informace o složení a chemických vazbách materiálu. Principem funkce této metody je vnitřní fotoelektrický jev, kde dopadající rentgenové záření dodává elektronům z vnitřních hladin atomu energii [9]. Tyto elektrony poté unikají ze vzorku do analyzátoru, kde podle velikosti rychlostí jednotlivých elektronů se zaznamenává spektrum energií vyjádřené píky. Poloha píky určuje, jaký prvek je ve vzorku zastoupen. Velikost píky určuje množství prvku ve studovaném vzorku. Vnitřní fotoelektrický jev je popsán vztahem:

$$h\nu = E_K + E_B + \Phi, \quad (2.1)$$

kde $h\nu$ je energie dopadajícího záření, E_K je kinetická energie emitovaného elektronu, E_B je vazebná energie elektronu v atomu, Φ je výstupní práce spektrometru. Je to rozdíl energií Fermiho hladiny spektrometru od hladiny vakua [22].

V této práci byla použita metoda XPS k určení chemických vazeb jednotlivých molekul, aby se vyloučila nebo potvrdila fragmentace molekul. Byla provedena měření in-situ i ex-situ XPS na několika zlatých a křemíkových vzorcích. Měřila se spektra C 1s a O 1s u všech vzorků a pro DM15N (DM18N) navíc i Br 2p (Cl 2p) a P 2p. Pro molekulu Cu(dbm)₂ se k tomu měřilo spektrum Cu 2p. Fotoelektronová spektra molekul nadeponovaná na vzorcích byla porovnávána se sobě odpovídajícími fotoelektronovými spektry molekul v prášku. Měření bylo prováděno na přístroji AXIS Supra od firmy Kratos Analytical [4].

2.3.3. Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Rastrovací elektronová mikroskopie SEM (z angl. Scanning Electron Microscopy) byla použita pro pozorování útvarů na povrchu vzorků. K zobrazování se u elektronového mikroskopu používají elektrony, které mají kratší vlnovou délku než světelné záření. Vlnová délka světla λ_f se určí ze vztahu

$$\lambda_f = \frac{hc}{E}, \quad (2.2)$$

kde h je Planckova konstanta ($h = 4,135 \times 10^{-15}$ eV.s), c je rychlost světla $c = 2,99 \times 10^8$ m.s⁻¹ a E je energie světla. Pro elektron se musí uvažovat relativistická korekce a vztah pro výpočet vlnové délky elektronu λ_e je ve tvaru

$$\lambda_e = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU(1 + \frac{eU}{2m_0c^2})}}, \quad (2.3)$$

kde h je Planckova konstanta, m_0 je klidová hmotnost elektronu ($m_0 = 9,11 \times 10^{-31}$ kg), eU je kinetická energie elektronu a c je rychlost světla.

Zdrojem elektronů bývá nejčastěji Schottkyho katoda; jedná se o wolframové vlákno se zásobníkem ZrO, který stéká po vlákně a snižuje její výstupní práci. Extrakčním napětím na mřížce před vláknem dochází k vytahování elektronů z vlákna. Roli čoček u elektronového mikroskopu zaujímají magnetické cívkky, které fokusují prolétající elektrony [40].

Elektronovým mikroskopem byl zkoumán povrch vzorku po vstříkávání roztoků s molekulami DM15N (viz 3.3.3.1), DM18N (viz 3.3.5.1) a Cu(dbm)₂ (viz 3.3.7.1) i samotných

2.3. POUŽITÉ PŘÍSTROJE

rozpouštědel CL a DMF (viz 3.3.2.3). Měření bylo provedeno na přístrojích Verrios od firmy ThermoFisher Scientific a LYRA3 od firmy TESCAN [13].

3. Experimentální část

3.1. Proces měření

Tato kapitola v jednotlivých po sobě jdoucích chronologických bodech popisuje experimentální postup, který je zpracován pomocí [1] a je doplněn o informace ohledně konkrétního ALI, které byly získány užíváním přístroje.

a) Příprava roztoku

K přípravě roztoku o požadované molární koncentraci c_1 v určitém objemu čistého rozpouštědla V_1 je zapotřebí navážit přesnou hmotnost molekulového prášku m_1 . Tuto hmotnost si lze dopočítat ze vztahu

$$m_1 = c_1 \cdot V_1 \cdot M_{\text{rozpouštědlo}}, \quad (3.1)$$

kde $M_{\text{rozpouštědlo}}$ je molární hmotnost použitého rozpouštědla. Tato hmotnost prášku se naváží na analytické váze a pak se smíchá s rozpouštědlem, které je nachystáno v uzavíratelné nádobce. Lepší a rychlejší rozpouštění prášku v roztoku je dosaženo protřepáním nádobky. Hodnoty molárních hmotností a sumární vzorce rozpouštědel a molekul použitých v této práci jsou uvedeny v tabulce 3.2.

Tabulka 3.1: Tabulka molárních hmotností použitých molekul a roztoků.

| Molekuly | Sumární vzorec | Molární hmotnost [g/mol] |
|------------------|---------------------------|--------------------------|
| DM15N | $C_{34}H_{28}Br_2CoFeP_2$ | 773.1 |
| DM18N | $C_{34}H_{28}Cl_2CoFeP_2$ | 684.2 |
| $Cu(dbm)_2$ | $C_{30}H_{22}CuO_4$ | 510.0 |
| Rozpouštědla | Sumární vzorec | Molární hmotnost [g/mol] |
| Chloroform | $CHCl_3$ | 119.4 |
| Dichlormethan | CH_2Cl_2 | 84.9 |
| Dimethylformamid | C_3H_7NO | 73.1 |

Jednodušším způsobem přípravy roztoku o požadované koncentraci je ředění, kde se dolévá čisté rozpouštědlo do roztoku o objemu V_1 a vyšší koncentraci c_1 . Známe-li objem roztoku V_1 , pak lze z rovnice

$$V_2 = \frac{V_1 c_1}{c_2} \quad (3.2)$$

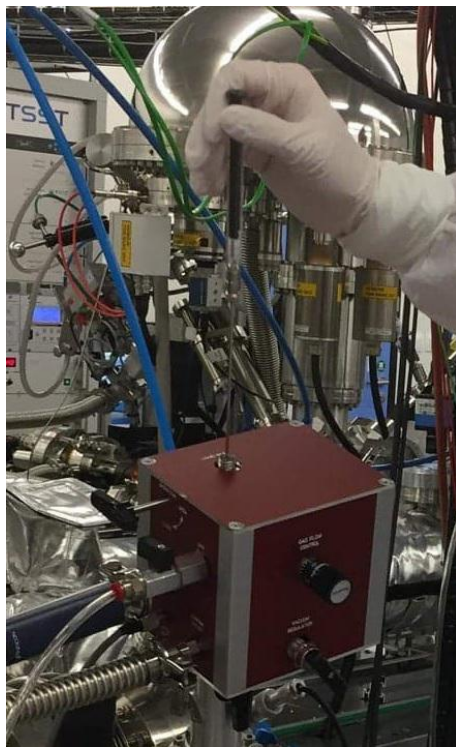
dopočítat potřebný objem roztoku V_2 o nižší koncentraci roztoku c_2 . Objem čistého rozpouštědla, který je nutný k získání požadované koncentrace c_2 , je dán rozdílem $V_2 - V_1$.

b) Vložení roztoku do krabičky ALI

Pomocí injekční stříkačky se nabere roztok (viz obrázek 3.1). Pak se otevřou ventily V_1 a V_2 , vloží se jehla do nádobky a pomalu se vytlačí roztok. Pak se rychle jehla z krabičky vytáhne, aby nedošlo ke zbytečné kontaminaci z ovzduší. Maximální objem

3.1. PROCES MĚŘENÍ

nádobky v ALI krabičce je 0.3 ml. Může se stát, že se určitá malá část rozpouštědla dostane mimo nádobku do prostor krabičky. Tato situace je vcelku problematická, když se jedná o roztok s molekulami. Molekuly zanesou vnitřek krabičky, čímž se nesplní požadavek na čistotu roztoku. Problém se dá identifikovat rostoucím tlakem v krabičce ALI (pre-injection pressure), kde se roztok odpařuje.



Obrázek 3.1: Vkládání roztoku do krabičky ALI pomocí injekční stříkačky s jehlou.

c) Natlakování

Po vložení roztoku se otevře ventil V3, který propojuje krabičku ALI s vývěvou, k vyčerpání plynu z krabičky ALI. Pak se ventil V3 zavře, otevře se ventil V5, který pouští argonový plyn, a ventilem V4 se reguluje přívod argonového plynu. Podle rovnice

$$P_{pre-charge} = \frac{P_{final} - P_{gas} \cdot \alpha}{(1 - \alpha)} \quad (3.3)$$

se určí hodnota tlaku, při které se má uzavřít ventil V5 ($P_{pre-injection}$). Veličina P_{final} udává požadovanou (finální) hodnotu tlaku, $\alpha = 0.1$ a veličina P_{gas} je tlak hnacího (argonového) plynu, kde v našich experimentech je tato hodnota určena jako $P_{gas} = 2550$ mbar.

d) Vstříkávání

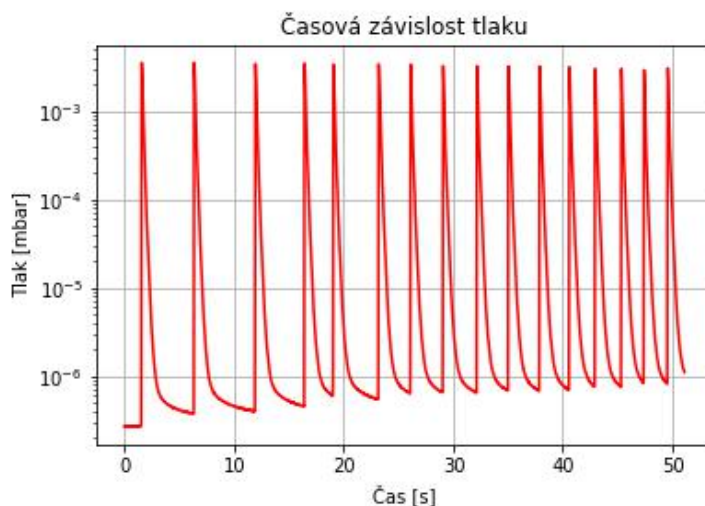
S připraveným roztokem a hnacím plynem stačí nyní pouze otevřít ventil V1, čímž se argonový plyn s roztokem dostanou do kontaktu. Pak se V1 uzavře a přístroj je připraven k depozici. Ve vakuové komoře, kde je vzorek, se nastaví pozice vzorku

tak, aby byl vzorek přímo pod pulsním ventilem a byl rovnoběžně s přírubou. V softwaru ALI 2.14 se nastaví požadované parametry a zmáčkne se tlačítko *START*. Po skončení depozice software přestane zapisovat data a vytvoří dokument ve formátu .txt se všemi experimentálními údaji.

3.2. Čištění

Čištění patří k jednomu z nejdůležitějších kroků experimentu. Čištění je třeba provádět po skončení nanášení a při použití odlišného roztoku od předchozího, aby nedošlo k nechtěnému promíchání dvou rozdílných typů molekul nebo koncentrací. Podle uvedené situace se provádí ex-situ nebo in-situ čištění.

In-situ čištění se dá zjednodušeně popsat jako proplachování nádoby v ALI krabici čistým rozpouštědlem v několika cyklech. Toto čištění se uskutečňuje po skončení experimentu (je-li dostačující pouze tento typ čištění) a při vkládání stejného roztoku s jinou koncentrací použité v předešlé depozici. Prvním krokem čištění je vytáhnutí zbytku roztoku po depozici z nádoby. Pak se do nádoby vloží pouze čisté rozpouštědlo, v kterém je používaná molekula dobře rozpustná. Rozpouštědlo v nádobce rozpouští zbytek molekul nacházející se v nádobce a pak se roztok znovu extrahuje. Tento postup se opakuje podle potřeby, minimálně však 10 krát. Po této proceduře se provede 10 pulsů do komory se zadaným parametrem tlaku argonového plynu v komoře 1000 mbar a dobou otevření pulsního ventilu (*ON* parametr) 10 ms. Z tvaru píků se pak určí, zda je ALI krabice čistá. Čisté píky mají tvar úzkého ostnu a výška hrotu nepřesahuje mez $3 \cdot 10^{-3}$ mbar (viz obrázek 3.2).



Obrázek 3.2: Graf s píky tlaku po čištění.

Druhým typem čištění je ex-situ čištění. Toto čištění spočívá v odmontování celé ALI krabičky a čištěním na vzduchu. Prvním krokem je extrakce zbytku roztoku z nádoby v krabici. Pak se provede in-situ čištění s alespoň 20 pulsy. Poté se zavzdušní komora a krabička ALI se odmontuje. Příruba s pulsním ventilem (3.2) se ponoří do čistého rozpouštědla v kádince a chvíli se máčí (viz obrázek 3.3). Pak se příruba ofoukne dusíkem a přimontuje se zpět na komoru (s novým měděným těsněním), která se následně dá vyčerpat. Posledním krokem je provedení opětovného in-situ čištění, který zdůkladní proces čištění

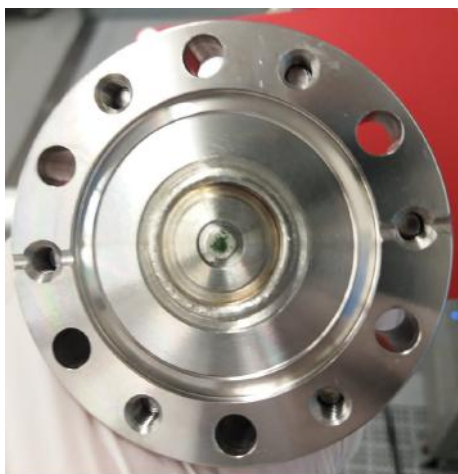
3.2. ČIŠTĚNÍ

a v softwaru zobrazí pulsy ve tvaru čistých píků, čímž se zkontroluje úspěšnost čištění. Doporučuje se také komoru vypéct k dosažení vyššího vakua po skončení čištění [1].

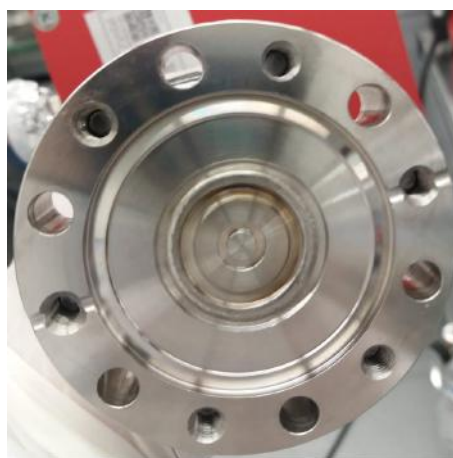


Obrázek 3.3: Ex-situ čištění příruby s pulsním ventilem.

Pulsní ventil před a po vyčištění je na obrázku 3.4.



a)



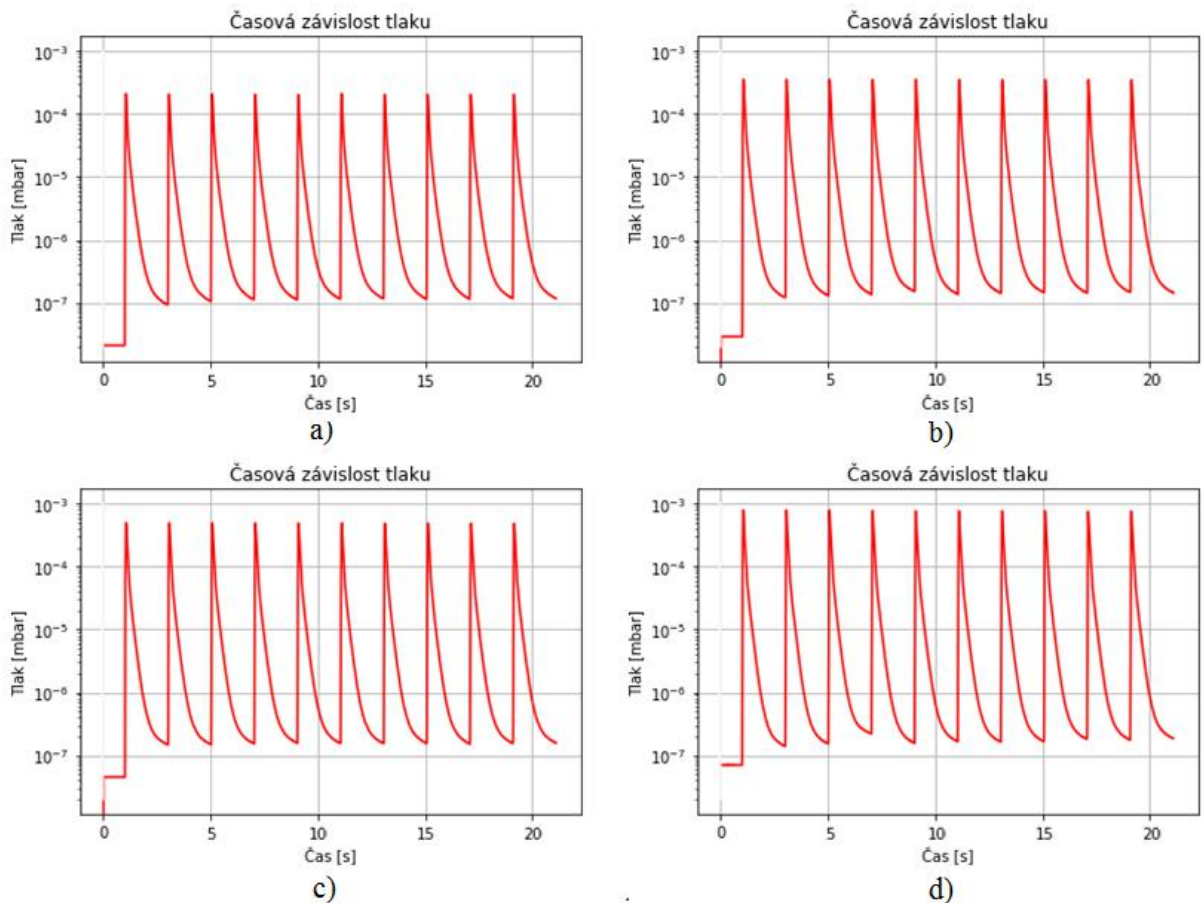
b)

Obrázek 3.4: Pulsní ventil a) před a b) po ex-situ čištění.

3.3. Výsledky

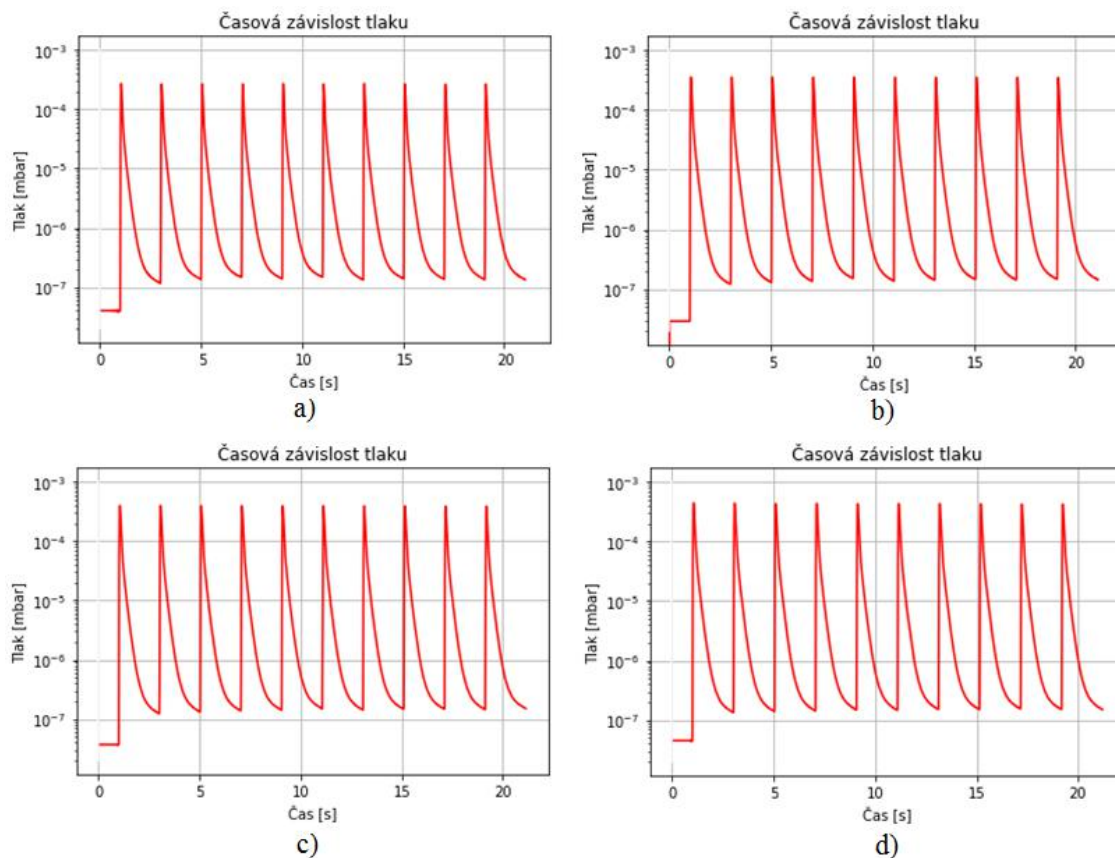
3.3.1. Vstřikování argonového plynu

V první fázi bylo třeba porozumět grafu vystupujícímu ze softwaru ALI, kde se zaznamenává tlak. Při vstřikování se v grafu objevují píky o různých výškách a šířkách. Bylo proto výhodné pochopit, jaké píky by se měly objevovat pro určitý roztok a hnací plyn. Tlak argonového plynu byl zvolen na hodnotu $P_{\text{gas}} = 2550$ mbar. Píky tlaku při měnících parametrech tlaku v ALI krabici a době otevření pulsního ventilu (*ON* parametr) jsou zobrazeny na obrázku 3.5 a 3.6.



Obrázek 3.5: Grafy s píky tlaku pro hodnoty tlaku argonu v krabici ALI a) 300 mbar, b) 465 mbar, c) 615 mbar a d) 840 mbar s neměnnou dobou otevření pulsního ventilu 10 ms.

3.3. VÝSLEDKY

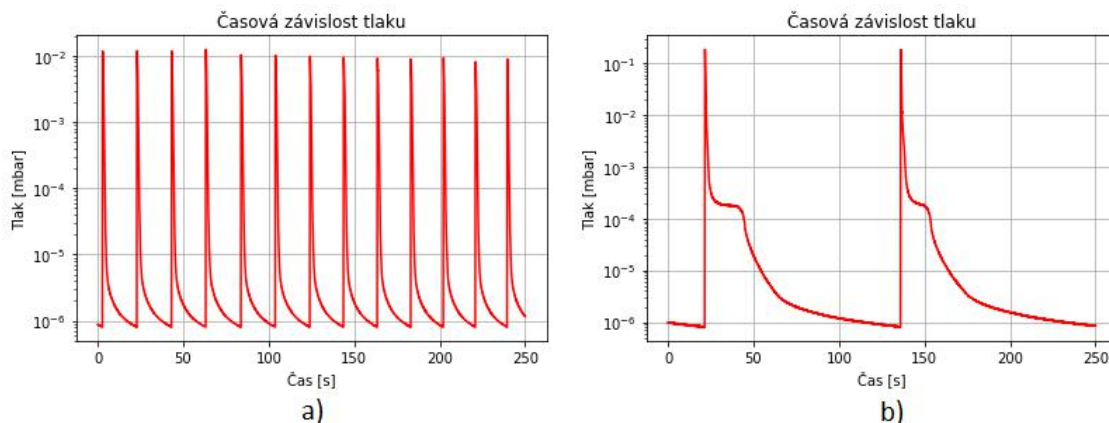


Obrázek 3.6: Grafy s píky tlaku pro doby otevření pulsního ventilu a) 5 ms, b) 10 ms, c) 15 ms a d) 20 ms s konstantní hodnotou tlaku 465 mbar v ALI krabici.

Jedná se o úzké píky dosahující hodnot tlaku 10^{-4} mbar až 10^{-3} mbar. Výška píku úměrně závisí na hodnotě tlaku v ALI krabici a době otevření pulsního ventilu. Tyto data uživatel může brát jako referenční, kdy se v ALI nenachází žádné rozpouštědlo ani molekula.

3.3.2. Vstřikování rozpouštědla

Dalším z cílů této práce bylo porozumět samotnému přístroji a vyzkoušet, jak jednotlivé parametry deposice závisí na výsledné vrstvě. K tomuto účelu skvěle posloužila deposice samotného rozpouštědla (konkrétně chloroformu a dimethylformamidu), které neznečišťovalo přístroj a nebylo proto nutné čištění (viz 3.2). Chloroform byl použit z důvodu jeho dobrého vypařování, kdežto při použití dimethylformamidu bylo třeba vypékat komoru a pulsní ventil. Měření píků tlaků pro obě rozpouštědla jsou na obrázku 3.7.

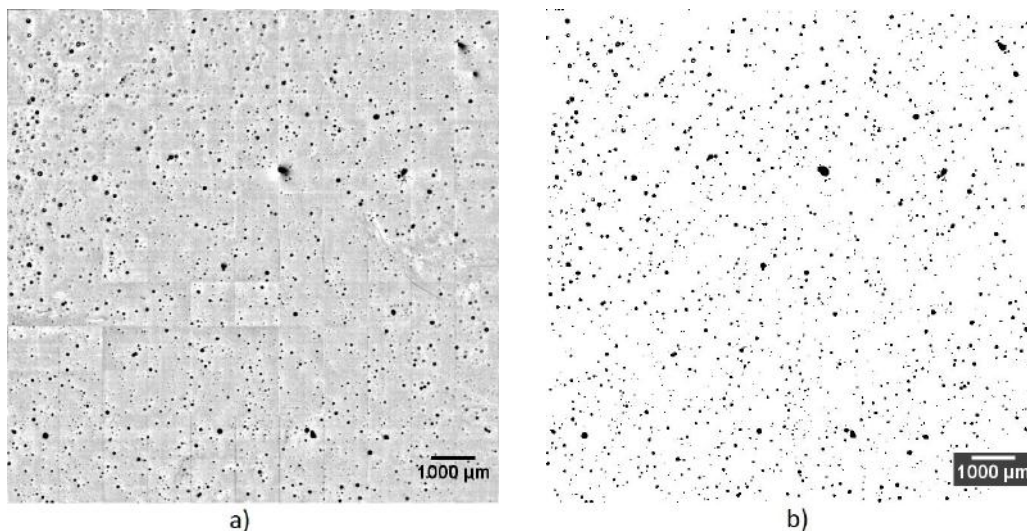


Obrázek 3.7: Grafy s píky tlaku pro a) chloroform (CL) a b) dimetylformamid (DMF).

Rozpuštědla zůstávala na vzorku, proto se dala pozorovat v elektronovém mikroskopu. Ten byl použit k určení závislosti velikosti kapek na použitých parametrech tlaku hnacího plynu (viz 3.3.2.1 a době otevření pulsního ventilu (viz 3.3.2.2).

3.3.2.1. Závislost velikosti kapek na tlaku hnacího plynu

Chloroform byl nadeponován na několik křemíkových vzorků s 50 nm vrstvou polykrystalického zlata a s 3 nm mezivrstvou tantalu s hodnotami tlaku hnacího plynu 300 mbar, 465 mbar, 615 mbar a 840 mbar s neměnnou hodnotou doby otevření pulsního ventilu 10 ms. Množství použitého chloroformu se pohybovalo vždy okolo 0.15 ml. V elektronovém mikroskopu od firmy TESCAN byly pořízeny obrázky z celého vzorku a spojené v jeden velký obrázek (viz obrázek 3.3.2.1). Tento obrázek byl nadále zpracováván v softwaru ImageJ, kde byl obrázek pomocí různých funkcí zbaven pozadí a zbyly pouze nadeponované kapky. Dále byly softwarem ImageJ plochy jednotlivých kapek určeny (viz obrázek 3.3.2.1). Byly navrženy skupiny roztríděné podle velikosti plochy kapek na *malé* (do $1000 \mu\text{m}^2$), *střední* (od $1000 \mu\text{m}^2$ do $4000 \mu\text{m}^2$), *velké* (od $4000 \mu\text{m}^2$ do $13000 \mu\text{m}^2$) a *obří* (od $13000 \mu\text{m}^2$ a větší).



Obrázek 3.8: Obrázek a) s a b) bez pozadí spojený z více obrázků pořízených z elektronového mikroskopu.

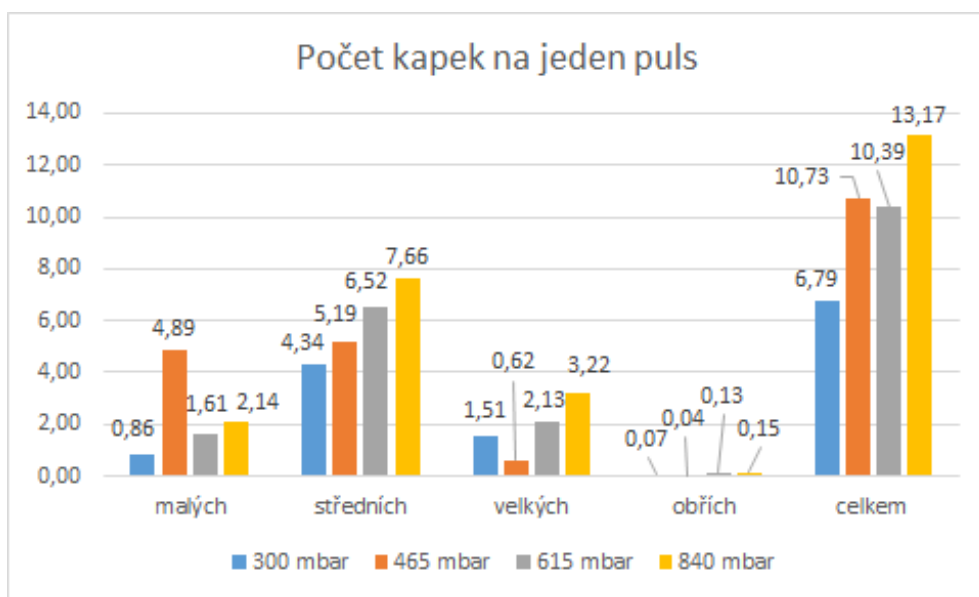
3.3. VÝSLEDKY

Velikost píků při vstřikování se u jednotlivých experimentů (a samotných pulsů) značně lišila. Proto pro kvantifikaci bylo třeba grafy se zaznamenaným průběhem píků rozlišit; zvolit mez, pod kterou by puls neměl jít, aby se dalo mluvit o nanášení roztoku nikoliv o vstřikování „na prázdno“. Mez byla zvolena na hodnotu $3 \cdot 10^{-3}$ mbar, což je hodnota vyšší než je velikost píků při vstřikování pouze argonového plynu (viz obrázek 3.5).

Dále se spočítal skutečný počet vyhovujících píků v grafu překračující zvolenou mez. Počet kapek spočtených softwarem ImageJ byl pak vydělen počtem vykonaných pulsů a hodnoty byly vloženy do tabulky 3.2.

Tabulka 3.2: Závislost počtu kapek chloroformu na změně tlaku hnacího plynu.

| Tlak hnacího plynu | Počet kapek na jeden puls | | | | |
|--------------------|---------------------------|-----------|---------|--------|--------|
| | Malých | Středních | Velkých | Obřích | Celkem |
| 300 mbar | 0.8 | 4.2 | 1.5 | 0.07 | 6.8 |
| 465 mbar | 4.9 | 5.2 | 0.6 | 0.03 | 10.7 |
| 615 mbar | 1.6 | 6.5 | 2.1 | 0.13 | 10.4 |
| 840 mbar | 2.1 | 7.7 | 3.2 | 0.15 | 13.2 |



Obrázek 3.9: Histogram s počty kapek chloroformu v závislosti na změně tlaku hnacího plynu.

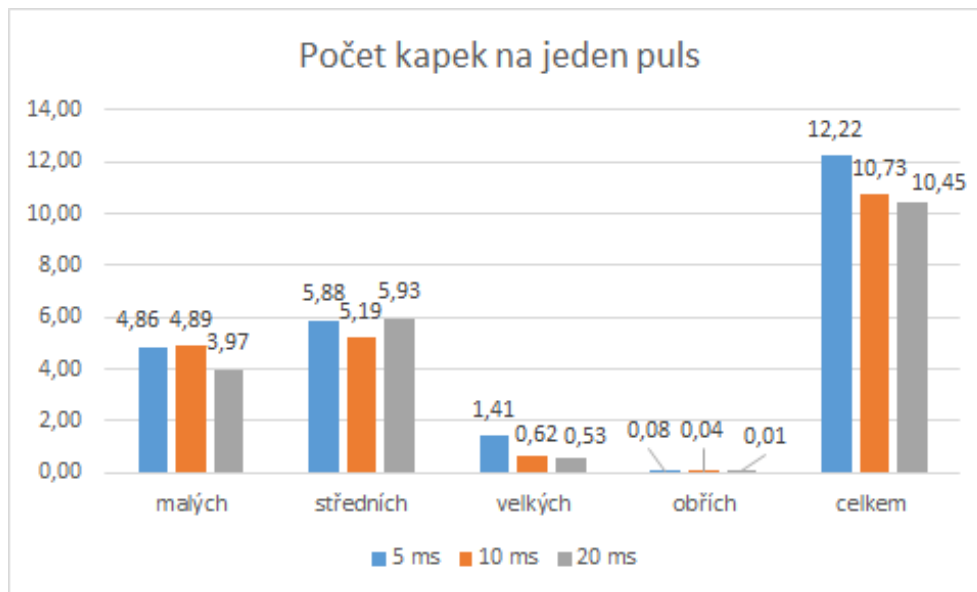
Z tabulky 3.2 a histogramu 3.9 lze vypočítat rostoucí závislost celkového počtu kapek i jejich velikostí na zvyšujícím se tlaku hnacího argonového plynu, což bylo zřejmé pohledem na vzorek při nanášení. Hodnoty počtu kapek při tlaku 465 mbar trochu vybočují, ale trend růstu množství kapek při zvyšujícím se tlaku hnacího plynu je zřejmý. Je třeba však zohlednit i nejistotu v měření, která byla tvořena proměnlivým chováním přístroje při depozici a samotným vstřikováním kapek, které náhodně pokrývají povrch vzorku.

3.3.2.2. Závislost velikosti kapek na době otevření pulsního ventilu

V této části byla zkoumána závislost na době otevření pulsního ventilu (ON parametru). Postup byl totožný jako u předchozí závislosti na tlaku hnacího plynu (viz 3.3.2.1). Měněné hodnoty byly 5 ms, 10 ms a 20 ms s hodnotou tlaku hnacího plynu 465 mbar. Postup měření a zpracování výsledků je totožné s předchozí sekci 3.3.2.1. Výsledné hodnoty počtu kapek na jeden puls jsou v tabulce 3.3.

Tabulka 3.3: Závislost počtu kapek chloroformu na změně doby otevření pulsního ventilu.

| Doba otevření pulsního ventilu | Počet kapek na jeden puls | | | | |
|--------------------------------|---------------------------|-----------|---------|--------|--------|
| | Malých | Středních | Velkých | Obřích | Celkem |
| 5 ms | 4.9 | 5.9 | 1.4 | 0.08 | 12.2 |
| 10 ms | 4.9 | 5.2 | 0.6 | 0.03 | 10.7 |
| 20 ms | 4.0 | 5.9 | 0.5 | 0.01 | 10.4 |



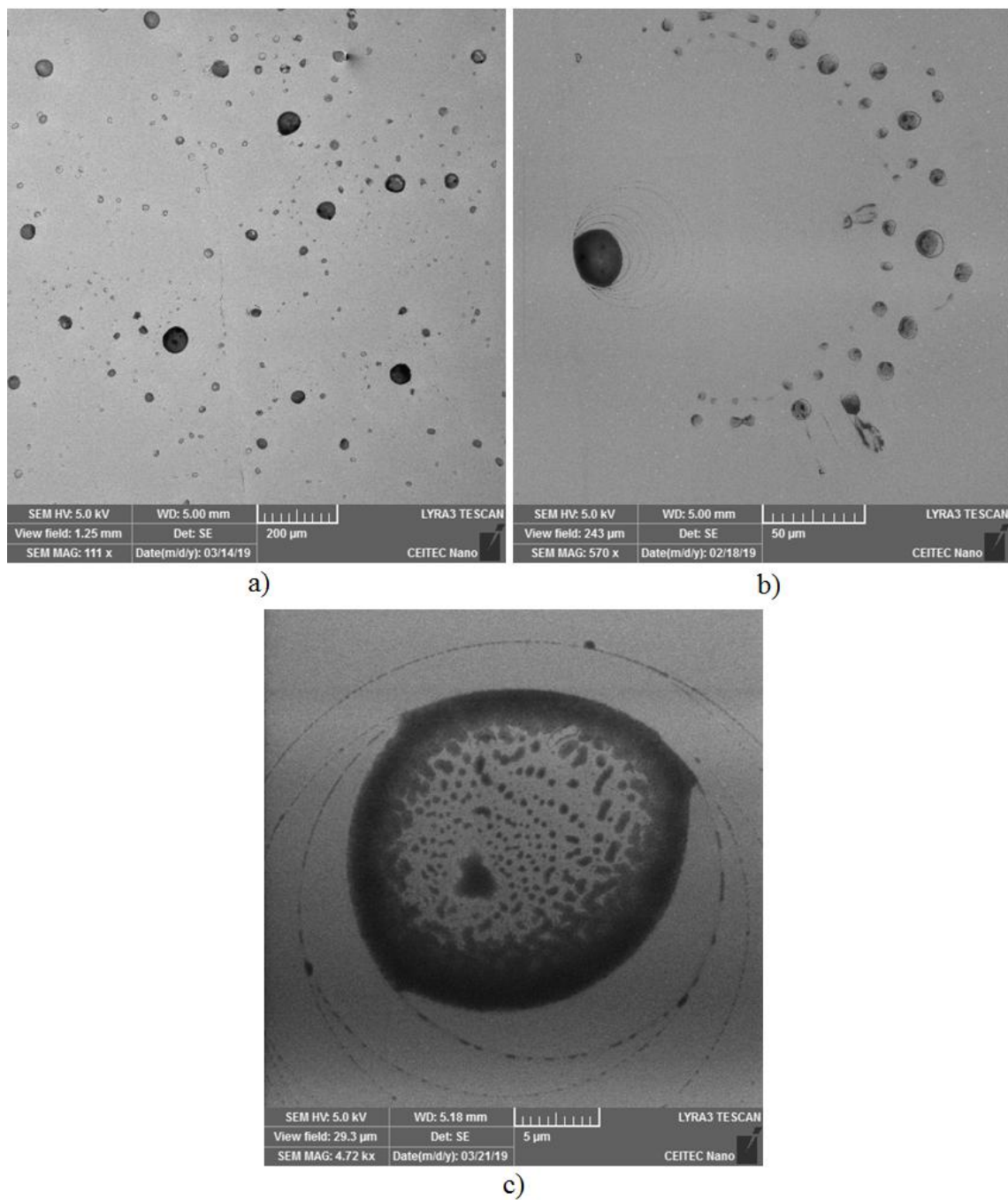
Obrázek 3.10: Histogram s počty kapek chloroformu v závislosti na změně doby otevření pulsního ventilu.

Z tabulky 3.3 a histogramu 3.10 plyne, že s delší dobou otevření pulsního ventilu ubývá celkové množství kapek a jejich velikost se také snižuje. Při pohledu na grafy vstřikování pouze argonového plynu 3.6 a histogram 3.10 se zdá, že se s delší dobou otevření pulsního ventilu se pulsním ventilem vstřikuje hlavně argonový plyn namísto roztoku, který se s plynem nachází v nádobce. I v tomto experimentu je třeba brát ohled na nejistotu měření například u množství kapek o střední velikosti (od $1000 \mu\text{m}^2$ do $4000 \mu\text{m}^2$) se zjištěným trendem neřídí.

3.3. VÝSLEDKY

3.3.2.3. Obrázky rozpouštědel

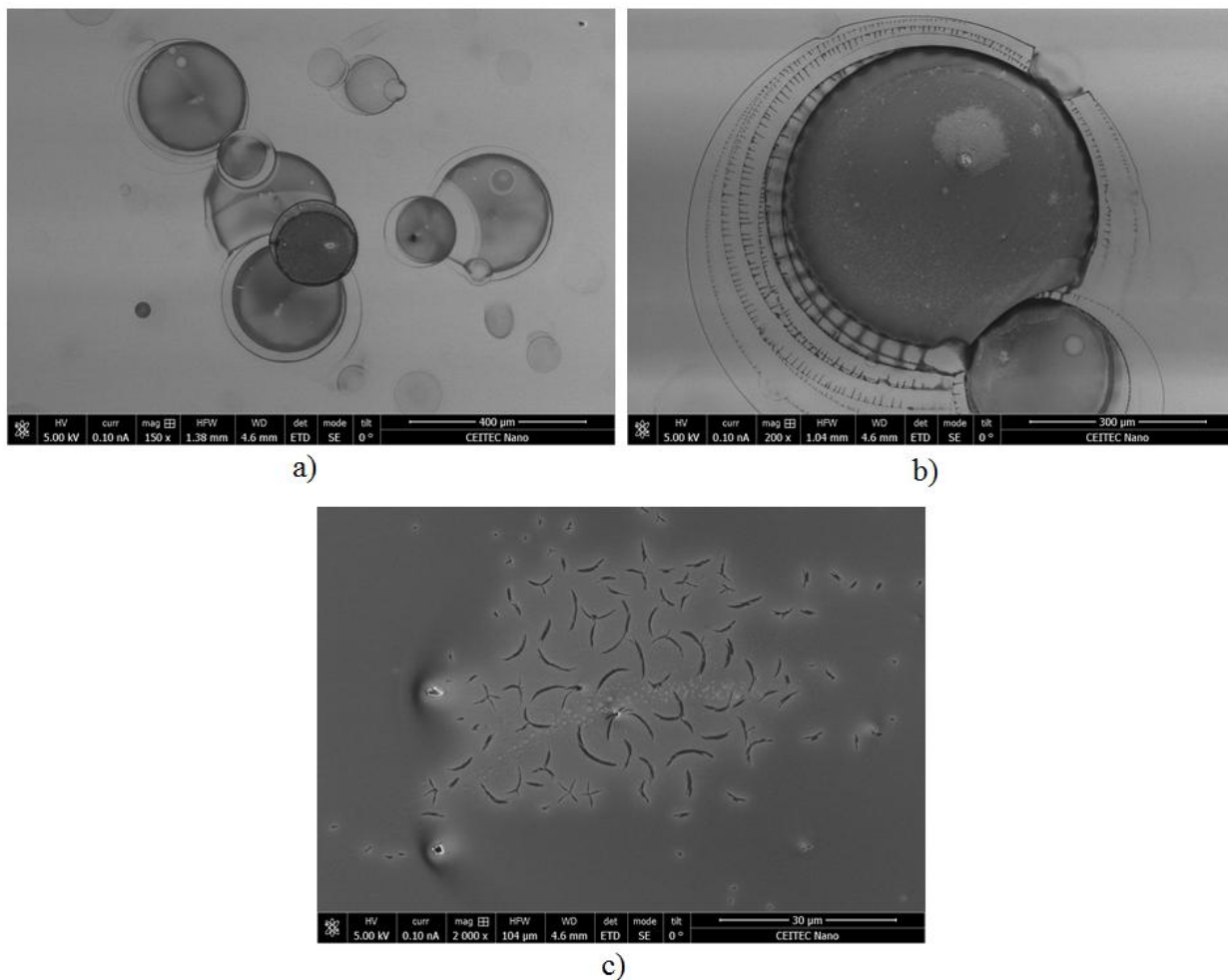
Obrázky rozpouštědel chloroformu a dimethylformamidu z elektronového mikroskopu byly pořízeny k utvoření si představy o tom, jak vypadá povrch vzorku po depozici samotného rozpouštědla. Tato znalost ulehčí pozdější identifikaci molekul v roztoku. Povrchy vzorků po vstříkovaní chloroformu a dimethylformamidu jsou ukázány na obrázcích 3.11 a 3.12.



Obrázek 3.11: Obrázky chloroformu na povrchu polykrystalického zlatého vzorku se zorným polem a) 1250 μm, b) 243 μm a c) 29.3 μm.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Na obrázku 3.11 a) jsou vidět kapky rozpouštědla po depozici. Na snímku b) je kapka s tzv. „coffee rings“, které vznikají smršťováním kapky při vypařování rozpouštědla. Je tam také vidět, kam se zbytek kapky po dopadu rozprostřel. Snímek c) zobrazuje detail jedné kapky s vypařovaným rozpouštědlem, jehož zbytky jsou znázorněné tmavými fleky.



Obrázek 3.12: Obrázky dimethylformamidu na povrchu polykrystalického zlatého vzorku s zorným polem a) $1380\ \mu\text{m}$, b) $1040\ \mu\text{m}$ a c) $104\ \mu\text{m}$.

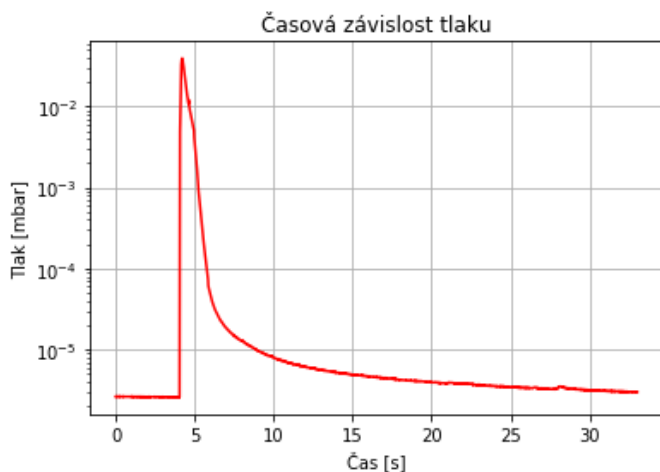
Na obrázku 3.12 je zobrazen povrch s kapkami dimethylformamidu (DMF). Jeho kapky jsou při stejných parametrech depozice ve srovnání s kapkami chloroformu (i dichlormetanu) mnohem větší (viz a), b)). Samotné rozpouštědlo vypadalo na povrchu jako „hejno vran“, které tvořily i řetízky (viz 3.25 c)).

3.3. VÝSLEDKY

3.3.3. Vstřikování molekul DM15N

Molekula DM15N byla rozpuštěna v chloroformu o koncentraci 1 mM a v dichlormetanu o koncentraci 3 mM. Výsledný roztok byl deponován na křemíkový substrát s 50 nm vrstvou polykrystalického zlata a s 3 nm mezivrstvou tantalu (dále zlatý substrát).

Při vstřikování se v softwaru ALI (2.14) zaznamenávaly píky tlaku o velikostech $5 \cdot 10^{-2}$ mbar až $5 \cdot 10^{-1}$ mbar. Na obrázku 3.13 je znázorněn tvar píku.



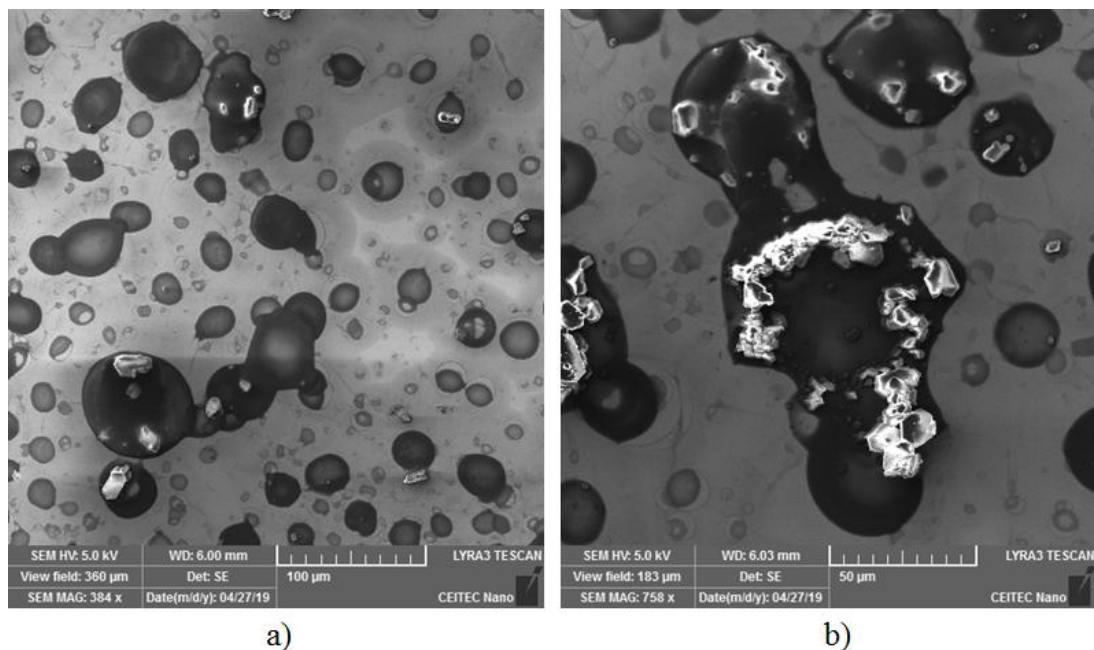
Obrázek 3.13: Graf s píkem tlaku při vstřikování roztoku s molekulou DM15N v chloroformu o koncentraci 1 mM.

Roztok chloroformu s molekulou DM15N se při vstřikování vyznačuje píkem, který je poměrně úzký a velmi podobný píku čistého chloroformu. Pík chloroformu s DM15N dosahuje však vyšších hodnot tlaku. Chloroform se rychle vypařuje, proto pík v grafu rychle klesá.

3.3.3.1. Obrázky DM15N na zlatě

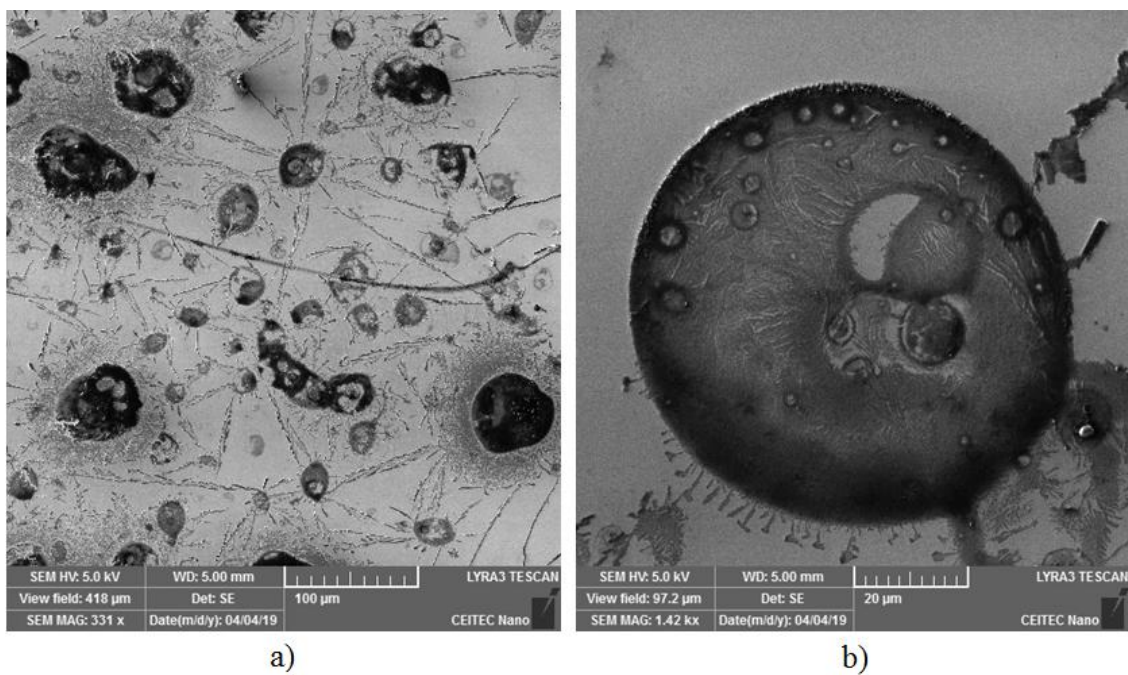
V této části jsou obrázky molekuly DM15N v dichlormetanu (3.14) o koncentraci 3 mM a v chloroformu (3.15) o koncentraci 1 mM pořízené elektronovým mikroskopem od firmy TESCAN. Obrázek 3.15 je pořízen několik dní po depozici, což je dostatečně dlouhá doba k vypaření rozpouštědla z povrchu, proto povrch vzorku vypadá jinak než například obrázek 3.14, který je pořízen těsně po depozici. Struktura molekuly DM15N se od DM18N liší pouze dvěma atomy bromu oproti dvěma atomům chloru vázaným ke kobaltu, takže by struktury na povrchu po depozici měly být totožné.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

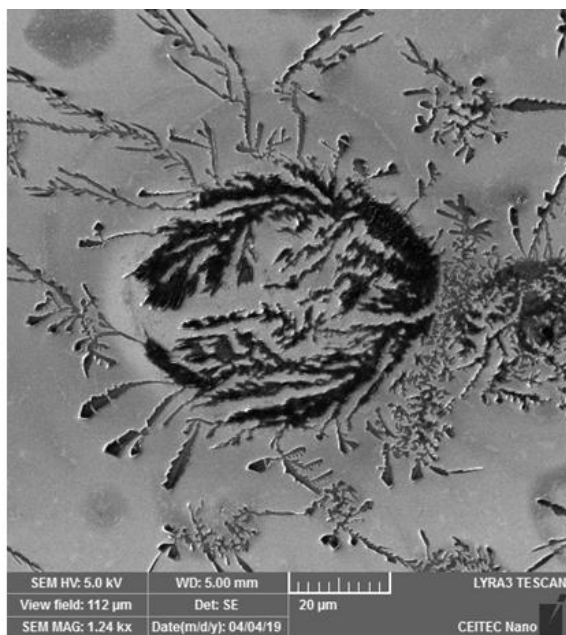


Obrázek 3.14: Povrch zlatého vzorku čerstvě po depozici roztoku s molekulou DM15N v dichlormetanu o koncentraci 3 mM se zorným polem a) 360.0 μm a b) 183.0 μm .

Obrázek 3.14 povrchu vzorku po depozici roztoku o koncentraci 3 mM již zviditelňuje molekuly (bílé krystalky), které jsou lokalizovány uvnitř kapek vytvořených rozpouštědlem (viz a), b)).



3.3. VÝSLEDKY



c)

Obrázek 3.15: Povrch zlatého vzorku několik dní po depozici roztoku s molekulou DM15N v chloroformu o koncentraci 1 mM se zorným polem a) 418.0 μm , b) 97.2 μm a c) 112.0 μm .

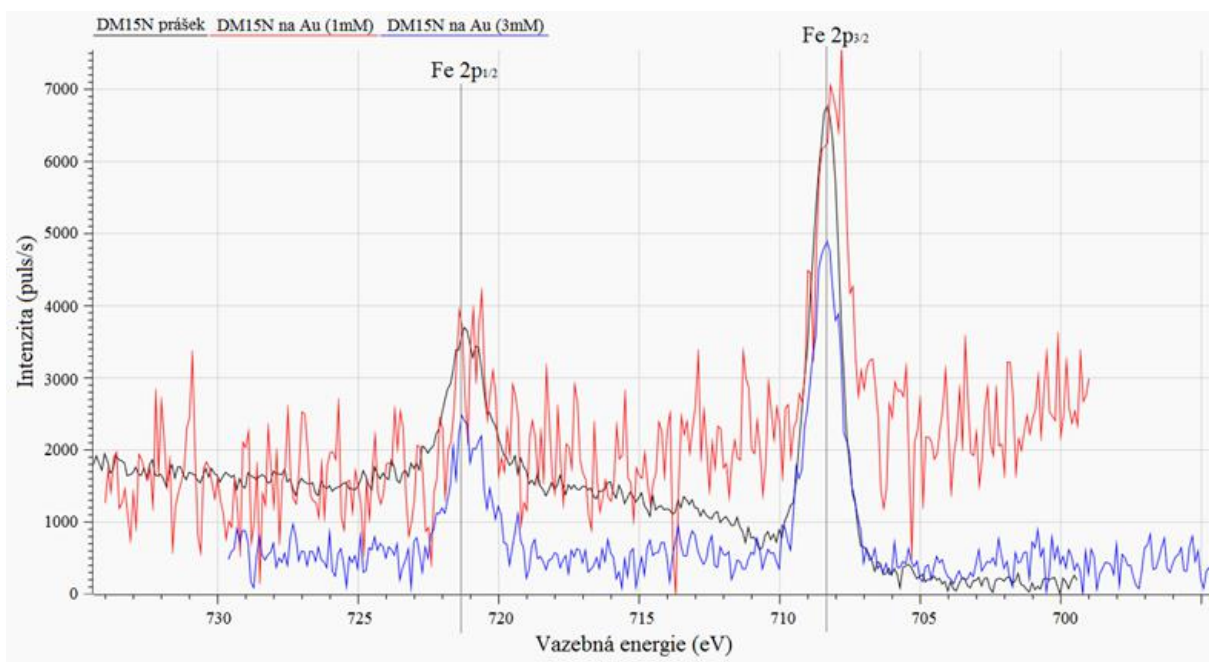
Po vypaření většiny rozpouštědla se na povrchu vzorku tvoří „řetízky“ (viz 3.15 a)), které spojují jednotlivé kapky. Řetízky jsou tvořeny ze zbytků rozpouštědla a nevyskytují se na vzorku čerstvě po depozici (viz 3.15 c)). Kapky, které obsahují rozpouštědlo i molekuly DM15N, si zachovávají svůj tvar a rozpouštědlo se hůře vypařuje. Při koncentraci 1 mM jsou viditelné světlé útvary uvnitř kapek, což jsou s velkou pravděpodobností molekulární krystalky DM15N (viz 3.15 b)).

3.3.3.2. Fotoelektronová spektra DM15N

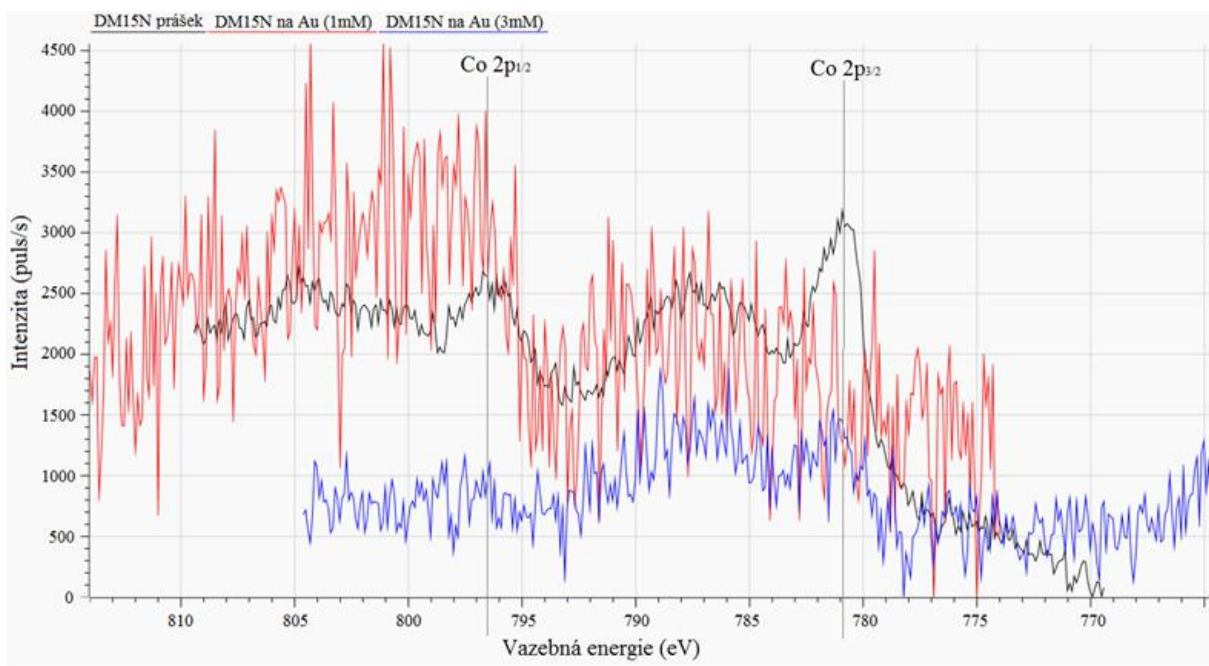
V této části jsou uvedena fotoelektronová spektra molekuly DM15N. Na obrázku 3.16 jsou naměřená spektra v prášku s referenčními píky (černá), dále po depozici na zlatý substrát o koncentraci roztoku 1 mM tvořeného z molekuly DM15N a chloroformu (červená) a po depozici na zlatý substrát o koncentraci roztoku 3 mM tvořeného z molekuly DM15N a dichlormetanu (modrá).

Na obrázku 3.16 jsou v jednotlivých snímcích fotoelektronová spektra a) železa Fe 2p, b) kobaltu Co 2p, c) bromu Br 3d a d) fosforu P 2p.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

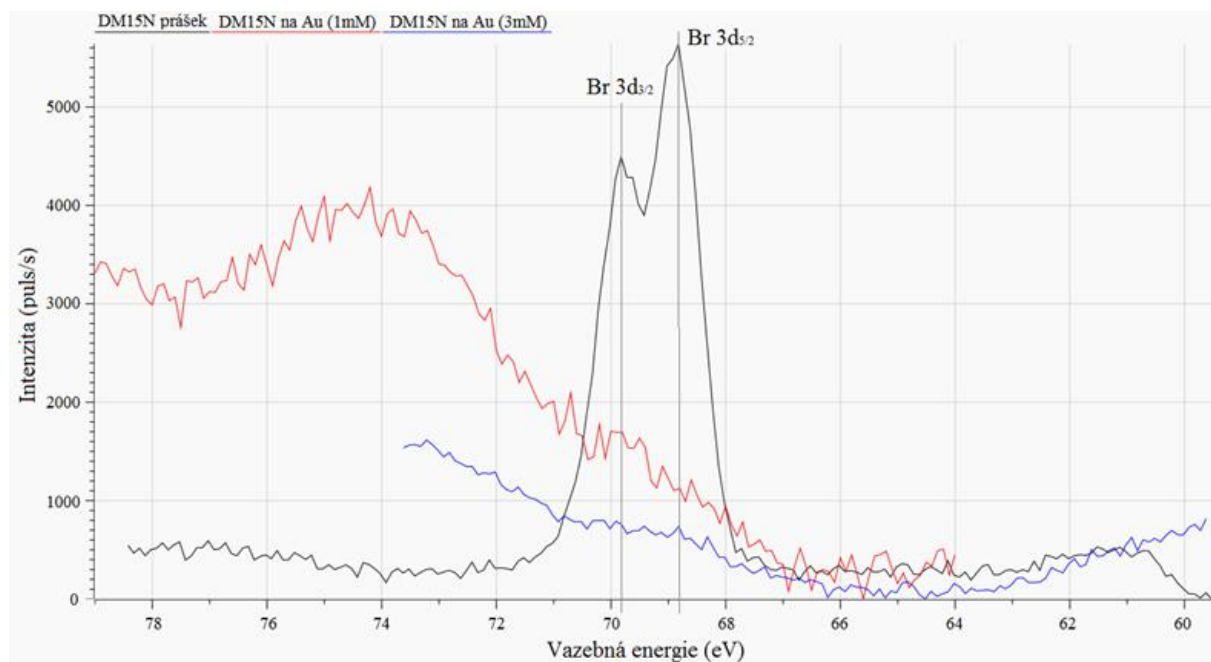


a)

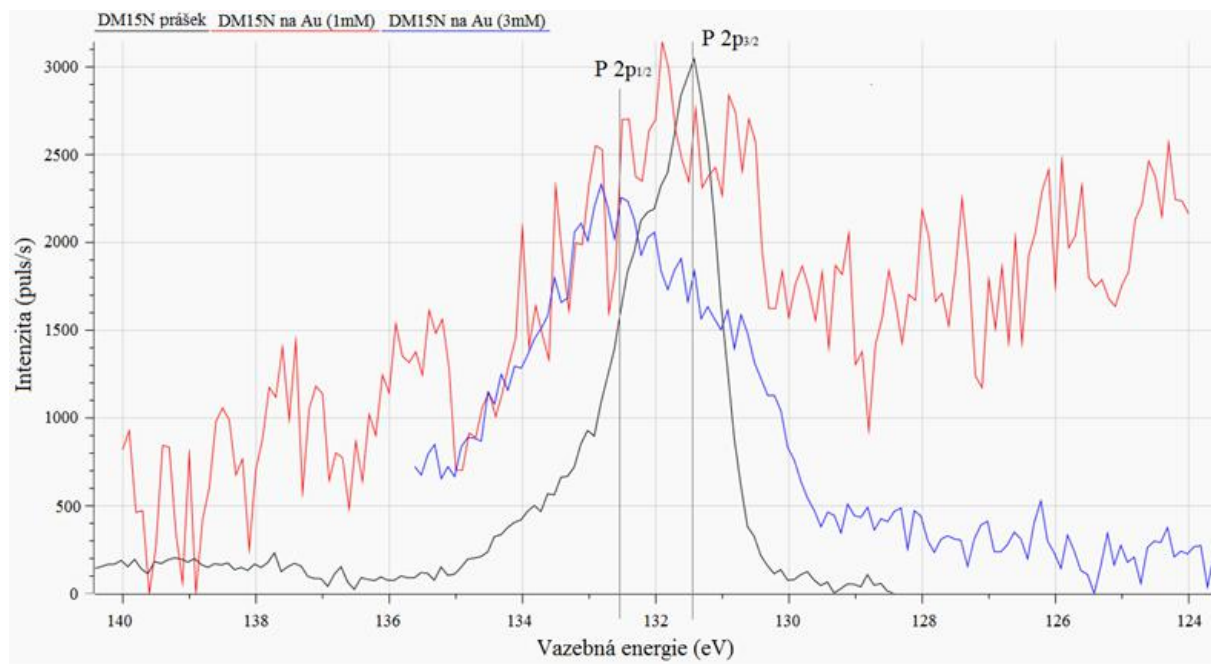


b)

3.3. VÝSLEDKY



c)



d)

Obrázek 3.16: Fotoelektronová spektra a) Fe 2p, b) Co 2p, c) Br 3d a d) P 2p molekuly DM15N v prášku (černá) a po depozici roztoku DM15N v chloroformu o koncentraci 1 mM (červená) a roztoku DM15N v dichlormetanu o koncentraci 3 mM (modrá) na zlatých substrátech.

3.3.3.3. Závěr části DM15N

Pomocí ALI se deponovaly molekuly DM15N v roztoku s chloroformem nebo dichlormetanem o koncentracích 1 mM a 3 mM pouze na zlaté substráty.

V sekci 3.3.3 je ukázán tlakový pík a popsán jeho tvar (viz 3.13).

V sekci 3.3.3.1 jsou na obrázcích ze SEM zobrazeny povrchy zlatých substrátů několik dní po depozici roztoku DM15N v dichlormetanu o koncentraci 3 mM (3.14) a ihned po depozici roztoku DM15N v chloroformu o koncentraci 1 mM (3.15). Na obrázku 3.14 jsou v kapkách dobře viditelné molekulární krystalky DM15N (viz 3.14 a)) a také samotné rozpouštědlo ve všech kapkách před vypařením (viz 3.14 b)). Na obrázku 3.15 se rozpouštědlo drželo v kapkách, avšak po několika dnech se rozpouštědlo vytrácelo. Kapky, které obsahovaly pouze rozpouštědlo se přetvořily na „řetízky“ (viz 3.15 a), c)). V kapkách, v kterých mimo rozpouštědlo bylo navíc DM15N, se rozpouštědlo drželo a kapka si zachovala svůj tvar. yNavíc jsou v kapkách vidět malé světlé útvary, což jsou s velkou pravděpodobností molekulární krystalky DM15N (viz 3.15 b)).

V sekci 3.3.3.2 jsou uvedena fotoelektronová spektra molekuly DM15N. Na obrázku 3.16 jsou naměřená spektra v prášku s referenčními píky (černá), dále po depozici na zlatý substrát o koncentraci roztoku 1 mM tvořeného z molekuly DM15N a chloroformu (červená) a po depozici na zlatý substrát o koncentraci roztoku 3 mM tvořeného z molekuly DM15N a dichlormetanu (modrá). Pozice jednotlivých komponent nacházejících se ve spektrech je srovnána s pozicemi změřených z prášku DM15N, který sloužil jako referenční. Na snímku 3.16 a) se vyskytují dvě komponenty dubletového píku Fe 2p_{3/2} a Fe 2p_{1/2} charakteristické pro železo. Oba píky Fe 2p se nacházely ve fotoelektronových spektrech po depozici na zlaté substráty o koncentracích 1 mM (červená) a 3 mM (modrá). Na snímku 3.16 b) jsou ve spektru prášku zobrazeny dva píky Co 2p_{3/2}, Co 2p_{1/2} a dva satelitní píky. Ve fotoelektronových spektrech substrátů se v případě 3 mM nacházely oba píky kobaltu. V případě 1 mM je spektrum srovnatelné také se spektrem prášku. Malé píky Co 2p_{3/2} a Co 2p_{1/2} jsou ve spektru lehce posunuty o 1 eV na hodnoty vazebních energií 779.5 eV a 795.5 eV. Jsou nevýrazné a poblíž velkých satelitních píků. Na snímku 3.16 c) je zobrazen dubletový pík bromu 3d (Br 3d_{5/2}, Br 3d_{3/2}). Fotoelektronové spektrum Br 3d substrátů po depozici je zastíněno blízkým píkem zlata Au 4f_{7/2}, ale malý pík bromu se ve spektru pravděpodobně nachází. Na snímku 3.16 d) se nachází dubletový pík P 2p (P 2p_{3/2}, P 2p_{1/2}) u obou zkoumaných vzorků.

3.3.4. Shrnutí výsledků pro DM15N

Molekula DM15N se po vstřikování vyskytovala na vzorcích, což bylo potvrzeno fotoelektronovými spektry chemických komponent molekuly. Vzorek po depozici roztoku 3 mM byl pokryt molekulami, u kterých je pravděpodobně malý dubletový pík bromu Br 3d. Ten je navíc zastíněn blízkým píkem zlata Au 4f_{7/2}. Brom je slabě vázaný ke kobaltu a je proto pravděpodobné, že ne všechny molekuly se deponované na povrch vzorku obsahují zmíněný brom. Roztok byl deponován s počtem 150 pulsů, tlak hnacího plynu byl zvolen na hodnotu 600 mbar a doba otevření pulsního ventilu byla 10 ms. V případě roztoku 1 mM se nižší množství molekul projevilo ve spektru kobaltu Co 2p, kde jsou malé hlavní píky Co 2p_{3/2} a Co 2p_{1/2} poblíž velkých satelitních píků. Ve spektru bromu Br 3d se na pozici vazebné energie odpovídající Br 3d_{5/2} a Br 3d_{3/2} naměřil náznak těchto píků, který je překrytý píkem zlata Au 4f_{7/2}. Zřejmě se opět nepodařilo nadeponovat všechny

3.3. VÝSLEDKY

molekuly s bromem. Parametry depozice tohoto vzorku byly 20 pulsů, tlak hnacího plynu o hodnotě 985 mbar a doba otevření pulsního ventilu byla 20 ms. Fotoelektronová spektra jsou závislá na konkrétní měřené oblasti. Depozice probíhá na náhodně vybraná místa, z čehož plyne nerovnoměrné pokrytí povrchu roztokem. Vyšším počtem vstřikovacích pulsů na vzorky by se dalo dosáhnout vyššího signálu píků ve spektrech, čímž by se s vyšší jistotou potvrdila depozice celistvých molekul DM15N.

Na povrchu vzorku se molekula DM15N nacházela v kapkách v rozpouštědle, kde tvoří molekulární krystalky. Nepodařilo se s určitostí identifikovat všechny útvary a částice nacházejících se na povrchu. Velkou roli hraje i doba po depozici, kdy byly obrázky povrchu pořízeny. Většina z nich je ale spojena s použitým rozpouštědlem.

3.3.5. Vstřikování molekul DM18N

Molekula DM18N byla rozpuštěna v dichlormetanu o koncentraci 1 mM a v chloroformu o koncentraci 3 mM. Výsledný roztok byl deponován na dva typy substrátů: 1) křemíkový substrát s 50 nm vrstvou polykrystalického zlata a s 3 nm mezivrstvou tantalu (dále zlatý substrát), a 2) křemíkový substrát s nativní oxidovou vrstvou SiO_2 od firmy Siltronix s negativním dopováním fosforem (n-P) o tloušťce (350–400) μm a orientaci povrchové krystalické mřížky má $(1\ 1\ 1) \pm 0.05^\circ$.

Při vstřikování se v softwaru ALI (2.14) zaznamenávaly píky tlaku o velikostech $5 \cdot 10^{-2}$ mbar až $5 \cdot 10^{-1}$ mbar. Na obrázku 3.17 je znázorněn tvar píku.



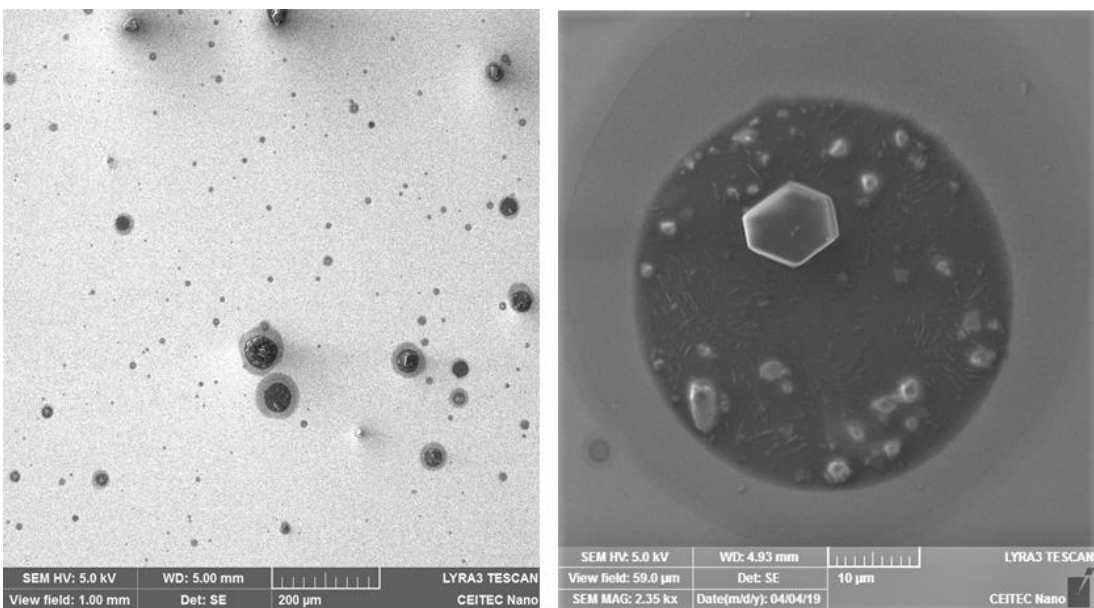
Obrázek 3.17: Graf s píkem tlaku při vstřikování roztoku s molekulou DM18N v dichlormetanu o koncentraci 1 mM.

Roztok dichlormetanu s molekulou DM18N se vyznačuje tlakovým píkem, který je širší než pík roztoku chloroformu s molekulou DM15N. Tvar píku je pravděpodobně tvořen složkou dichlormetanu v roztoku, tak jak je tomu u píku DM15N. Pík dichlormetanu s DM18N dosahuje vyšších hodnot tlaku. Dichlormetan se, tak jako chloroform, rychle vypařuje, proto pík v grafu rychle klesá.

3.3.5.1. Obrázky DM18N na zlatě

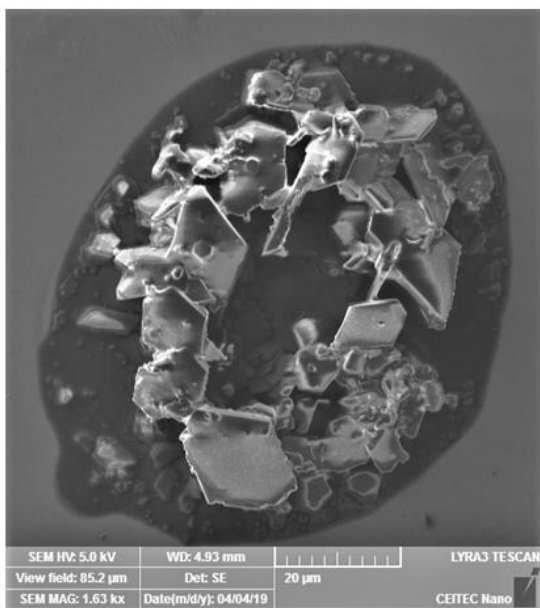
V této části jsou obrázky molekul DM18N v chloroformu (3.18) o koncentraci 3 mM a v dichlormetanu (3.19) o koncentraci 1 mM pořízené elektronovými mikroskopy od firmy ThermoFisher Scientific a TESCAN. Obrázek 3.18 je pořízen několik dní po depozici, což je dostatečně dlouhá doba k vypaření rozpouštědla z povrchu, proto povrch vzorku vypadá jinak než například obrázek 3.19, který je pořízen těsně po depozici.

3.3. VÝSLEDKY



a)

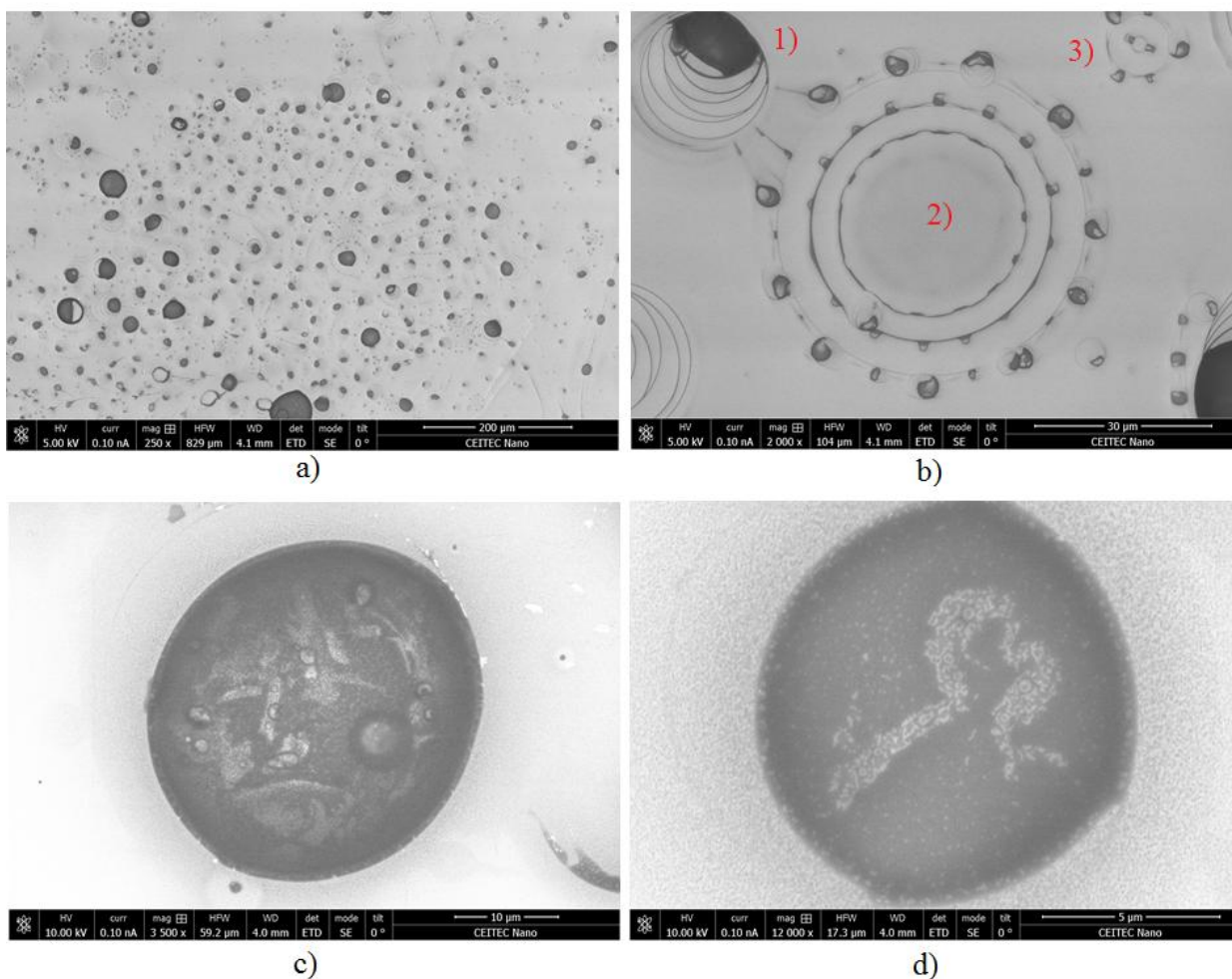
b)



c)

Obrázek 3.18: Povrch zlatého vzorku čerstvě po depozici roztoku s molekulou DM18N v chloroformu o koncentraci 3 mM se zorným polem a) 1000 μm , b) 59.0 μm a c) 85.2 μm .

Obrázek 3.18 a) ukazuje povrch vzorku po vstříkovaní roztoku o koncentraci 3 mM, což se projevuje výskytem krystalků v kapkách. Snímky b) a c) ukazují detailně molekulární krystaly DM18N, která se příliš neliší od molekulárních krystalů DM15N (viz 3.14 b)).



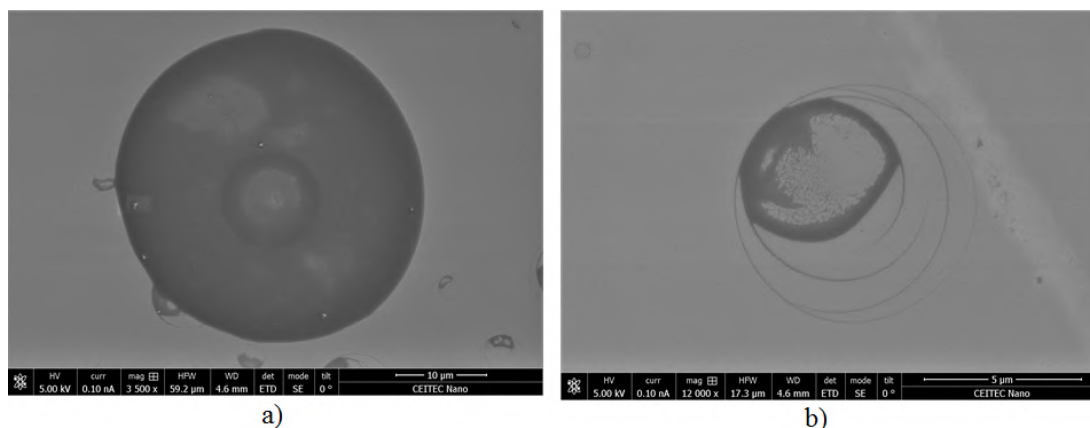
Obrázek 3.19: Povrch zlatého vzorku čerstvě po deposici roztoku s molekulou DM18N v dichlormetanu o koncentraci 1 mM se zorným polem a) 829.0 μm , b) 104.0 μm , c) 59.2 μm a d) 17.3 μm .

Na obrázku 3.19 a) je vidět oblast povrchu zlatého vzorku po deposici roztoku s molekulou DM18N v dichlormetanu o koncentraci 1 mM. Z kapek bylo vypařováno rozpouštědlo, což dalo ke vzniku tzv. „coffee ring“ (viz 3.19 b) č. 1)), který znázorňuje smršťování kapky v čase. Na snímku b) byly taktéž zachyceny dvě velmi symetrické kapky s pravidelným uspořádáním menších kapiček okolo jejich obvodu (č. 2), 3)). Kapky mohly toto uspořádání získat díky náboji ze vzorku. Na snímku 3.19 c), d) jsou znázorněny kapky se „škrkavkami“ a molekulárními krystalky DM18N, které jsou uvnitř kapky.

3.3.5.2. Obrázky DM18N na křemíku

Molekuly DM18N v dichlormetanu byly vstříkovány i na křemíkový substrát s nativní oxidovou vrstvou SiO_2 a negativním dopováním fosforem (n-P). Povrch křemíkového vzorku čerstvě po deposici je na obrázku 3.20. V obrázku 3.20 z elektronového mikroskopu není znát rozdíl oproti kapkám po deposici na zlaté vzorky (viz 3.19).

3.3. VÝSLEDKY



Obrázek 3.20: Povrch křemíkového vzorku čerstvě po depozici roztoku s molekulou DM18N v dichlormetanu o koncentraci 1 mM se zorným polem a) 59.2 μm a b) 17.3 μm .

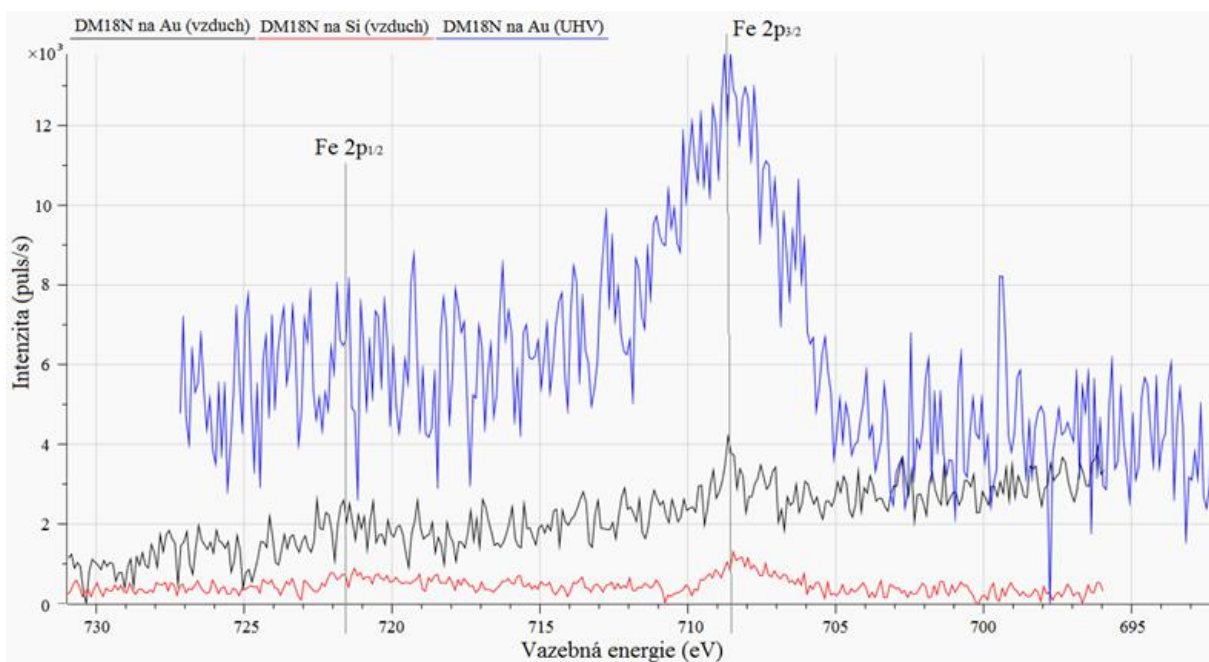
Z obrázku 3.20 a) je na povrchu viditelné hlavně rozpouštědlo kapkách a na snímku 3.20 b) jsou viditelné „coffee rings“. Na snímcích pořízených z křemíkového substrátu jsou podobné útvary jako na substrátu po depozici samotného rozpouštědla (viz 3.11), proto je objektům přisuzován původ z rozpouštědla.

3.3.5.3. Fotoelektronová spektra DM18N

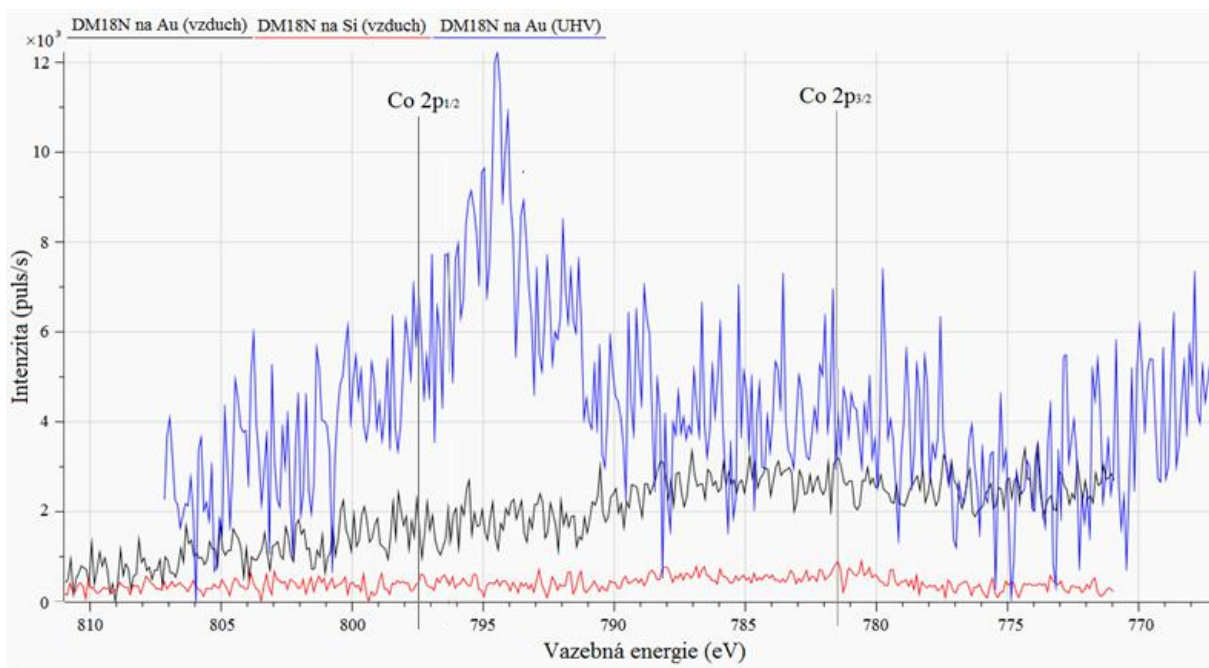
V této části jsou uvedena fotoelektronová spektra deponovaného roztoku s molekulou DM18N v dichlormetanu o koncentraci roztoku 1 mM. Depozice byla provedena na zlatý (černá) a křemíkový (červená) substrát, které byly po depozici vytaženy na vzduch a pak analyzovány metodou XPS, dále pak na zlatý substrát, který se před analýzou metodou XPS nedostal do styku se vzduchem (modrá). Z důvodu přehlednosti fotoelektronových spekter a zkoumání vlivu křemíkových substrátů a jiných podmínek měření zde není uvedeno měření prášku molekuly DM18N, které mimo jiné dopadlo obdobně jako u molekuly DM15N (část 3.3.3.2).

Na obrázku 3.21 jsou v jednotlivých snímcích fotoelektronová spektra a) železa Fe 2p, b) kobaltu Co 2p, c) chloru Cl 2p a d) fosforu P 2p. Pozice hlavních píků ve spektrech je srovnávána s pozicemi hlavních píků naměřených z prášku DM18N, jehož spektra zde nejsou uvedena. Tyto pozice se shodovaly s práškem DM15N a pro úplnost jsou zde uvedeny hodnoty vazebních energií pro chlor, který se ve spektru DM15N nenachází. Pozice složky chloru Cl 2p_{3/2} je 198.3 eV a složky Cl 1/2 je 200.3 eV.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

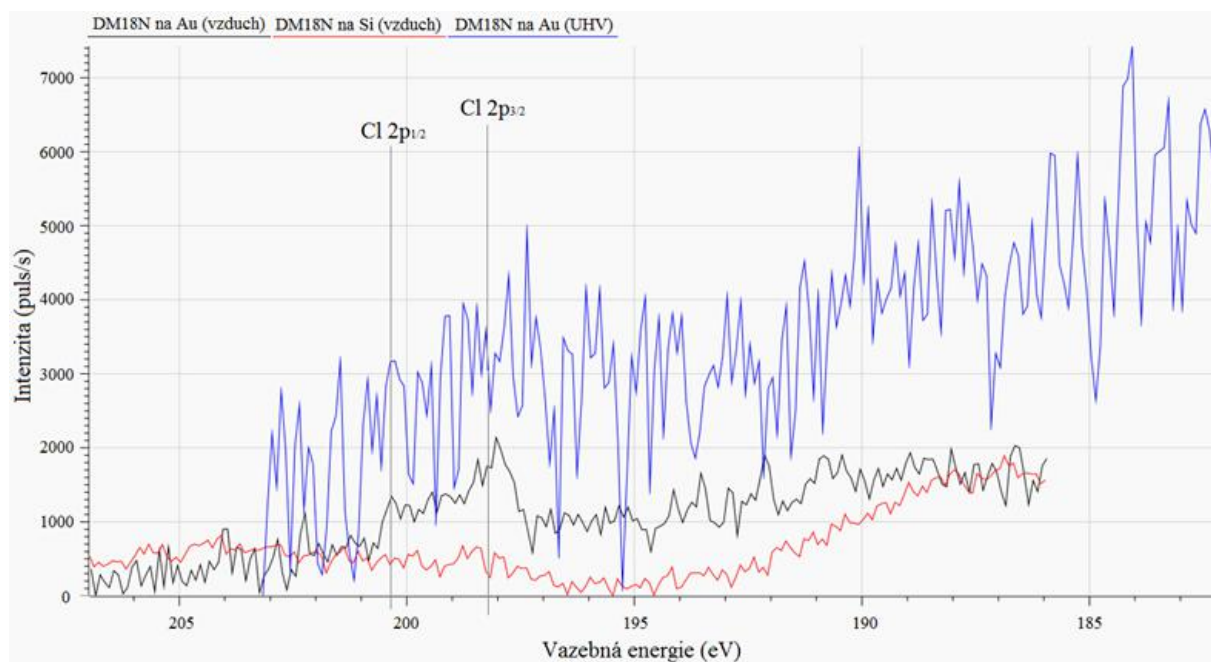


a)

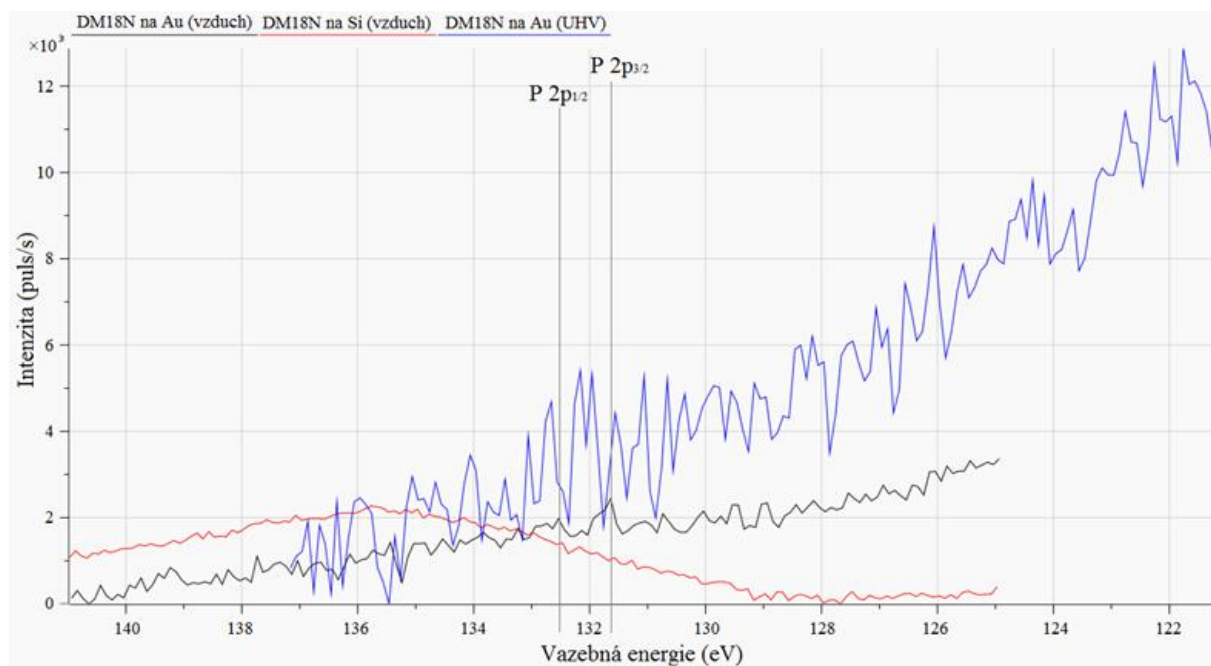


b)

3.3. VÝSLEDKY



c)



d)

Obrázek 3.21: Fotoelektronová spektra a) Fe 2p, b) Co 2p, c) Cl 2p a d) P 2p roztoku s molekulou DM18N v dichlormetanu o koncentraci 1 mM deponovaného na zlatý (černá) a křemíkový (červená) substrát, které byly před analýzou XPS na vzduchu, a na zlatý substrát (modrá), který před analýzou XPS na vzduchu nebyl.

3.3.5.4. Závěr části DM18N

Pomocí ALI se deponovaly molekuly DM18N v roztoku s dichlormetanem nebo chloroformem o koncentracích 1 mM a 3 mM na zlaté a křemíkové substráty.

V sekci 3.3.5 je ukázán tlakový pík a popsán jeho tvar (viz 3.17). Je o něco širší než je pík chloroformu (viz 3.13).

V sekci 3.3.5.1 jsou na obrázcích ze SEM zobrazeny povrchy zlatých substrátů ihned po depozici. Na obrázku 3.18 je povrch zlatého vzorku po depozici 3 mM roztoku DM18N v chloroformu. Na jednotlivých snímcích jsou kapky s molekulárními krystalky DM18N uvnitř. Na obrázku 3.19 a) je vidět oblast povrchu zlatého vzorku po depozici roztoku s molekulou DM18N v dichlormetanu o koncentraci 1 mM. Z kapek bylo vypařováno rozpouštědlo, což dalo ke vzniku tzv. „coffee ring“ (viz 3.19 b) č. 1)), které znázorňuje smršťování kapky v čase. Na snímku b) byly taktéž zachyceny dvě velmi symetrické kapky s pravidelným uspořádáním menších kapiček okolo jejich obvodu (č. 2), 3)). Kapky mohly toto uspořádání získat díky náboji ze vzorku. Na snímku 3.19 c), d) jsou znázorněny kapky se „škrkavkami“ a molekulárními krystalky DM18N, které jsou uvnitř kapky.

V sekci 3.3.5.2 je na obrázku 3.20 a) na povrchu viditelné hlavně rozpouštědlo kapkách a na snímku 3.20 b) jsou viditelné „coffee rings“. Na snímcích pořízených z křemíkového substrátu jsou podobné útvary jako na substrátu po depozici samotného rozpouštědla (viz 3.11), proto je objektům přisuzován původ z rozpouštědla.

V sekci 3.21 jsou uvedena fotoelektronová spektra deponovaného roztoku s molekulou DM18N v dichlormetanu o koncentraci roztoku 1 mM. Depozice byla provedena na zlatý (černá) a křemíkový (červená) substrát, které byly po depozici vytaženy na vzduch a pak analyzovány metodou XPS, dále pak na zlatý substrát, který se před analýzou metodou XPS nedostal do styku se vzduchem (modrá). Analýza XPS na vzorku (modrá), který se nedostal na vzduch byla provedena bez monochromátoru, což se projevuje vyšším naměřeným pozadím a šumem. Pozice jednotlivých komponent nacházejících se ve spektrech je určena k pozicím změřených z prášku DM18N, který sloužil jako referenční. Hodnoty vazebních energií se pro společné komponenty DM15N a DM18N neliší, proto pro přehlednost spekter není v grafech uvedena reference prášku DM18N. Liší se pouze dimerem bromu a chloru. Pro úplnost jsou uvedeny hodnoty vazebních energií jednotlivých dubletových složek chloru Cl 2p_{3/2} 198.3 eV a pro Cl 2p_{1/2} 200.3 eV. Na snímku 3.21 a) jsou znázorněny ve fotoelektronovém spektru železa dva píky Fe 2p_{3/2} a Fe 2p_{1/2}. Na vzorcích, které byly vytaženy z UHV (černá a červená), se určité množství píku Fe 2p_{3/2} ve spektru nacházelo. Komponenta Fe 2p_{1/2} byla u zlata (černá) náznakem zřejmá, u křemíku (červená) byl signál této komponenty slabší. Ve spektru zlatého vzorku, který byl pouze v UHV (modrá), se nacházela pouze komponenta Fe 2p_{3/2}. Komponenta Fe 2p_{1/2} byla pravděpodobně zastíněna šumem ve spektru. Na snímku 3.21 b) jsou ve fotoelektronovém spektru kobaltu znázorněny pozice dubletových složek kobaltu Co 2p_{3/2} a Co 2p_{1/2}. Malé píky těchto komponent pro zlatý (černá) a křemíkový (červená) substrát kobaltu ve spektru jsou. Pro zlatý vzorek změřený bez monochromátoru (modrá) malý náznak píku Co 2p_{3/2} ve spektru je, navíc ale vystupuje ve spektru nejspíše LMM Augerovský pík železa na pozici 794.0 eV. Na snímku 3.21 c) se nachází komponenty chlorového dubletu Cl 2p_{3/2} a Cl 2p_{1/2}. Ve fotoelektronovém spektru zlatého vzorku (černá), co byl na vzduchu je potvrzena přítomnost tohoto dubletu, u křemíkového vzorku (červená) se chlorový dublet ve spektru nachází v opravdu malé míře, a na vzorku, co na vzduchu nebyl (modrá), se na pozici dubletu nějaké množství také naměřilo. Bohužel byly molekuly DM18N míchaný s

3.3. VÝSLEDKY

rozpouštědly, které obsahují chlor. Naměřená spektra z tohoto důvodu nesou i informaci z rozpouštědla, proto nelze jednoznačně určit přítomnost chloru ve vazbě s kobaltem. Na snímku 3.21 d) jsou znázorněny komponenty fosforového dubletu P 2p, jimiž jsou P 2p_{3/2} a P 2p_{1/2}. Ve fotoelektronovém spektru zlatého vzorku ze vzduchu (černá) nejsou tyto komponenty výslovně viděny a pro křemíkový vzorek (červená) nelze jednoznačně přítomnost P 2p určit, protože je jeho pozice zakryta nejspíše objemovým plasmonem křemíku na pozici 135.7 eV. U zlatého vzorku, který byl v UHV podmínkách (modrá), se dá mluvit o náznaku tohoto dubletového píku.

3.3.6. Shrnutí výsledků DM18N

Spektra zlatých vzorků obsahovala většinu komponent, z kterých se molekula DM18N skládá, ale nejspíše ne všechny. Vzorku, který nebyl na vzduchu (modrá), se ve spektrech objevoval vysoký šum kvůli absenci monochromátoru. U Fe 2p spektra se nenaměřila komponenta Fe 2p_{1/2} kvůli velkému zašumění spektra, ve spektru Co 2p byla komponenta Co 2p_{1/2} zakryta velkým píkem přisouzený LMM Augerovskému píku železa a ve spektru P 2p se dá uvažovat pouze o náznaku komponent P 2p_{3/2} a P 2p_{1/2}. Parametry depozice tohoto vzorku byly 600 mbar, 30 pulsů a doba otevření pulsního ventilu 10 ms. Zlatý vzorek, který byl vytažen na vzduch (černá), výrazně neobsahoval taktéž komponentu Fe 2p_{1/2}, v kobaltovém spektru Co 2p se komponenta Co 2p_{1/2} přílišně nobjevovala a ve spektru P 2p se komponenty P 2p_{3/2} a P 2p_{1/2} také nenaměřily. Parametry depozice tohoto vzorku byly 300 mbar, 40 pulsů a pulsní ventil byl otevřen po dobu 10 ms. Fotoelektronová spektra křemíkového vzorku (červená) dopadla obdobně jako spektra zlatého vzorku vytaženého na vzduch (černá), ovšem ve spektru chloru Cl 2p se oproti zlatým vzorkům nenaměřilo žádné množství komponent Cl 2p_{3/2} a Cl 2p_{1/2}. V porovnání se zlatým vzorkem měla totiž naměřená spektra vyšší signál, který názorněji zobrazoval píky komponent molekuly. Depoziční parametry křemíkového vzorku byly stejné jako u zlata (černá). Problému s volbou rozpouštědla pro molekulu DM18N se dá vyhnout depozicí molekuly DM15N, která obsahuje místo chloru brom a vliv použitého rozpouštědla se ve fotoelektronových spektrech molekuly neprojeví. Molekula DM18N se na povrchu vzorku s ohledem na změřená fotoelektronová spektra nenacházela v celku. Vliv na tento závěr může mít nedostatečný počet vstřikovacích pulsů a malá hodnota tlaku hnacího plynu při depozici, které by, tak jako v případě molekuly DM15N, způsobily větší pokrytí roztoku na vzorku a ve spektrech by se píky projevíly více. Pak by se mohla vyloučit fragmentace této molekuly při depozici.

Z hlediska volby substrátů se jeví pro lepší analýzu spekter zvolit zlatý substrát, z kterého byl získán vyšší signál fotoelektronových spekter než u křemíkového substrátu. Křemíkový a zlatý substrát byly deponovány naráz, proto lze tento závěr učinit. Výrazný vliv vytažení vzorku na vzduch nebyl potvrzen, XPS metoda bez monochromátoru měří spektra s vysokým šumem, proto ztěžuje identifikaci hledaných píků.

3.3.7. Vstřikování molekul $\text{Cu}(\text{dbm})_2$

Molekula $\text{Cu}(\text{dbm})_2$ byla rozpuštěna v dimethylformamidu o koncentraci 1 mM a koncentraci 3 mM. Výsledný roztok byl deponován na dva typy substrátů: 1) křemíkový substrát s 50 nm vrstvou polykrystalického zlata a s 3 nm mezivrstvou tantalu (dále zlatý substrát), a 2) křemíkový substrát s nativní oxidovou vrstvou SiO_2 od firmy Siltronix s negativním dopováním fosforem (n-P) o tloušťce (350–400) μm a orientaci povrchové krystalické mřížky má $(1\ 1\ 1) \pm 0.05^\circ$.

Při vstřikování se v softwaru ALI (2.14) zaznamenávaly píky tlaku o velikostech $5 \cdot 10^{-2}$ mbar až $5 \cdot 10^{-1}$ mbar. Na obrázku 3.22 je znázorněn tvar píku.



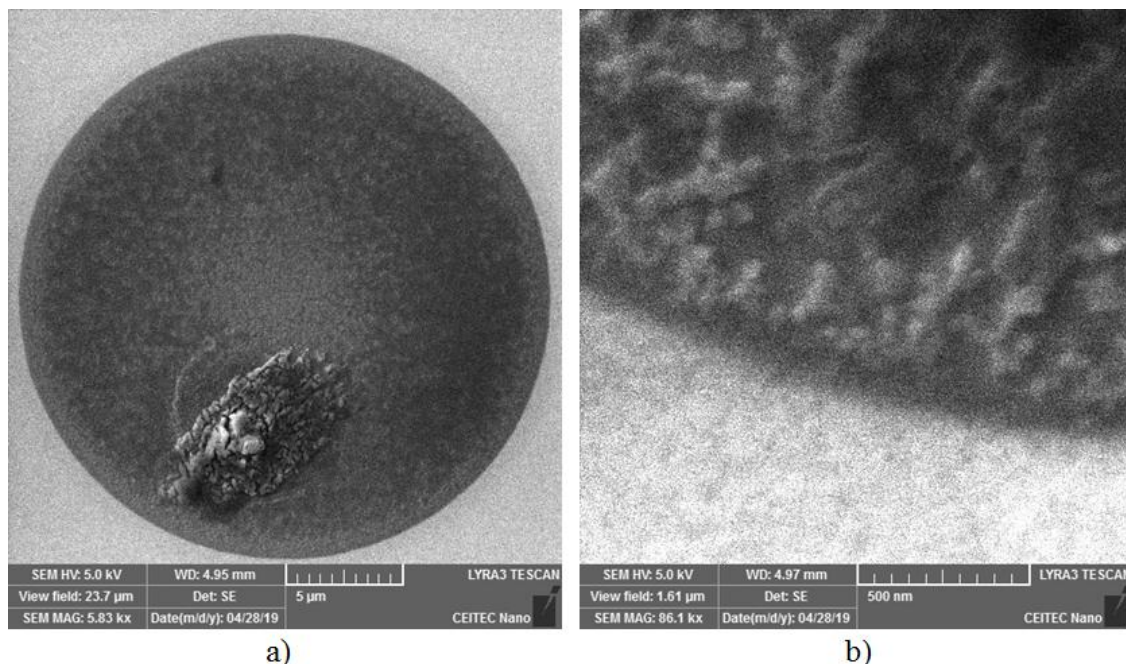
Obrázek 3.22: Graf s píkem tlaku při vstřikování roztoku s molekulou $\text{Cu}(\text{dbm})_2$ v dimethylformamidu o koncentraci 1 mM.

Roztok dimethylformamidu s molekulou $\text{Cu}(\text{dbm})_2$ se vyznačuje píkem, který je velmi široký oproti píkům DM15N a DM18N. Dimethylformamid se dlouho čerpal z komory, což je zřejmé z pomalého poklesu tlaku v grafu. Tvar tlakového píku je vytvořen hlavně složkou dimethylformamidu, ale obecně roztok s touto molekulou má vyšší píky než samotné rozpouštědlo. Rozpouštědlo DMF se z komory dostávalo vypékáním.

3.3.7.1. Obrázky $\text{Cu}(\text{dbm})_2$ na zlatě

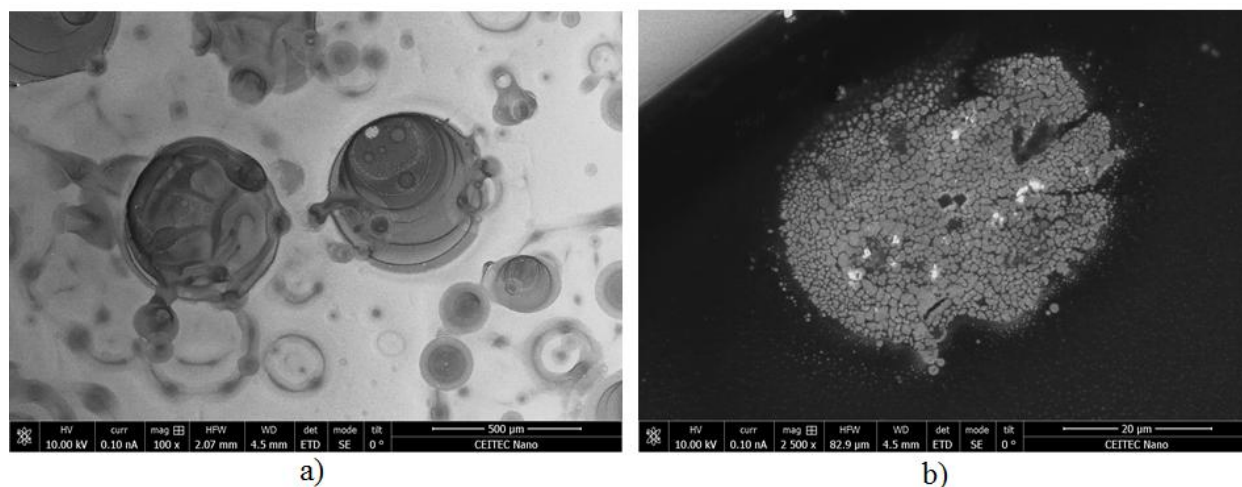
V této části jsou obrázky molekuly $\text{Cu}(\text{dbm})_2$ v dimethylformamidu o koncentraci 1 mM a 3 mM pořízené elektronovými mikroskopy od firem ThermoFisher Scientific a TESCAN. Obrázky 3.23 a 3.24 jsou pořízeny ihned po depozici a obrázek 3.25 po několika dnech.

3.3. VÝSLEDKY



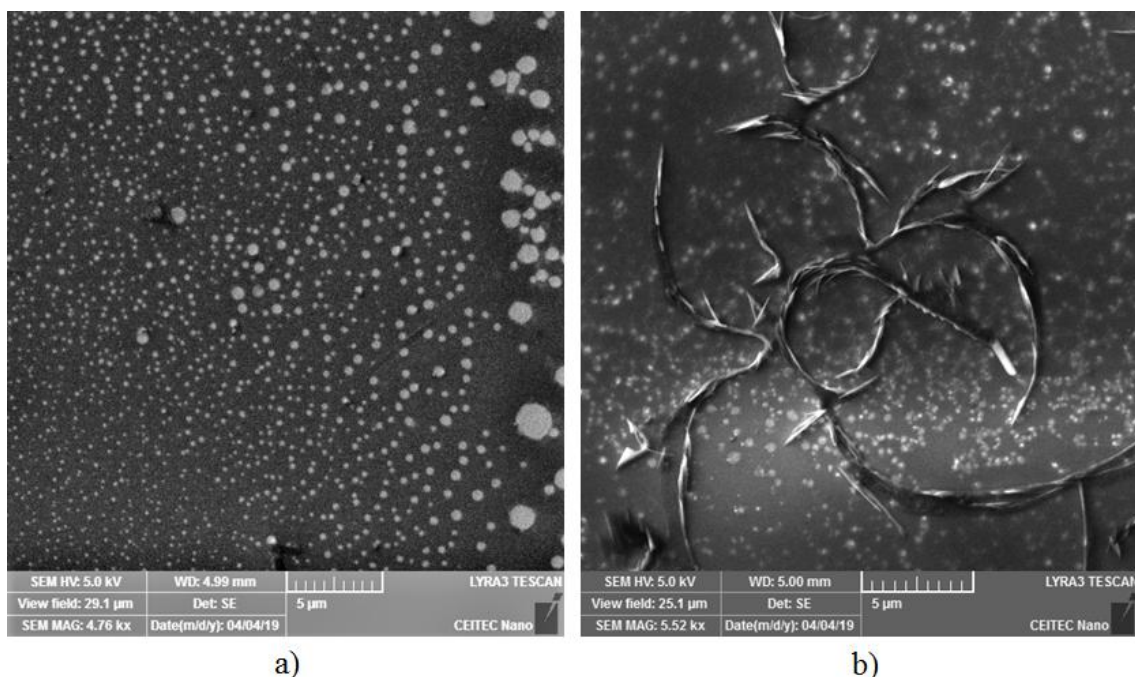
Obrázek 3.23: Povrch zlatého vzorku čerstvě po depozici roztoku s molekulou $\text{Cu}(\text{dbm})_2$ v dimetylformamidu o koncentraci 3 mM se zorným polem a) $23.7 \mu\text{m}$ a b) $1.61 \mu\text{m}$.

V obrázku 3.23 a) je vidět v kapce roztoku velký shluk krystalů molekuly $\text{Cu}(\text{dbm})_2$ a na snímku 3.23 b) je okraj kapky vytvořené roztokem dimetylformamidu s patrnými malými molekulárními krystalky $\text{Cu}(\text{dbm})_2$.



Obrázek 3.24: Povrch zlatého vzorku čerstvě po depozici roztoku s molekulou $\text{Cu}(\text{dbm})_2$ v dimetylformamidu o koncentraci 1 mM se zorným polem a) $2070 \mu\text{m}$ a b) $82.9 \mu\text{m}$.

V obrázku 3.24 a) jsou dvě velké kapky s coffee rings. Roztok byl tvořen DMF, které se z povrchu vzorku těžce dostává, proto jsou coffee rings stále vyplněné rozpouštědlem. Na snímku 3.24 b) jsou vidět krystalky molekuly $\text{Cu}(\text{dbm})_2$. Jedná se skutečně o krystalky molekuly, protože jde o totožný útvar jako na obrázku 3.23 a).

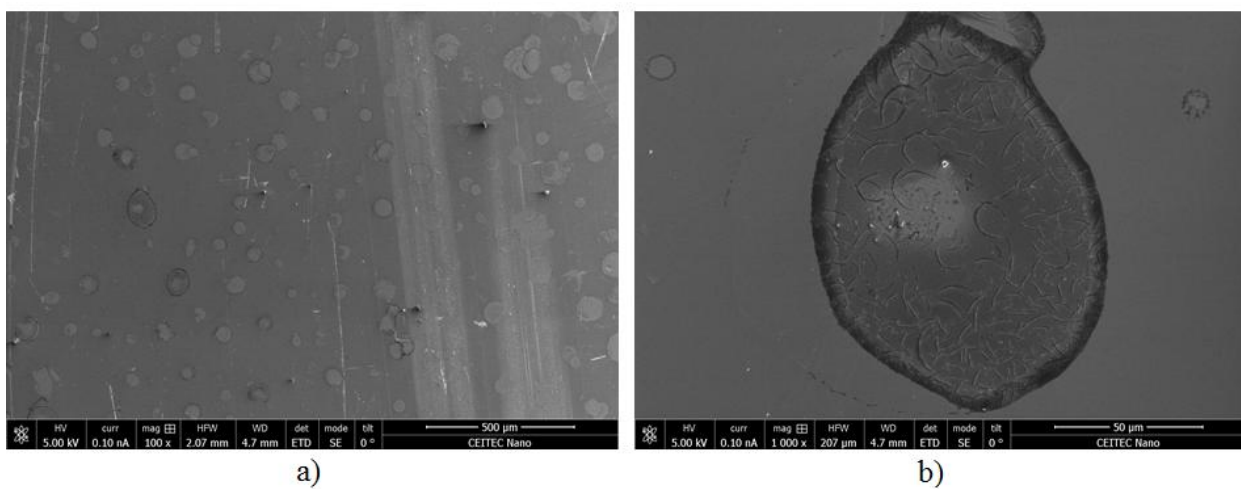


Obrázek 3.25: Povrch vzorku několik dní po depozici roztoku s molekulou $\text{Cu}(\text{dbm})_2$ v dimethylformamidu o koncentraci 1 mM se zorným polem a) $29.1 \mu\text{m}$ a b) $25.1 \mu\text{m}$.

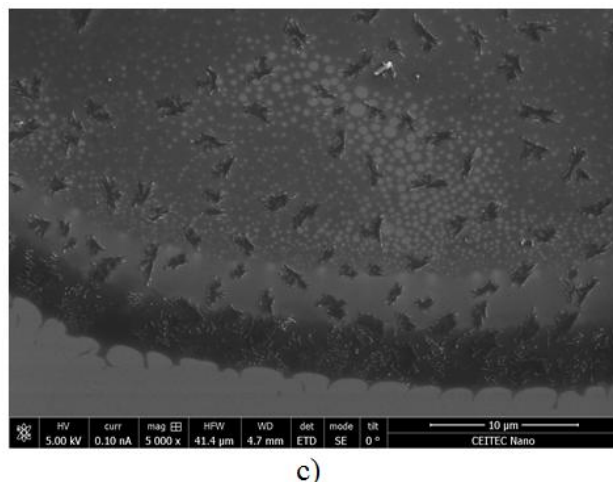
Na obrázku 3.25 a) je detail okraje kapky s bílými objekty, které jsou téměř homogenně uspořádané, s velkou pravděpodobností jde o krystalky molekuly $\text{Cu}(\text{dbm})_2$. Na obrázku 3.25 b) je povrch vzorku po několika dnech, na kterém se tvořily „řetízky“ a „vrány“ vzniklé z rozpouštědla (viz samotné rozpouštědlo DMF 3.12).

3.3.7.2. Obrázky $\text{Cu}(\text{dbm})_2$ na křemíku

Roztok $\text{Cu}(\text{dbm})_2$ byl deponován i na křemíkový substrát, jehož povrch po depozici je na obrázku 3.26. Koncentrace roztoku byla 1 mM a snímky byly pořízeny čerstvě po depozici.



3.3. VÝSLEDKY



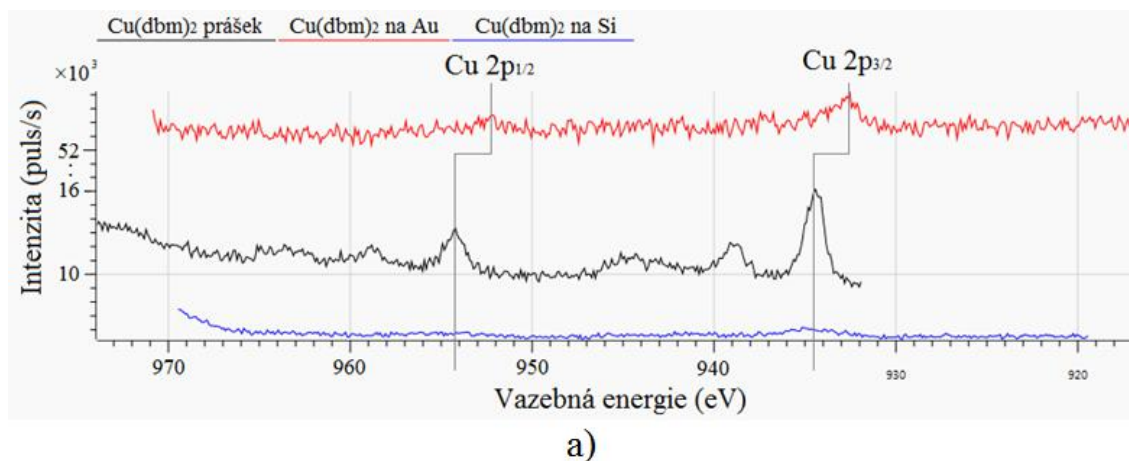
Obrázek 3.26: Povrch křemíkového vzorku čerstvě po depozici roztoku s molekulou $\text{Cu}(\text{dbm})_2$ v dimetylformamidu o koncentraci 1 mM se zorným polem a) 2070 μm , b) 207 μm a c) 41.4 μm .

Na obrázku 3.26 a) je vidět pokrytý povrch kapkami, snímek 3.26 b) znázorňuje detail jedné kapky, v které se nachází „řetízky“. Na snímku 3.26 c) je vidět okraj kapky s tmavými útvary nazvanými „vrány“ a bílými fleky. Všechny tyto objekty byly viděny v sekci rozpouštědel 3.12, proto je jim přisuzován vznik z rozpouštědla DMF.

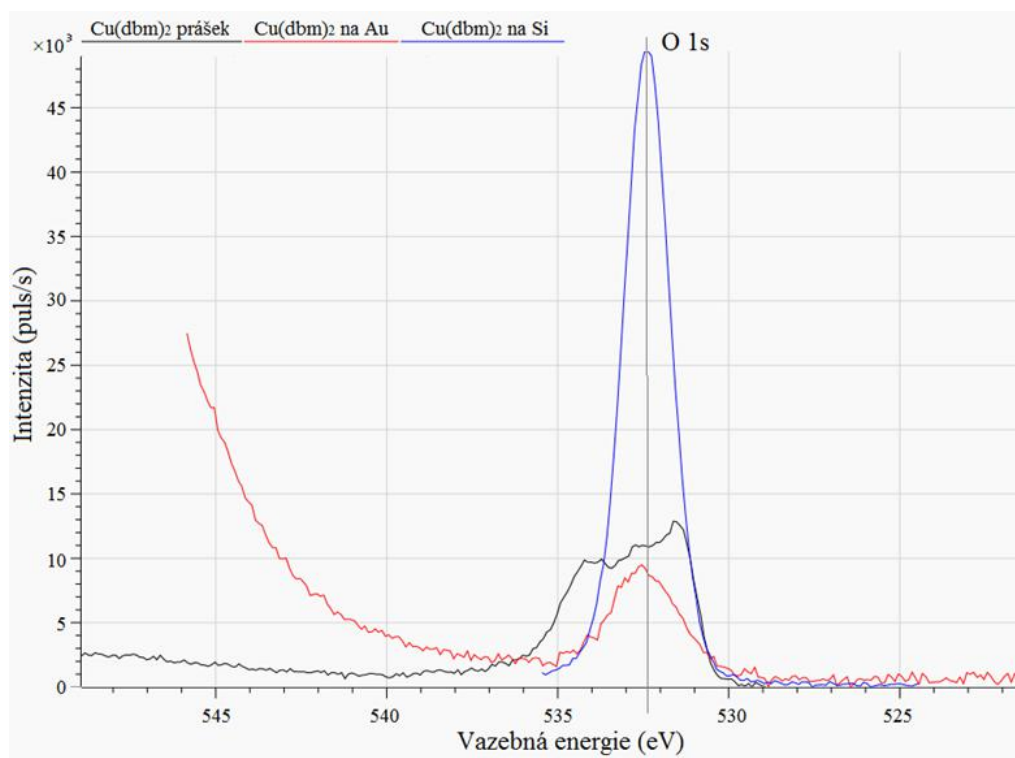
3.3.7.3. Fotoelektronová spektra $\text{Cu}(\text{dbm})_2$

V této části jsou uvedena fotoelektronová spektra molekuly $\text{Cu}(\text{dbm})_2$ v dimetylformamidu o koncentraci roztoku 1 mM. Na obrázku 3.27 jsou naměřená spektra v prášku s referenčními píky (černá), dále po depozici na zlatý substrát (červená) a po depozici na křemíkový substrát (modrá).

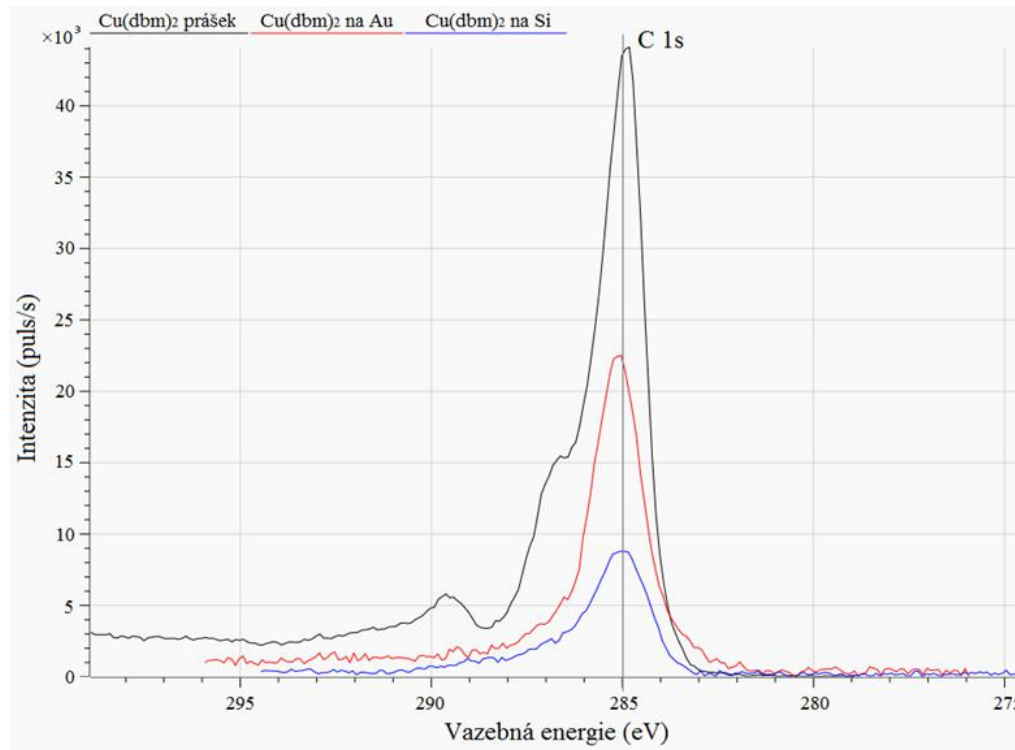
Na obrázku 3.16 jsou v jednotlivých snímcích fotoelektronová spektra a) mědi Cu 2p, b) kyslíku O 1s a c) uhlíku C 1s, které jsou základními prvky molekuly $\text{Cu}(\text{dbm})_2$.



3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST



b)



c)

Obrázek 3.27: Fotoelektronová spektra a) Cu 2p, b) O 1s a c) C 1s molekuly Cu(dbm)₂ v prášku (černá) a po deposici roztoku Cu(dbm)₂ v dimetylformamidu o koncentraci 1 mM na zlatý substrát (červená) a na křemíkový substrát (modrá).

3.3. VÝSLEDKY

3.3.7.4. Závěr části $\text{Cu}(\text{dbm})_2$

Pomocí ALI se deponovaly molekuly $\text{Cu}(\text{dbm})_2$ v roztoku s dimetylformamidem o koncentracích 1 mM a 3 mM na zlaté a křemíkové substráty.

V sekci 3.3.7 je ukázán tlakový pík a popsán jeho tvar (viz 3.22). Je velmi široký oproti píkům chloroformu nebo dichlormetanu (viz 3.13).

V sekci 3.3.7.1 jsou ukázány obrázky ze SEM s povrchy zlatých substrátů, na které se deponoval 1 mM a 3 mM roztok $\text{Cu}(\text{dbm})_2$ v dimetylformamidu. Obrázky byly pořízeny čerstvě nebo několik dní po depozici. Na obrázku 3.23 je povrch zlatého vzorku čerstvě po depozici 3 mM roztoku $\text{Cu}(\text{dbm})_2$ v dimetylformamidu. Na snímku 3.23 a) je vidět v kapce roztoku velký shluk krystalů molekuly $\text{Cu}(\text{dbm})_2$ a na snímku 3.23 b) je okraj kapky vytvořené roztokem dimetylformamidu s patrnými malými molekulárními krystalky $\text{Cu}(\text{dbm})_2$. Na obrázku 3.24 je povrch zlatého vzorku čerstvě po depozici 1 mM roztoku $\text{Cu}(\text{dbm})_2$ s dimetylformamidem. Na snímku 3.24 a) jsou dvě velké kapky s „coffee rings“. Roztok byl tvořen DMF, které se z povrchu vzorku těžce dostává, proto jsou coffee rings stále vyplněné rozpouštědlem. Na snímku 3.24 b) jsou vidět krystalky molekuly $\text{Cu}(\text{dbm})_2$. Na obrázku 3.25 a) je detail okraje kapky s bílými objekty, které jsou téměř homogenně uspořádané, s velkou pravděpodobností jde o krystalky molekuly $\text{Cu}(\text{dbm})_2$. Na obrázku 3.25 b) je povrch vzorku po několika dnech, na kterém se tvořily „řetízky“ a „vrány“ vzniklé z rozpouštědla (viz samotné rozpouštědlo DMF 3.12).

V sekci 3.3.7.2 jsou obrázky ze SEM s povrchem křemíkového substrátu, na který se deponoval 1 mM roztok $\text{Cu}(\text{dbm})_2$ s dimetylformamidem. Obrázky 3.26 jsou pořízeny ihned po depozici. Na snímku 3.26 a) je vidět pokrytý povrch kapkami, snímek 3.26 b) znázorňuje detail jedné kapky, v které se nachází „řetízky“. Na snímku 3.26 c) je vidět okraj kapky s tmavými útvary nazvané „vrány“ a bílými fleky. Všechny tyto objekty byly viděny v sekci rozpouštědel 3.12, proto je jim přisuzován vznik z rozpouštědla DMF.

V sekci 3.3.7.3 jsou uvedena fotoelektronová spektra a) mědi Cu 2p a kyslíku O 1s molekuly $\text{Cu}(\text{dbm})_2$ v dimetylformamidu o koncentraci roztoku 1 mM. Na obrázku 3.27 jsou naměřená spektra v prášku s referenčními píky (černá), dále po depozici na zlatý substrát (červená) a po depozici na křemíkový substrát (modrá). Vzorky byly vytaženy na vzduch a pak byly měřeny. Na snímku 3.27 a) je fotoelektronové spektrum mědi Cu 2p s komponentami Cu 2p_{3/2} a Cu 2p_{1/2} a satelitními píky. Spektra naměřená na zlatém vzorku jsou posunuta vůči referenčním hodnotám Cu 2p asi o 2.0 eV. Tento jev může být způsoben fyzisorpcí molekul na zlatě doprovázenou malým frakčním přenosem náboje ze vzorku, který zapříčiňuje nekonstantní chemický posuv u prvků C 1s a O 1s [8]. Na snímku 3.27 b) je fotoelektronové spektrum kyslíku O 1s, kde ze vzorků má nejsilnější signál křemíkový substrát, u kterého se na výstavbě kyslíkového píku podílí i nativní oxidová vrstva SiO₂. Pík kyslíku O 1s molekuly $\text{Cu}(\text{dbm})_2$ v prášku obsahuje navíc komponentu s vyšší vazebnou energií (asi 534.0 eV), která značí vazbu atomu kyslíku s uhlíkem [8]. Na snímku 3.27 c) je fotoelektronové spektrum uhlíku C 1s. Referenční pík C 1s u prášku molekuly $\text{Cu}(\text{dbm})_2$ je složen z píků patřící atomům uhlíku v aromatických jádrech a atomy uhlíku s vazbou ke kyslíkovým atomům a také ze satelitních píků, které se obvykle vyskytují ve fotoelektronových spektrech organických molekul díky procesu relaxace díry ve vnitřních hladinách [8].

3.3.8. Shrnutí výsledků $\text{Cu}(\text{dbm})_2$

Depozice molekuly $\text{Cu}(\text{dbm})_2$ je nepříjemná kvůli použitému rozpouštědлу dimethylformamidu, které se oproti chloroformu a dichlormetanu těžce dostávalo ze stěn komory a samotného pulsního ventilu. Ve fotoelektronových spektrech se avšak v případě zlatého i křemíkového substrátu naměřil dostatečný signál potvrzující výskyt prvků molekuly $\text{Cu}(\text{dbm})_2$. Depoziční parametry zlatého vzorku byly 300 mbar, 40 pulsů a doba otevření pulsního ventilu 5 ms. U křemíkového substrátu byl signál slabší oproti zlatému substrátu, tak jako v případě molekuly DM18N. Depoziční parametry křemíku byly stejné jako u zlata. Z naměřených skutečností je zřejmé, že se molekula $\text{Cu}(\text{dbm})_2$ deponuje na povrchu vzorku v celistvém stavu.

3.3. VÝSLEDKY

4. Závěr

Cílem mojí práce bylo seznámit se s novou metodou depozice pomocí vstříkovaní atomárních vrstev (ALI) od firmy Bihur Crystal a prozkoumat možnosti přístroje skrze depozici molekul DM15N, DM18N a $\text{Cu}(\text{dbm})_2$.

V práci byl vstříkován postupně pouze argonový plyn, který podal představu o tvarech píků a chování přístroje ALI při změně parametrů depozice. Pak se spolu s argonovým plynem vstříkovalo i rozpouštědlo chloroform. Z naměřených dat byla určena závislost množství a velikosti kapek při změně tlaku hnacího plynu a změně doby otevření pulsního ventilu. Byla vyzorována rostoucí závislost celkového počtu kapek nadeponovaných na vzorek a jejich velikostí na zvyšujícím tlaku hnacího plynu (viz 3.3.2.1). V případě doby otevření pulsního ventilu je závislost klesající, s delší dobou otevření pulsního ventilu ubývá množství a velikost kapek (viz 3.3.2.2). Byl také popsán povrch vzorků s rozpouštědlem pomocí elektronové mikroskopie.

Poslední vstříkování bylo provedeno z roztoků s molekulami DM15N, DM18N a molekulou $\text{Cu}(\text{dbm})_2$ a určitými rozpouštědly. Byly zkoumány povrchy vzorků při změně nastavených parametrů depozice v softwaru ALI, vliv vzduchu na povrch vzorků a chemických vazeb molekul při přesunu z UHV podmínek pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie od firmy Kratos Analytical. Povrch vzorků byl pozorován elektronovými mikroskopy od firem TESCAN a ThermoFisher Scientific těsně po depozici a také po několika dnech či týdnech. Další zkoumaný parametr byl materiál substrátu, kam se molekuly deponovaly. Byly použity vzorky křemíku a zlata.

K fragmentaci při depozici pomocí ALI dochází u několika molekul DM15N, u většiny molekul DM18N a molekula $\text{Cu}(\text{dbm})_2$ se deponuje nerozbitá. Výsledky je nutno vztahovat ke konkrétním vzorkům, protože náznaky píků se ve fotoelektronových spektrech s trochou představitivostí objevovaly. Vzorky DM15N byly vstříkovány při vysokých tlacích argonového plynu, čímž se tvořily větší kapky na vzorcích, a vyšším počtem pulsů. Oproti tomu DM18N se deponovalo při nižších tlacích nebo s menším počtem pulsů. Vstříkování roztoku $\text{Cu}(\text{dbm})_2$ v dimetylformamidu se na povrchu vzorku vyznačovalo velkými kapkami s molekulami uvnitř, což umožňuje lepší zaměření analyzované oblasti v XPS. Problém s nižším pokrytím vzorků u molekul DM15N a DM18N se dá vyřešit depozicí s vyšším počtem vstříkovacích pulsů, čímž se zaměření na vhodnou oblast na vzorku v XPS usnadní. Lehkým žíháním vzorku při depozici by se dalo také rovnoměrně rozprostřít nadeponované molekuly na povrchu. Pak by šlo jistě dosáhnout i celistvé molekulární vrstvy při vhodně nastavených parametrech depozice. Vhodné parametry pro získání obstojného pokrytí vzorku jsou uvedeny v tabulce 4.1.

Tabulka 4.1: Tabulka parametrů ALI k získání slušného pokrytí vzorku při depozici.

| Tlak hnacího plynu | Počet pulsů | Doba mezi pulsy (OFF) | Doba otevření pulsního ventilu (ON) |
|---------------------------|--------------------|------------------------------|--|
| 500 mbar | 200 a více | 30 s | 10 ms |

Pro analýzu chemických vazeb je lepší použít tlak hnacího plynu okolo 900 mbar, protože se na vzorku objevují větší kapky, na které není velký problém fokusovat rentgenový svazek. Homogenního pokrytí se dosáhne volbou nižšího tlaku. Objem nádoby pro roztok je 0.3 ml a zhruba 150 pulsů odpovídá 0.15 ml roztoku. Koncentrace roztoku 1 mM je hraniční, při nižší hodnotě by mělo dojít k depozici více homogenní vrstvy. Povrch vzorku

po depozici roztoku o koncentraci 3 mM obsahoval malý počet kapek, v kterých ale byly vidět molekulární krystaly. Fotoelektronová spektra pořízená ze zlatého vzorku po depozici se jeví jako nejvhodnější typ vzorku. V porovnání s křemíkovým vzorkem měl ve spektrech vyšší signál. Vliv vytažení vzorku z UHV podmínek pro přesun na další analýzu neměl vliv na výsledné složení molekul. Po několika dnech se na povrchu vzorku vytvářely zajímavé objekty, které byly podobné vzorkům po depozici samotných rozpouštědel.

Literatura

- [1] *ALI-1000: Atomic Layer Injection: User Manual*. BIHURCRYSTAL S.L. 2017.
- [2] *Atomic Layer Deposition*. Wikipedia [online]. 2019. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_layer_deposition
- [3] *Atomic Layer Injection (ALI)*. BihurCrystal [online]. 2018. Dostupné z: <https://bihurcrystal.com/>
- [4] *AXIS Supra (XPS) Surface Analysis Instrument*. Kratos Analytical a Shimadzu Group Company [online]. 2017. Dostupné z: <https://www.kratos.com/products/axis-supra>.
- [5] BARTOŠÍK, M. *Aplikace AFM/STM v oblasti nanotechnologií*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 89 s.
- [6] BENZIGER, J., FORREST, S. *Organic Vapor Phase Jet Deposition*. The Princeton University [online]. 2019. Dostupné z: <http://www.princeton.edu/~benziger/OVPD.pdf>
- [7] BRIGGS, D. a M. P. SEAH, ed. *Practical surface analysis*. 2nd ed. Chichester; New York: Aarau: Wiley; Salle + Sauerländer, 1990. ISBN 978-0-471-92081-6.
- [8] CICCULLO, Francesca, Mathias GLASER, Marie S. SÄTTELE, Samuel LENZ, Petr NEUGEBAUER, Yvonne RECHKEMMER, Joris VAN SLAGEREN a M. Benedetta CASU. *Thin film properties and stability of a potential molecular quantum bit based on copper(ii)*. Journal of Materials Chemistry C [online]. 2018, 6(30), 8028–8034. ISSN 2050-7526, 2050-7534. Dostupné z: doi:10.1039/C8TC02610F
- [9] ČECHAL, Jan. *Analýza povrchů a tenkých vrstev využitím fotoelektronové spektroskopie: Surface and thin film analysis by photoelectron spectroscopy*. Ph.D. Thesis. [V Brně: Vysoké učení technické], 2006. 26 s. ISBN 80-214-3209-8
- [10] *Dimension Icon with ScanAsyst: Instruction Manual*. Bruker Nano Surfaces [online]. 2010. Dostupné z: http://fullertonlab.pitt.edu/wp-content/uploads/2016/01/004-1023-000_DIMENSION-ICON-MANUAL-E.pdf
- [11] *Electrospray Ionization*. Wikipedia [online]. 2019. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Electrospray_ionization
- [12] EVANS, J. W., P. A. THIEL a M. C. BARTELT. *Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2D islands and 3D mounds*. SurfaceScience Reports [online]. 2006, 61(1-2), 1-128. ISSN 01675729. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfrep.2005.08.004
- [13] *Focused Ion Beam Equipped Scanning Electron Microscope: Instructions For Use*. B.m.: TESCAN a.s., 2011

LITERATURA

- [14] FRIEDMAN, Jonathan R. a Myriam P. SARACHIK. *Single-molecule Nanomagnets*. Annual Review of Condensed Matter Physics [online]. 2010, 1(1), 109–128. ISSN 1947-5454, 1947-5462. Dostupné z: doi:10.1146/annurev-conmatphys-070909-104053
- [15] GEORGE, Steven M., Byunghoon YOON a Arrelaine A. DAMERON. *Surface Chemistry for Molecular Layer Deposition of Organic and Hybrid Organic–Inorganic Polymers*. Accounts of Chemical Research [online]. 2009, 42(4), 498–508. ISSN 0001-4842, 1520-4898. Dostupné z: doi:10.1021/ar800105q
- [16] HAMANN, Chr., R. WOLTMANN, I-Po HONG, N. HAUPTMANN, S. KARAN a R. BERNDT. *Ultrahigh vacuum deposition of organic molecules by electrospray ionization*. Review of Scientific Instruments [online]. 2011, 82(3), 033903. ISSN 0034-6748, 1089-7623. Dostupné z: doi:10.1063/1.3553010
- [17] HOLČAPEK, M. *Ionizační techniky* Michal Holčapek - Mass Spectrometry Group [online]. 2019. Dostupné z: http://holcapek.upce.cz/teaching/02_Ionizacni_techiky.pdf
- [18] HRUBÝ, J. *Preparation and Characterization of Graphene Based Hybrid Materials*. Brno, 2017. 91 p. Master's thesis. Brno University of Technology. Faculty of Mechanical Engineering. Supervised by Ing. Petr NEUGEBAUER, Ph.D.
- [19] *Chemická depozice z plynné fáze*. Wikipedie [online]. 2018. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Chemick%C3%A1_depozice_z_plynn%C3%A9_f%C3%A1ze
- [20] KALYANI, N. Thejo, Hendrik SWART a S.J. DHOBLE. *Organic Light-Emitting Diode Fabrication and Characterization Techniques*. In: *Principles and Applications of Organic Light Emitting Diodes (OLEDs)* [online]. B.m.: Elsevier, 2017 [vid. 2019-03-21], s. 227–252. ISBN 978-0-08-101213-0. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-101213-0.00009-6
- [21] KAUFMANN, Elton N. *Characterization of Materials* [online]. 2014 [vid. 2019-03-21]. ISBN 978-0-471-26696-9. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/0471266965>
- [22] KRAJŇÁK, T. *Studium lokálně modifikovaných povrchů pro selektivní růst kobaltu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojího inženýrství, 2017. 33 s. Vedoucí doc. Ing. Jan Čechal, Ph.D.
- [23] LIU, Yan Fang, Qi Shan WANG, Shang Chao YUE a Si Si LI. *Differential Absorbance Spectroscopy in Studying Natural Organic Matter Reactivity in Disinfection By-Products Formation: Comparison and Applicability*. *Advanced Materials Research* [online]. 2011, 383–390, 3719–3723. ISSN 1662-8985. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.383-390.3719
- [24] LUNT, Richard R., Brian E. LASSITER, Jay B. BENZIGER a Stephen R. FORREST. *Organic vapor phase deposition for the growth of large area organic electronic devices*. Applied Physics Letters [online]. 2009, 95(23), 233305. ISSN 0003-6951, 1077-3118. Dostupné z: doi:10.1063/1.3271797

- [25] MAIORANO, Vincenzo, Francesca MATINO, Roberto CINGOLANI, Julie THOMPSON a Robert I. R. BLYTH. *X-ray excited visible luminescence spectroscopy of organic materials using a portable optical spectrometer*. Journal of Synchrotron Radiation [online]. 2005, 12(5), 690–695. ISSN 0909-0495. Dostupné z: doi:10.1107/S090904950501931X
- [26] MARTIN, Peter M., ed. *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology*. 3. ed. Amsterdam: Elsevier, 2010. ISBN978-0-8155-2031-3
- [27] MENG, Xiangbo. *An overview of molecular layer deposition for organic and organic-inorganic hybrid materials: mechanisms, growth characteristics, and promising applications*. Journal of Materials Chemistry A [online]. 2017, 5(35), 18326–18378. ISSN 2050-7488, 2050-7496. Dostupné z: doi:10.1039/C7TA04449F
- [28] MIRONOV, V. L. *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*. Institute for physics of microstructures, The Russian Academy of Sciences [online]. 2004. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/317042630_Fundamentals_of_Scanning_Probe_Microscopy
- [29] NEHASIL, V. *Princip RHEED* [online]. Katedra fyziky povrchů a plazmatu MFF UK. Dostupné z: <https://physics.mff.cuni.cz/kfpp/povrchy/metoda/rheed-principy>
- [30] NOVÁK, J., etc. *Fyzikální chemie bakalářský a magisterský kurz* [online]. 2016. VŠCHT Praha. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/FCH4Mgr.pdf>
- [31] OURA, Kenjiro, Viktor Grigor'evič LIFŠIC, A. A. SARANIN, A. V. ZOTOV a M. KATAYAMA. *Surface science: an introduction*. Berlin Heidelberg New York: Springer, 2003. Advanced texts in physics. ISBN 978-3-540-00545-2.
- [32] PERKSION, J. *Organic Field-Effect Transistors* [online]. Massachusetts Institute of Technology (MIT). 2017. Dostupné z: <http://web.mit.edu/~joyp/Public/OFET%20Term%20Paper.pdf>
- [33] POWELL, Cedric. *X-ray Photoelectron Spectroscopy Database XPS, Version 4.1, NIST Standard Reference Database 20* [online]. B.m.: National Institute of Standards and Technology. 1989 [vid. 2019-05-23]. Dostupné z: doi:10.18434/t4t88k
- [34] *Proces PVD*. Centrum výzkumu Řež s.r.o. [online]. 2019. Dostupné z: http://enpedie.cz/wiki/Proces_PVD
- [35] RAUSCHENBACH, S. *Electrospray Ion Beam Deposition*. Rauschenbach Research [online]. University of Oxford. Department of Chemistry. <http://rauschenbach.chem.ox.ac.uk/home#methods>
- [36] *Scanning Tunneling Mikroskope*. Wikipedia [online]. 2019. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_tunneling_microscope
- [37] SOMASUNDARAN, P. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Taylor & Francis [online]. 2006. Dostupné z: doi:10.1081/E-ESCS-120000609

LITERATURA

- [38] SUZUKI, Hitoshi, Toshiki YAMADA a Shinro MASHIKO. *Deposition of Thermally Unstable Molecules with the Spray-Jet Technique on Au(111) Surface*. The Journal of Physical Chemistry B [online]. 2005, 109(27), 13296–13300. ISSN 1520-6106, 1520-5207. Dostupné z: doi:10.1021/jp051388t
- [39] STENHAGEN, E. a E. K. RIDEAL. *The interaction between porphyrins and lipid and protein monolayers*. The Biochemical Journal. 1939, 33(10), 1591–1598. ISSN 0264-6021.
- [40] ŠAMOŘIL, Tomáš. *Aplikace fokusovaného iontového a elektronového svazku v nanotechnologiích*. Brno, 2016. Vysoké učení technické v Brně.
- [41] Techopedia – The IT Education Site. *Shadow Mask*. Janalta Interactive network [online]. 2019. Dostupné z: <https://www.techopedia.com/definition/2285/shadow-mask>
- [42] TERSOFF, J. a D. R. HAMANN. *Theory of the scanning tunneling microscope*. Physical Review B [online]. 1985, 31(2), 805–813. ISSN 0163-1829. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.31.805
- [43] *Thermo scientific XPS simplified - Elements Table*. Thermo Fisher Scientific Inc. [online]. 2013-2019. Dostupné z: <https://xpssimplified.com/periodictable.php>
- [44] *TOXNET – TOXICOLOGY DATA NETWORK* [online]. 2018. U.S. National Library of Medicine. Dostupné z: <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+66>
- [45] *UNIVERSAL OVJP (Organic Vapor Jet Printing)*. Universal Display Corporation [online]. 2018. Dostupné z: <https://oled.com/solutions/oled-technologies/universal-ovjp-organic-vapor-jet-printing/>
- [46] ZAMBELLI, T., Y. BOUTAYEB a J.-P. SAUVAGE. *DEPOSITION OF LARGE ORGANIC MOLECULES IN ULTRA-HIGH VACUUM: A COMPARISON BETWEEN THERMAL SUBLIMATION AND PULSE-INJECTION*. International Journal of Nanoscience [online]. 2004, 03(03), 331–341. ISSN 0219-581X, 1793-5350. Dostupné z: doi:10.1142/S0219581X04002115
- [47] *[1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene]dichlorocobalt(II)* Merck KGaA, Darmstadt, Germany [online]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/555134?lang=en®ion=CZ>

5. Seznam použitých zkratek a symbolů

| | |
|---------------------|--|
| E_B | vazební energie elektronu v atomu |
| E_K | kinetická energie emitovaného elektronu z atomu |
| Φ | výstupní práce spektrometru |
| ν | frekvence |
| P_{final} | finální hodnota tlaku |
| P_{gas} | hodnota tlaku hnacího plynu |
| $P_{pre-injection}$ | hodnota tlaku argonu v krabici ALI |
| AFM | Mikroskopie atomárních sil (<i>Atomic Force Microscopy</i>) |
| ALI | Vstřikování atomárních vrstev (<i>Atomic Layer Injection</i>) |
| CL | Chloroform |
| CVD | Chemická depozice z plynné fáze (<i>Chemical Vapour Deposition</i>) |
| DCM | Dichlormethan |
| DMF | Dimethylformamid |
| ESI | Ionizace elektrosprejem (<i>Electrospray Ionization</i>) |
| ES-IBD | Depozice iontového svazku elektrosprejem (<i>Electrospray Ion Beam Deposition</i>) |
| MBE | Molekulární svazková epitaxe (<i>Molecular Beam Epitaxy</i>) |
| ML | monovrstva (<i>Monolayer</i>) |
| MLD | Depozice molekulových vrstev (<i>Molecular layer Deposition</i>) |
| Nano-ESI | Nanoelektrosprej (<i>Nano-Electrospray Ionization</i>) |
| OFET | Organický tranzistor řízený elektrickým polem (<i>Organic Field-Effect Transistor</i>) |
| OMBE | Svazková epitaxe organických molekul (<i>Organic Molecular Beam Epitaxy</i>) |
| OLED | Organická světelná dioda (<i>Organic Light-Emitting Diode</i>) |
| OVJP | Organické tryskání (<i>Organic Vapor Jet Printing</i>) |
| OVPD | Depozice organických látek z plynné fáze (<i>Organic Vapor Phase Deposition</i>) |
| PVD | Fyzikální depozice z plynné fáze (<i>Physical Vapour Deposition</i>) |

| | |
|---------------|--|
| RHEED | Reflexní vysoko-energievá difrakce elektronů (<i>Reflection High – Energy Diffraction</i>) |
| SE | Sekundární elektron (<i>Secondary Electron</i>) |
| SEM | Rastrovací elektronová mikroskopie (<i>Scanning Electron Microscopy</i>) |
| STM | Rastrovací tunelovací mikroskopie (<i>Scanning Tunneling Microscopy</i>) |
| ToF-MS | Průletový hmotnostní spektrometr (<i>Time-of-Flight – Mass Spectroscopy</i>) |
| UHV | Ultra vysoké vakuum (<i>Ultra High Vacuum</i>) |
| WD | Pracovní vzdálenost (<i>Working Distance</i>) |
| XPS | Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>) |