



Samoorganizacja nanostruktur molekularnych na powierzchni tlenków metali

Szymon Godlewski

Praca doktorska napisana pod kierunkiem
profesora doktora habilitowanego
Marka Szymońskiego
w Zakładzie Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii
Uniwersytetu Jagiellońskiego

Kraków 2011

Serdecznie dziękuję mojemu Promotorowi, profesorowi doktorowi habilitowanemu Markowi Szymońskiemu za zainteresowanie mnie tematyką mikroskopii bliskich oddziaływań i nanostruktur molekularnych, umożliwienie wykonania eksperymentów oraz nieustającą opiekę naukową.

Dziękuję również wszystkim pracownikom Zakładu Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii za życzliwe wsparcie naukowe i niepowtarzalną atmosferę. Szczególne słowa podziękowań kieruję do doktora Janusza Budziocha, opiekuna wykorzystywanej przeze mnie aparatury naukowej, a także do magistra Antoniego Tekiela za życzliwe rady i głęboko inspirujące dyskusje nad wykonywanymi doświadczeniami. Składam również podziękowania doktorowi Jakubowi Prauznerowi-Behcickiemu za owocne rozmowy o eksperymentach związanych z molekułami kwasu tereftalowego.

Mojej Żonie i Bliskim dziękuję za wsparcie i cierpliwość, którą mi okazali.

Spis treści

Wykaz skrótów użytych w pracy	5
1. Wstęp.....	6
2. Podstawy fizyczne wykorzystywanych technik doświadczalnych i zachodzących procesów	10
2.1. Skaningowa mikroskopia tunelowa	10
2.2. Teoretyczny opis procesu tunelowania	14
2.3. Manipulacja ostrzem STM.....	19
2.3.1. Manipulacja pozioma	20
2.3.2. Manipulacja pionowa	23
2.3.3. Manipulacja indukowana nieelastycznie tunelującymi elektronami.....	25
2.3.4. Manipulacja indukowana polem elektrycznym.....	26
2.4. Samoorganizacja nanostruktur molekularnych	27
2.5. Teoria funkcjonału gęstości w obliczeniach struktury molekuł na powierzchniach krystalicznych	33
2.5.1. Teoria Hohenberga-Kohna	34
2.5.2. Równania Kohna-Shama.....	35
2.5.3. Przybliżenia funkcjonału wymiennie-korelacyjnego	38
3. Przebieg eksperymentu	39
3.1. Układ eksperymentalny.....	39
3.2. Podłoża monokrystaliczne	45
3.2.1. $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$	45
3.2.2. $\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$	49
3.3. Molekuły organiczne.....	52
3.3.1. Molekuła kwasu tereftalowego (TPA)	53
3.3.2. Molekuła PTCDA	55
3.3.3. Molekuła ftalocyjaniny miedzi (CuPc)	61
3.3.4. Molekuła Violet Lander	64
3.4. Przygotowanie próbek.....	70
4. TPA/ $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$: Chemiczna funkcjonalizacja powierzchni warstwą molekularną.....	73
4.1. Pionowa orientacja molekuł w warstwie	75

4.2. Obrazowanie różnych szczegółów warstwy – kontrasty STM	79
4.3. Defekty struktury i stabilność warstwy.....	88
4.3.1. Stabilność warstwy wobec skanowania	88
4.3.2. Podstawowe defekty strukturalne.....	89
4.3.3. Stabilność warstwy w powietrzu.....	91
4.4. Wnioski	93
5. Struktury zbudowane z molekuł PTCDA – wpływ temperatury podłoża.....	94
5.1. Molekuły PTCDA na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$	95
5.1.1. Wpływ ilości molekuł na samoorganizację.....	96
5.1.2. Wpływ temperatury podłoża na otrzymane nanostruktury	99
5.1.3. Destrukcja nanostruktur	102
5.2. PTCDA/ $\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$ – ograniczona samoorganizacja	103
5.2.1. PTCDA/ $\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$ – jednowymiarowe łańcuchy molekularne.....	103
5.2.2. Większe pokrycia PTCDA/ $\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$ – ograniczenia samoorganizacji.....	111
5.3. Wnioski	116
6. CuPc/ $\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$: Kontrolowana reorientacja struktury	117
6.1. Pojedyncze molekuły – złamanie czterokrotnej symetrii	118
6.2. Pełna warstwa molekularna	123
6.3. Kompletna reorientacja struktury molekularnej.....	129
6.4. Wnioski	132
7. Violet Lander – chodząca molekula.....	133
7.1. Uporządkowana adsorpcja molekuł Violet Lander na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$	134
7.2. Molekuły Violet Lander na powierzchni $\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$ – wpływ temperatury podłoża.....	138
7.3. Molekuły Violet Lander – manipulacja na powierzchni.....	143
7.4. Wnioski	149
8. Podsumowanie	151
Bibliografia.....	157

Wykaz skrótów użytych w pracy

- STM – skaningowy mikroskop tunelowy (ang. *scanning tunneling microscope*)
- AFM – mikroskop sił atomowych (ang. *atomic force microscope*)
- ncAFM – mikroskop sił atomowych w trybie bezkontaktowym (ang. *non-contact atomic force microscope*)
- SPM – mikroskopia bliskich oddziaływań (ang. *scanning probe microscopy*)
- LEED – dyfrakcja niskoenergetycznych elektronów (ang. *low energy electron diffraction*)
- CCM – tryb stałego prądu (ang. *constant current mode*)
- CHM – tryb stałej wysokości (ang. *constant height mode*)
- DFT – teoria funkcjonału gęstości (ang. *density functional theory*)
- CuPc – ftalocyjanina miedzi (ang. *copper phthalocyanine*)
- H₂-Pc – ftalocyjanina niemetaliczna (ang. *phthalocyanine*)
- PTCDA – di-bezwodnik perylenu-3,4,9,10-tetra-karboksylowy (ang. *3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride*)
- VL – molekula Violet Lander
- TPA – kwas tereftalowy (ang. *terephthalic acid*)
- LUMO – najniższy nieobsadzony orbital molekularny (ang. *lowest unoccupied molecular orbital*)
- HOMO – najwyższy obsadzony orbital molekularny (ang. *highest occupied molecular orbital*)
- VASP – pakiet symulacyjny DFT, Vienna ab initio simulation package
- MBE – epitaksja z wiązki molekularnej (ang. *molecular beam epitaxy*)
- SXRD – powierzchniowa dyfrakcja promieni X (ang. *surface X-ray diffraction*)
- MOF – sieć metaloorganiczna (ang. *metal organic framework*)
- XPS – rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (ang. *X-ray photoelectron spectroscopy*)
- spektroskopia NEXAFS – rentgenowska spektroskopia absorpcyjna struktury subtelnej przy krawędzi absorpcji (ang. *near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy*)
- TBP – grupa 3,5-di-tert-butylo-fenylowa (ang. *3,5-di-tert-butyl-phenyl*)
- ML – monowarstwa (ang. *monolayer*)
- SAM – samoorganizująca się warstwa molekularna (ang. *self-assembling monolayer*)
- LDOS – lokalna gęstość stanów (ang. *local density of states*)
- RT – temperatura pokojowa (ang. *room temperature*)

Rozdział 1

Wstęp

Chemiczna funkcjonalizacja powierzchni krystalitów odgrywa niezwykle ważną rolę zarówno z punktu widzenia potencjalnych zastosowań technologicznych, jak i podstawowych badań właściwości materii. Kontrolowana modyfikacja chemicznych i fizycznych właściwości powierzchni osiągana poprzez pokrywanie molekułami organicznymi była tematem licznych eksperymentów i symulacji teoretycznych w okresie ostatnich dziesięcioleci [1-11]. W ostatnim czasie obserwuje się zainteresowanie nie tylko płaskimi powierzchniami. Sięgnięto również po bardziej wyszukane obiekty, jakimi są nanocząstki, czy też nanodruty [12-14]. Szybko rosnąca popularność funkcjonalizacji chemicznej ma swoje źródło w szerokim spektrum praktycznych zastosowań. Do dnia dzisiejszego zarówno płaskie powierzchnie, jak i nanocząstki i nanodruty zmodyfikowane poprzez naniesione molekuły wyposażone w specjalnie zaprojektowane grupy funkcyjne znalazły szereg zastosowań w wielu dyscyplinach od medycyny i biotechnologii poczynając, poprzez elektronikę i optoelektronikę, aż na sensorach gazów skończywszy. W przypadku płaskich powierzchni wysiłki włożone w wytyczanie możliwych dróg modyfikacji struktury i właściwości próbek doprowadziły do połączenia dwóch niezwykle ważnych grup materiałów, mianowicie podłoży monokrystalicznych z molekułami organicznymi. W szczególności samoorganizacja struktur znalazła się w centrum uwagi w okresie ostatnich lat, jako niezwykle potężne narzędzie do wytwarzania struktur ze zmodyfikowanymi właściwościami. Daje ona możliwości ekonomicznego formowania nanostruktur w geometrii równoległej (ang. *parallel geometry*) równocześnie na dużych obszarach [15-17]. Cienkie warstwy molekuł organicznych były w ostatnich latach przedmiotem badań pokazujących, że

procesy samoorganizacji związane są z finezyjnym współzawodnictwem oddziaływań międzymolekularnych i wiązania molekuł z podłożem [16-25]. Co za tym idzie, doprowadzenie do syntezy odpowiednich molekuł mogących znaleźć zastosowania w praktyce wymaga dogłębnego poznania korelacji struktury chemicznej z możliwościami wzrostu epitaksjalnego. Jak pokazały dotychczasowe prace samoorganizacja struktur molekularnych pozwala formować stabilne, charakteryzujące się wysoką jakością warstwy molekularne modyfikujące właściwości podłoża i prowadzące do ich funkcjonalizacji [4-11]. Podobnie, kwazi-jednowymiarowe łańcuchy molekularne i pojedyncze molekuly przyciągają uwagę naukowców na całym świecie w kontekście niezwykle obiecujących przyszłościowych zastosowań w ramach monomolekularnej elektroniki, przy czym te pierwsze mogłyby znaleźć zastosowanie jako druty molekularne łączące poszczególne części układu, zaś pojedyncze molekuly pełniłyby rolę elementów aktywnych wykonujących operacje. W porównaniu do współczesnej technologii półprzewodnikowej wykorzystanie pojedynczych molekuł pozwoliłoby osiągnąć wysoki stopień miniaturyzacji. Jednym z największych wyzwań współczesnej nanotechnologii jest zbudowanie urządzeń monomolekularnych działających w skali rozmiarów, w której zdecydowanie dominują prawa mechaniki kwantowej. Taką koncepcję urządzeń monomolekularnych wprowadził Joachim i współpracownicy [26], który zaproponował, że wszystkie niezbędne połączenia funkcyjne mogą zostać zintegrowane w ramach jednej molekuly wykonującej operacje.

Większość dotychczas prowadzonych badań nad właściwościami czy to pojedynczych molekuł organicznych, czy też większych struktur molekularnych wykonywana była na powierzchniach metalicznych. Wiązało się to z daleko posuniętą znajomością ich struktury, zarówno geometrycznej jak i elektronowej, w porównaniu do innych materiałów. Jednakże ostatnio obserwuje się rosnące zainteresowanie powierzchniami półprzewodnikowymi i nieprzewodzącymi, w tym krystalicznymi próbkami tlenków metali [27-34]. Dotychczas kilka różnych tlenków, takich jak TiO_2 , ZnO , AgO , Al_2O_3 , ZrO_2 [27-32] znalazło zastosowanie jako podkłady do badania samoorganizacji struktur, jednak to właśnie TiO_2 jest zdecydowanie najczęściej badanym tlenkiem, traktowanym niemalże jako modelowy układ tlenku metalu [33]. Jego popularność znajduje swoje źródło w szerokim wachlarzu praktycznych aplikacji takich jak kataliza, produkcja sensorów, pokryć antykorozyjnych, czy też urządzenia optoelektroniczne i zastosowania w medycynie [33, 35-40]. Biorąc to pod uwagę można dojść do wniosku, że samoorganizacja struktur molekularnych jest jednym z najbardziej obiecujących kierunków badań powierzchni tlenku tytanu.

W obliczu przedstawionych tu zagadnień niezwykle użytecznym narzędziem badawczym jest skaningowy mikroskop tunelowy (STM) pozwalający nie tylko obrazować struktury molekularne, ale także dający wgląd we właściwości elektronowe i to w subnanometrowej skali. Co więcej, daje on również niespotykane możliwości niezwykle precyzyjnego manipulowania obiektami na powierzchniach.

Głównym celem niniejszej pracy jest zbadanie możliwości tworzenia nanostruktur molekularnych takich jak uporządkowane warstwy i struktury kwazi-jednowymiarowe zbudowane z modelowych planarnych molekuł organicznych TPA, PTCDA i CuPc na powierzchniach rutylu $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ i $\text{TiO}_2(011)-(2\times 1)$, a także przeanalizowanie wpływu różnych czynników zewnętrznych, takich jak temperatura próbek podczas nanoszenia molekuł, wygrzewanie gotowych struktur, czy wreszcie ilość naniesionych molekuł na jakość i rodzaj tworzonych nanostruktur. Wykorzystanie dwóch odmiennych powierzchni ditlenku tytanu pozwala ocenić wpływ struktury geometrycznej na zachodzące na powierzchni procesy samoorganizacji. Uzupełnieniem są badania molekuł Violet Lander specjalnie zaprojektowanych do celów elektroniki monomolekularnej. W ramach tych eksperymentów po raz pierwszy prowadziłem badania adsorpcji dużych molekuł organicznych posiadających grupy boczne, tzw. nogi, na powierzchni tlenku metalu, a także przetestowałem możliwość wykonywania kontrolowanej manipulacji tych molekuł z precyzją atomową przy użyciu ostrza mikroskopu tunelowego.

Struktura niniejszej pracy jest następująca: w rozdziale 2 opisana jest zasada działania mikroskopu STM, podstawowego urządzenia wykorzystywanego w przedstawionych w pracy eksperymentach, z uwzględnieniem technik manipulacji molekuł na powierzchni. Ponadto rozdział ten zawiera opis podstaw teoretycznych samoorganizacji struktur molekularnych na powierzchniach krystalicznych, a także wprowadzenie do teorii funkcjonału gęstości, na której opierają się obliczenia teoretyczne, których rezultaty przedstawione są w pracy. Rozdział 3 zawiera opis układu eksperymentalnego oraz procesów preparatyki próbek i nanoszenia molekuł organicznych. W rozdziale tym opisane są również wykorzystywane podłoża krystaliczne $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ i $\text{TiO}_2(011)-(2\times 1)$, a także przedstawione są molekuły organiczne: TPA, PTCDA, CuPc i Violet Lander. Zawiera on również podsumowanie wcześniejszych prac dotyczących tych molekuł. W rozdziale 4 przedstawione są wyniki badań pełnej warstwy molekularnej tworzonej przez molekuły TPA. Rozdział 5 zawiera analizę nanostruktur molekularnych formowanych w różnych warunkach przez molekuły PTCDA. W rozdziale 6 opisane jest zachowanie molekuł CuPc, w tym tworzenie dobrze uporządkowanych struktur i zaprezentowane są możliwości zmiany orientacji molekuł

w warstwie pod wpływem wygrzewania termicznego. W rozdziale 7 przedstawiona jest szczegółowa dyskusja geometrii adsorpcji i zachowania molekuł Violet Lander, a także opisane są eksperymenty dotyczące kontrolowanej manipulacji molekuł na powierzchniach ditlenku tytanu. Ostatnią część stanowi rozdział 8 będący podsumowaniem uzyskanych wyników.

Projekt był współfinansowany ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach umowy nr 0313/B/H03/2009/36 oraz ze środków Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej w ramach stypendium z programu START (umowa nr 36/2010).

Szymon Godlewski jest stypendystą w ramach projektu „Doctus – Małopolski fundusz stypendialny dla doktorantów” współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.

Artykuły częściowo oparte na zaprezentowanych w pracy wynikach badań:

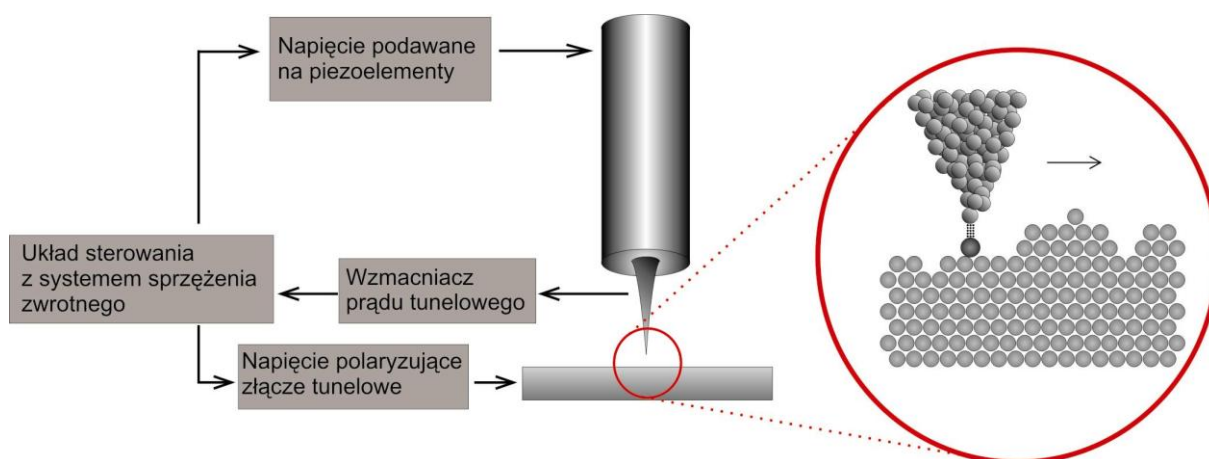
1. Antoni Tekiel, Jakub S. Prauzner-Bechcicki, Szymon Godlewski, Janusz Budzioch, Marek Szymoński, “Self-Assembly of Terephthalic Acid on Rutile $\text{TiO}_2(110)$: Toward Chemically Functionalized Metal Oxide Surfaces”, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 12606,
2. Antoni Tekiel, Szymon Godlewski, Janusz Budzioch, Marek Szymoński, „Nanofabrication of PTCDA molecular chains on rutile $\text{TiO}_2(011)-(2\times 1)$ surfaces”, *Nanotechnology* 19 (2008) 495304,
3. Jakub S. Prauzner-Bechcicki, Szymon Godlewski, Antoni Tekiel, Piotr Cyganik, Janusz Budzioch, Marek Szymoński, “High-Resolution STM Studies of Terephthalic Acid Molecules on Rutile $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ Surfaces”, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 9309,
4. Szymon Godlewski, Antoni Tekiel, Janusz Budzioch, Andre Gourdon, Jakub S. Prauzner-Bechcicki, Marek Szymoński, „Adsorption of Large Organic Molecules on Clean and Hydroxylated Rutile $\text{TiO}_2(110)$ Surfaces”, *ChemPhysChem* 10 (2009) 3278,
5. Szymon Godlewski, Antoni Tekiel, Jakub S. Prauzner-Bechcicki, Janusz Budzioch, Marek Szymoński, „Controlled Reorientation of CuPc Molecules in Ordered Structures Assembled on the $\text{TiO}_2(011)-(2\times 1)$ Surface”, *ChemPhysChem* 11 (2010) 1863,
6. Filip Zasada, Witold Piskorz, Szymon Godlewski, Jakub S. Prauzner-Bechcicki, Antoni Tekiel, Janusz Budzioch, Piotr Cyganik, Marek Szymoński, Zbigniew Sojka, „Chemical Functionalization of the $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ Surface by Deposition of Terephthalic Acid Molecules. A Density Functional Theory and Scanning Tunneling Microscopy Study”, *J. Phys. Chem. C* (2011), DOI: 10.1021/jp111014r.

Rozdział 2

Podstawy fizyczne wykorzystywanych technik doświadczalnych i zachodzących procesów

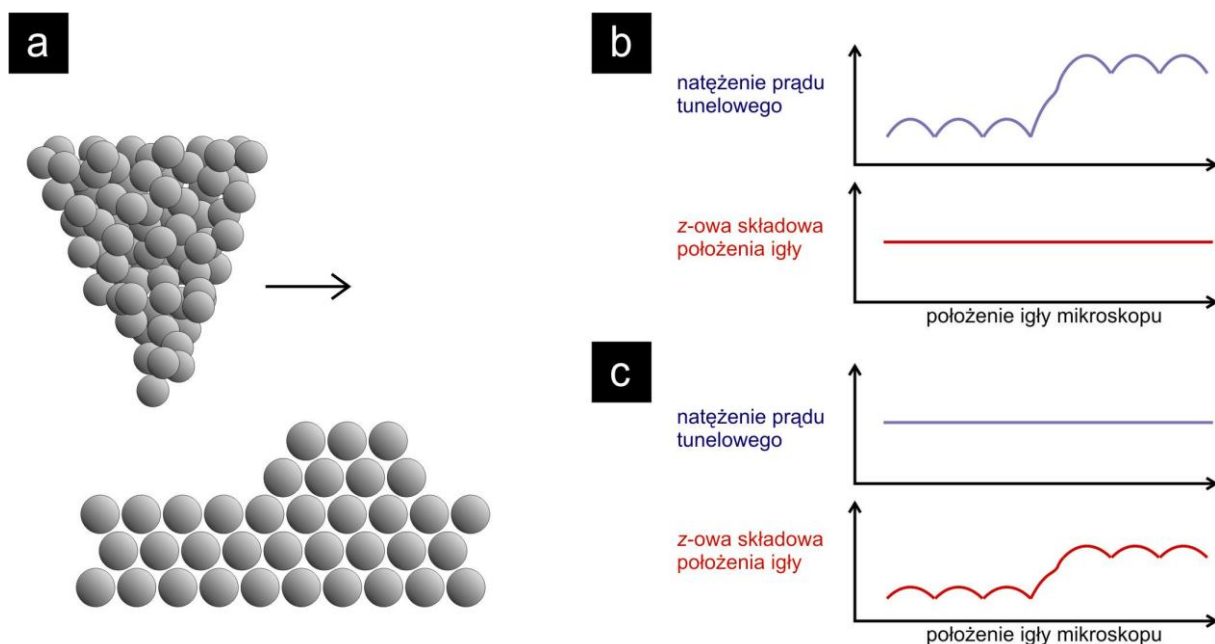
2.1 Skaningowa mikroskopia tunelowa

Skaningowy mikroskop tunelowy (STM) był pierwszym z serii urządzeń zaliczanych do grupy mikroskopów bliskich oddziaływań (SPM). Został skonstruowany w roku 1981 przez dwóch pracowników IBM Research Division: Gerda Binniga i Heinricha Rohrera i w ciągu kilku lat stał się jednym z najczęściej używanych narzędzi w fizyce powierzchni. Wynalazek ten miał tak doniosłe znaczenie dla rozwoju badań powierzchni, że jego twórcy zostali uhonorowani nagrodą Nobla w dziedzinie fizyki w roku 1986. Mikroskop tunelowy jest przedstawiony schematycznie na rysunku 2.1.1. Zasada działania mikroskopu opiera się na wykorzystaniu efektu tunelowego. Podstawowym elementem urządzenia jest atomowo ostra metaliczna igła, która zbliżana jest do badanej próbki na odległość kilku angstromów ($\text{\AA}$), a pomiędzy igłą i próbką przykładane jest napięcie kilku woltów. Klasycznie rzecz ujmując wysokość bariery pomiędzy próbką i igłą jest większa niż energia elektronów, co uniemożliwia przepływ prądu. Jednakże zanikające w obszarze przerwy funkcje falowe ostrza i próbki przekrywają się, gdy zbliżymy ostrze wystarczająco blisko próbki. Umożliwia to tunelowanie elektronów pomiędzy elektrodami. Natężenie prądu tunelowego ma typowo wartości rzędu od piko do nanoamperów i zależy eksponencjalnie od odległości igły od powierzchni próbki, przy czym zmiana natężenia prądu o rząd wielkości odpowiada zmianie odległości ostrze-próbka o około $1 \text{ \AA}$.



Rysunek 2.1.1 Schemat układu skaningowego mikroskopu tunelowego

W najczęściej używanym (również w opisanych tu eksperymentach) trybie pracy mikroskopu tunelowego (tryb stałego prądu, CCM) igła przemieszcza się linia po linii ponad badanym obszarem próbki w taki sposób by wartość prądu tunelowego była cały czas niezmienna. Osiągane to jest dzięki zastosowaniu układu sprzężenia zwrotnego, który tak dobiera wysokość igły ponad próbką by prąd tunelowy się nie zmieniał. Obraz powierzchni uzyskiwany jest jako mapa wysokości położenia igły nad próbką dla całego skanowanego obszaru (rysunek 2.1.2c przedstawia pojedynczą linię skanu). W trybie tym igła podąża z grubsza zgodnie z nierównościami podłoża tworząc coś w rodzaju obrazu topologicznego (dotyczy to zwłaszcza większych struktur). Trzeba jednak pamiętać, że uzyskany obraz STM jest również uzależniony od właściwości elektronowych i to nie tylko próbki, ale i igły. Mówiąc bardziej precyzyjnie, dla niewielkich napięć pomiędzy igłą i próbką (wielkości ułamka wolta), igła podąża po powierzchni stałej lokalnej gęstości stanów próbki (LDOS). Wadą trybu stałego oddziaływania jest obecność szumów generowanych przez układ sprzężenia zwrotnego. Drugim trybem pracy jest tryb stałej wysokości (CHM), w którym układ sprzężenia zwrotnego pozostaje wyłączony. Trójwymiarowy „topograficzny” obraz struktury uzyskuje się dzięki rejestracji wartości prądu tunelowego, która maleje wykładniczo z odległością igły od próbki przy danym ustalonym napięciu przyłożonym pomiędzy igłą a próbką (rysunek 2.1.2b). W praktyce używa się również trybu mieszanego, w którym układ sprzężenia zwrotnego pozostaje co prawda włączony, ale stała sprzężenia jest bardzo mała. Pozwala to na obrazowanie powierzchni niemal jak w trybie stałej wysokości (minimalizacja szumów z układu sprzężenia zwrotnego), ale zapewnia omijanie dużych struktur topograficznych zabezpieczając przed uderzeniem igłą w skanowaną próbkę [41].



Rysunek 2.1.2. Tryby pracy mikroskopu STM, a) schemat pomiaru, b) tryb stałej wysokości, c) tryb stałego prądu

W ogólności zagadnienie interpretacji obrazów STM jest rzeczą nietrywialną i często rozróżnienie pomiędzy efektem czysto geometrycznym i elektronowym jest bardzo trudne lub wręcz niemożliwe. Ponadto na wielkość prądu tunelowego wpływ ma nie tylko odległość ostrza od próbki, ale także gęstość stanów elektronowych w próbce i igle oraz szereg innych czynników takich jak: wielkość prądu tunelowego, kierunek polaryzacji złącza tunelowego próbka-igła itp.

Dla zapewnienia możliwości osiągnięcia wysokiej rozdzielczości pomiarów kwestia stabilności i precyzji ruchu igły jest sprawą kluczową. Do precyzyjnego pozycjonowania ostrza STM wykorzystuje się krysztaly piezoelektryczne. Są to materiały, które ulegają pewnego rodzaju odwracalnej deformacji (w opisywanym przypadku chodzi o zmianę długości) pod wpływem przyłożonego napięcia. W eksperymencie wykorzystywany był komercyjnie dostępny mikroskop produkcji firmy *Omicron*, w którym zastosowano piezoelementy charakteryzujące się zmianą długości rzędu $10 \text{ \AA/V}$, co przy maksymalnym podawanym napięciu około 100 V ogranicza obszar skanu do zakresu rzędu $1 \text{ \mu m}^2$. W tym miejscu warto zwrócić uwagę na aspekt stabilności mechaniczno-elektronicznej układu pomiarowego. Wszelkiego rodzaju szумы mechaniczne i elektroniczne ograniczają maksymalną możliwą do uzyskania rozdzielczość. Z tego względu przy konstruowaniu układu dużo uwagi poświęcono na jak najlepsze odizolowanie głowicy mikroskopu od drgań mechanicznych i elektronicznych. Zastosowany mikroskop spoczywa na izolujących

sprężynach, zaś cały układ ultra-wysokiej próżni zawieszony jest na powietrznych amortyzatorach pneumatycznych. Poza tym mikroskop wyposażony jest w układ tłumienia prądami wirowymi (magnesy i płytki miedziane). Ponadto znacząca część pomiarów prowadzona była w zakresie niskich temperatur (z zakresu od około $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$) z wykorzystaniem przepływowego kriostatu, w jaki wyposażony jest układ mikroskopu. Dzięki zastosowanym rozwiązaniom (w zakresie niskich temperatur) możliwa do uzyskania rozdzielczość pionowa jest rzędu $1\text{ pm}=0.01\text{ }\text{\AA}$, zaś lateralna osiąga około $1\text{ }\text{\AA}$.

Zastosowanie układu chłodzenia mikroskopu i prowadzenie pomiarów w warunkach obniżonej temperatury ma istotne znaczenie dla prezentowanych pomiarów. Po pierwsze, niska temperatura znacząco obniża termiczny dryf mikroskopu, co istotnie przyczynia się do stabilności prowadzonych pomiarów. Po drugie, zastosowanie chłodzenia powoduje poprawę warunków próżniowych, korzystnie wpływając na czystość badanych próbek i redukując adsorpcję zanieczyszczeń. Po trzecie wreszcie, adsorbaty które wykazują niską barierę na dyfuzję, mogą być stabilnie obrazowane jedynie w warunkach niskich temperatur, gdy termicznie indukowana dyfuzja jest zamrożona.

2.2 Teoretyczny opis procesu tunelowania

W okresie ostatnich dwudziestu kilku lat rozwinięto szereg teorii prowadzących do opisu zjawisk związanych z tunelowaniem elektronów w mikroskopie STM. Najważniejsze prace zostaną poniżej pokrótce omówione. W najprostszym przybliżeniu zjawisko tunelowania opisywane jest w ujęciu jednowymiarowym i niezależnym od czasu. Zastosowanie schematycznego układu z prostokątną barierą potencjału pozwala rozwiązać zagadnienie w sposób analityczny. Elektron o energii E tunelujący elastycznie poprzez prostokątną barierę potencjału o wysokości V , może zostać opisany przy użyciu niezależnego od czasu równania Schroedingera:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \Psi(x) = E \cdot \Psi(x). \quad [2.2.1]$$

Elektrony wewnątrz próbki i igły traktowane są jako gaz cząstek swobodnych, natomiast w obszarze złącza tunelowego wysokość bariery jest wyższa od energii elektronów:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{dla } x \in [0, L] \\ V_0 & \text{dla } x \notin [0, L] \end{cases}. \quad [2.2.2]$$

Rozwiązania zagadnienia mają postać fal płaskich w obszarze igły i próbki oraz fali zanikającej w obszarze złącza (bariery):

$$\begin{aligned} \Psi(x) &\approx \exp(\pm ikx), \text{ z } k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}, \text{ dla } x \notin [0, L], \\ \Psi(x) &\approx \exp(\pm \kappa x), \text{ z } \kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}, \text{ dla } x \in [0, L]. \end{aligned} \quad [2.2.3]$$

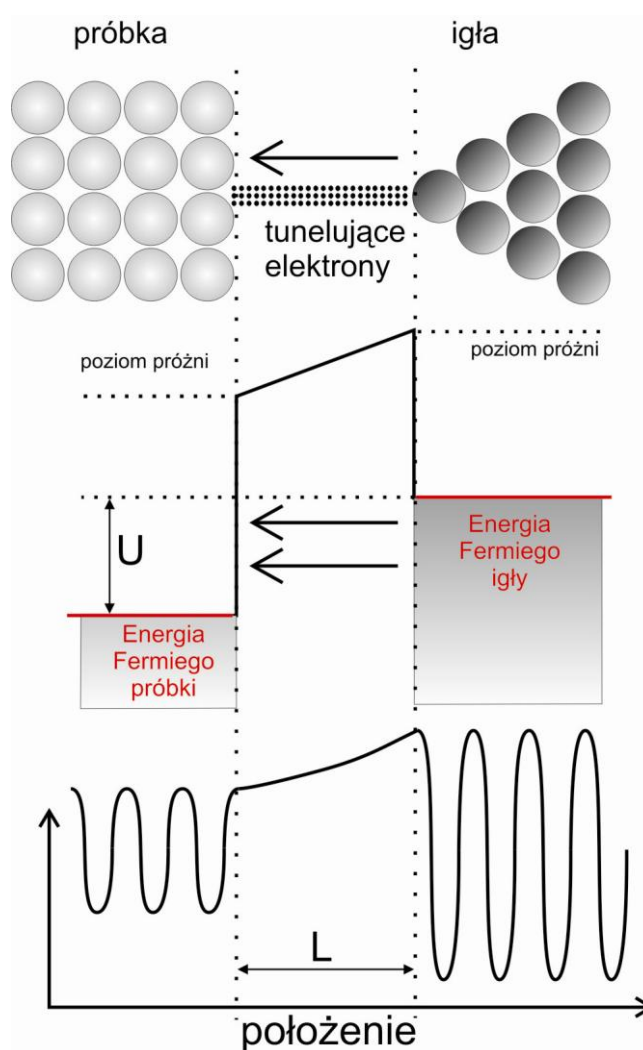
Padająca na barierę fala jest częściowo odbijana i częściowo przepuszczana, dokładną postać funkcji falowej oraz wartość współczynnika transmisji można otrzymać korzystając z warunku ciągłości funkcji i jej pierwszej pochodnej w każdym punkcie, a więc w szczególności w miejscu początku i końca bariery. Schematycznie sytuację przedstawia rysunek 2.2.1.

Wartość współczynnika transmisji T tunelujących elektronów wynosi:

$$T = \frac{1}{1 + \frac{(k^2 + \kappa^2)^2 \sinh^2(\kappa L)}{4k^2 \kappa^2}}, \quad [2.2.4]$$

przy tym dla wysokiej bariery ($\kappa L \gg 1$) wyrażenie powyższe można uprościć do postaci:

$$T \approx \frac{16k^2 \kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)^2} \exp(-2\kappa L). \quad [2.2.5]$$



Rysunek 2.2.1. Schemat procesu tunelowania elektronów pomiędzy igłą mikroskopu STM i próbką

Oznacza to, że prawdopodobieństwo tunelowania, a zatem i wartość prądu tunelowego bardzo szybko, bo eksponencjalnie maleje wraz ze wzrostem odległości próbki od igły. To właśnie ten szybki zanik jest źródłem możliwości osiągnięcia niewiarygodnie wysokiej pionowej zdolności rozdzielczej przez mikroskop STM.

Przedstawiony powyżej bardzo uproszczony opis procesu tunelowania jest jednak niewystarczający do uzyskania pełniejszego obrazu zjawiska. Aby uzyskać realistyczny opis konieczne jest uwzględnienie trójwymiarowej geometrii układu, jak pokazał Bardeen [42]. W zaproponowanej metodzie oparł się on na rachunku zaburzeń zależnym od czasu. Prawdopodobieństwo tunelowania z niezaburzonego stanu igły do niezaburzonego stanu próbki można obliczyć analogicznie do złotej reguły Fermiego, traktując obszar tunelowania jako region zaburzenia. Prawdopodobieństwo przejścia ze stanu Ψ_μ igły do stanu Ψ_ν próbki związane jest z elementem macierzowym macierzy tunelowania $M_{\mu\nu}$, który obliczyć można następująco:

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int dS \cdot (\psi_{\mu}^* \cdot \nabla \psi_{\nu} - \psi_{\nu} \cdot \nabla \psi_{\mu}^*). \quad [2.2.6]$$

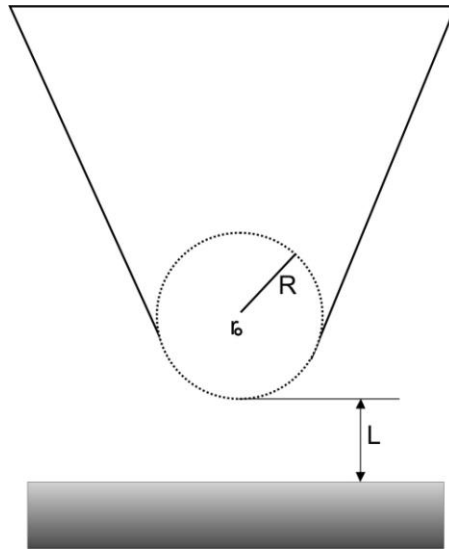
Całkowanie przebiega po dowolnej powierzchni leżącej w obszarze bariery rozgraniczającej próbkę i igłę, przez którą przepływa cały prąd tunelowy.

Prąd tunelowy płynący pomiędzy próbką i igłą można wtedy wyrazić następująco:

$$I = \frac{2 \cdot \pi \cdot e}{\hbar} \cdot \sum_{\mu, \nu} (f_{FD}(E_{\mu})[1 - f_{FD}(E_{\nu} + e \cdot V)] - f_{FD}(E_{\nu} + eV)[1 - f_{FD}(E_{\nu})] \cdot |M_{\mu\nu}|^2 \cdot \delta(E_{\mu} - (E_{\nu} - eV))) \quad , [2.2.7]$$

gdzie f_{FD} jest funkcją rozkładu Fermiego-Diraca, zaś E_{μ} i E_{ν} są energiami stanów elektronowych odpowiednio ostrza i próbki. W wyrażeniu tym pojawia się funkcja rozkładu Fermiego-Diraca odpowiadająca za wzbudzenia elektronów w niezerowej temperaturze, ponadto dozwolone jest jedynie tunelowanie ze stanów zajętych do pustych. Ponieważ zaś elektrony tunelować mogą w obu kierunkach, co prowadzi do częściowego kompensowania prądów płynących w kierunkach przeciwnych, sumowanie należy wykonać po wszystkich stanach igły i próbki. Delta Diraca odpowiada w powyższym wyrażeniu zasadzie zachowania energii, co oznacza, że formuła jest prawdziwa dla elastycznie tunelujących elektronów.

Korzystając z formuły Bardeena, Tersoff i Hamann pokazali jak policzyć wartość prądu tunelowego dla metalicznej igły i próbki, co pozwala na teoretyczną interpretację obrazów STM. Rozważania przeprowadzone zostały dla relatywnie prostej geometrii, płaskiej próbki i sferycznej igły (patrz rysunek 2.2.2). Z tego względu w obliczeniach użyte zostały sferyczne funkcje falowe igły typu s, przyjęto zaś, że funkcje falowe próbki zanikają eksponencjalnie poza obszarem metalicznego podłoża [43, 44].



Rysunek 2.2.2. Igła mikroskopu STM w rozważaniach Tersoffa i Hamanna [43, 44]

W przypadku, gdy eksperyment jest przeprowadzany w niskiej temperaturze, a przyłożone napięcie jest małe (rzędu 10 mV) formułę na prąd tunelowy można uprościć do postaci [45]:

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot e^2 \cdot V \cdot \sum_{\mu, \nu} |M_{\mu\nu}|^2 \cdot \delta(E_\mu - E_F) \cdot \delta(E_\nu - E_F). \quad [2.2.8]$$

Po uwzględnieniu eksponencjalnego zaniku funkcji falowych próbki i obecności orbitali typu s dla ostrza prąd tunelowy wyraża się jako:

$$I = 32\pi^3 \cdot \hbar^{-1} \cdot e^2 \cdot V \cdot W^2 \cdot D_t(E_F) \cdot R^2 \cdot \kappa^{-4} \cdot e^{-2\kappa \cdot R} \cdot \sum_{\nu} |\psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \cdot \delta(E_\nu - E_\mu), \quad [2.2.9]$$

gdzie $\vec{r}_0$ jest położeniem środka sferycznej powierzchni igły, R - promieniem igły, $D_t(E_F)$ - gęstością stanów elektronowych na jednostkę objętości na poziomie Fermiego próbki, W - pracą wyjścia (najczęściej przyjmuje się wartość średnią z prac wyjścia materiału próbki i igły), zaś $\kappa = \hbar^{-1} \cdot (2mW)^{1/2}$.

Suma w powyższym wyrażeniu jest lokalną gęstością stanów elektronowych próbki na poziomie energii Fermiego w położeniu, w którym znajduje się środek ostrza igły:

$$LDOS = \rho(\vec{r}_0, E_F) = \sum_{\nu} |\psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \cdot \delta(E_\nu - E_\mu). \quad [2.2.11]$$

Prąd tunelowy jest zatem proporcjonalny do lokalnej gęstości stanów elektronowych próbki na poziomie energii Fermiego w miejscu, gdzie znajduje się środek sferycznej powierzchni ostrza. Po podstawieniu wartości liczbowych wyrażenie na prąd tunelowy przyjmuje postać:

$$I = 0.1VR^2 \exp(-2\kappa \cdot R) \cdot \rho(\vec{r}_0, E_F), \quad [2.2.12]$$

gdzie energia jest wyrażona w eV, a odległość w Å.

Jeżeli weźmiemy pod uwagę, że

$$|\Psi_{\mu}(\vec{r}_0)|^2 \propto \exp(-2\kappa \cdot (R + L)), \quad [2.2.13]$$

to okaże się, że przewodność złącza tunelowego maleje eksponencjalnie z odległością igła-próbka:

$$\sigma \propto \exp(-2\kappa \cdot L). \quad [2.2.14]$$

Przyjmując odpowiednią wartość pracy wyjścia oszacować można wielkość rezystancji złącza tunelowego. Typowa wartość pracy wyjścia dla metali i półprzewodników waha się w okolicy 4,5 eV (przykładowo wynosi 4.26 eV dla Ag, 5.1 eV dla Au, 4.5 eV dla Si i 5.0 eV dla Ge). Na tej podstawie możemy rezystancję tunelową wyrazić następująco:

$$R \propto \exp(\alpha \cdot L), \quad [2.2.15]$$

gdzie wartość parametru α zależy od rodzaju materiału próbki (dla metali jest rzędu 2,18), zaś odległość L wyrażona jest w Å. Widać stąd, że wartość prądu tunelowego jest bardzo mocno zależna od odległości igła-próbka i zmienia się o rząd wielkości przy zmianie separacji igła-próbka o wielkość odpowiadającą zaledwie 1 Å [45].

Warto zaznaczyć, że powyżej przedstawiona teoria nie jest jednak w stanie wyjaśnić obserwacji prowadzonych na gęsto upakowanych metalicznych powierzchniach.

Wyjaśnienie podał Chen [46, 47] uwzględniając nie tylko sferycznie symetryczne orbitale s , ale również orbitale typu p_i oraz d_{z^2} igły. W takich przypadkach elementy macierzowe są proporcjonalne odpowiednio do:

$$\text{dla elektronów } p_i - M_{\mu\nu} \propto \frac{\partial}{\partial x_i} \Psi_\nu(\vec{r}_0), \quad [2.2.16]$$

$$\text{dla elektronów } d_{z^2} - M_{\mu\nu} \propto \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{\kappa^2}{3} \right) \Psi_\nu(\vec{r}_0). \quad [2.2.17]$$

Na koniec należy jeszcze dodać, że oddziaływania igły z powierzchnią nie można traktować „zaburzeniowo”, gdy zbliżenie igły do powierzchni staje się ekstremalnie małe. Istnieją także teorie dające możliwość dokładniejszego modelowania procesu tunelowania, nieopierające się na teorii zaburzeń, a bazujące na wykorzystaniu funkcji Green’a [48].

2.3 Manipulacja ostrzem STM

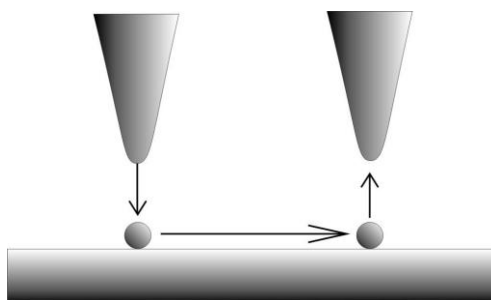
Już w czasie pierwszych eksperymentów mikroskopem STM stało się jasne, że bliskość ostrza i próbki powoduje częste modyfikacje podłoża (igły również). To co w standardowym trybie obrazowania powierzchni jest oczywistą przeszkodą wkrótce okazało się właściwością dającą jedną z najbardziej spektakularnych możliwości wykorzystania mikroskopu STM, a mianowicie manipulowania pojedynczymi atomami i molekułami w sposób kontrolowany, z precyzją atomową [49, 50]. Dzięki możliwościom technik manipulacji STM, przed badaczami otworzyły się nowe rozdziały prowadzenia eksperymentów takich jak konstruowanie struktur atom po atomie, synteza molekuł na powierzchni próbek, desorpcja molekuł, czy też szczegółowe badanie chemicznych i fizycznych właściwości molekuł i atomów. Dziś STM jest narzędziem służącym nie tylko do oglądania świata w nanoskali, ale także instrumentem dającym możliwości niejako dotykania i przemieszczania atomów i molekuł, dzięki możliwościom kontrolowanej manipulacji [45, 51-62]. W niniejszym rozdziale zagadnienia te zostaną, za cytowaną pracę S.-W. Hla [51], szerzej omówione.

Wśród technik i sposobów manipulowania obiektami ostrzem STM wyróżnić należy [45]: (i) **manipulację poziomą** (ang. *lateral manipulation*) [61, 63-67], (ii) **manipulację pionową** (ang. *vertical manipulation*) [49, 60, 62, 68, 69], (iii) **manipulację wykonywaną przy wykorzystaniu nieelastycznie rozproszonych elektronów** (ang. *inelastic tunneling induced manipulation*) [70-74] oraz (iv) **manipulację indukowaną polem elektrycznym** (ang. *electric field induced manipulation*) [49, 60, 62, 73], przy czym powyższego przyporządkowania nie należy traktować jako rozłącznego podziału, a jako wyróżnienie pewnych rodzajów manipulacji i sposobów jej wykonywania. Przykładowo bowiem manipulację pionową można indukować nieelastycznie rozproszonymi elektronami lub polem elektrycznym. Techniki manipulacji podzielić można na dwie kategorie: pierwsza z nich obejmuje oddziaływanie na obiekt w efekcie znacznego zbliżenia próbki i ostrza nawet w przypadku braku przyłożonego napięcia i wpływu czynników związanych z napięciem, takich jak pole elektryczne i prąd tunelowy [75]. W przypadku manipulacji poziomej siły działające pomiędzy ostrzem i próbką, takie jak siły wiązania chemicznego czy też siły van der Waalsa, są wystarczające do przemieszczenia obiektów i udział pola elektrycznego bądź prądu tunelowego nie jest konieczny. W przypadku pozostałych typów manipulacji efekty związane bądź z polem elektrycznym (manipulacja pionowa, manipulacja indukowana polem

elektrycznym), bądź z przepływającym prądem tunelowym (manipulacja pionowa, manipulacja wykorzystująca nieelastycznie rozproszone elektrony) odgrywają kluczową rolę.

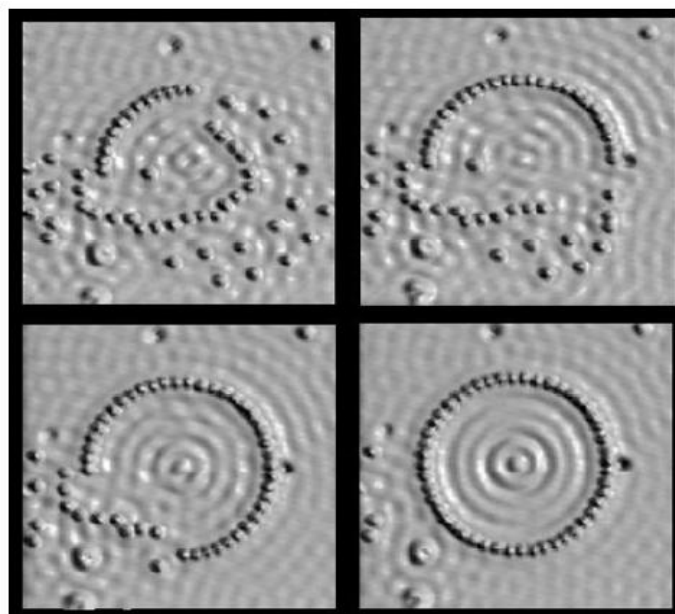
2.3.1 Manipulacja pozioma

Schemat ukazujący manipulację poziomą przedstawiony jest na rysunku 2.3.1. Po raz pierwszy eksperymenty demonstrujące możliwości prowadzenia kontrolowanej manipulacji wykonane zostały przez grupę D.M. Eiglera z ośrodka rozwojowego IBM-Almaden w roku 1990 [49, 76].



Rysunek 2.3.1. Schemat procesu manipulacji poziomej

W eksperymentach tych, wielokrotnie później powtarzanych, ostrze mikroskopu STM używane było do zbudowania nanostruktur z pojedynczych atomów. Na rysunku 2.3.2 [53] przedstawiony jest przykład nanostruktury zbudowanej z pojedynczych atomów żelaza na powierzchni Cu(111). Atomy żelaza ułożone zostały w obiekt o kształcie okręgu w celu umożliwienia badania rozpraszania i uwięzienia elektronowych stanów powierzchniowych.

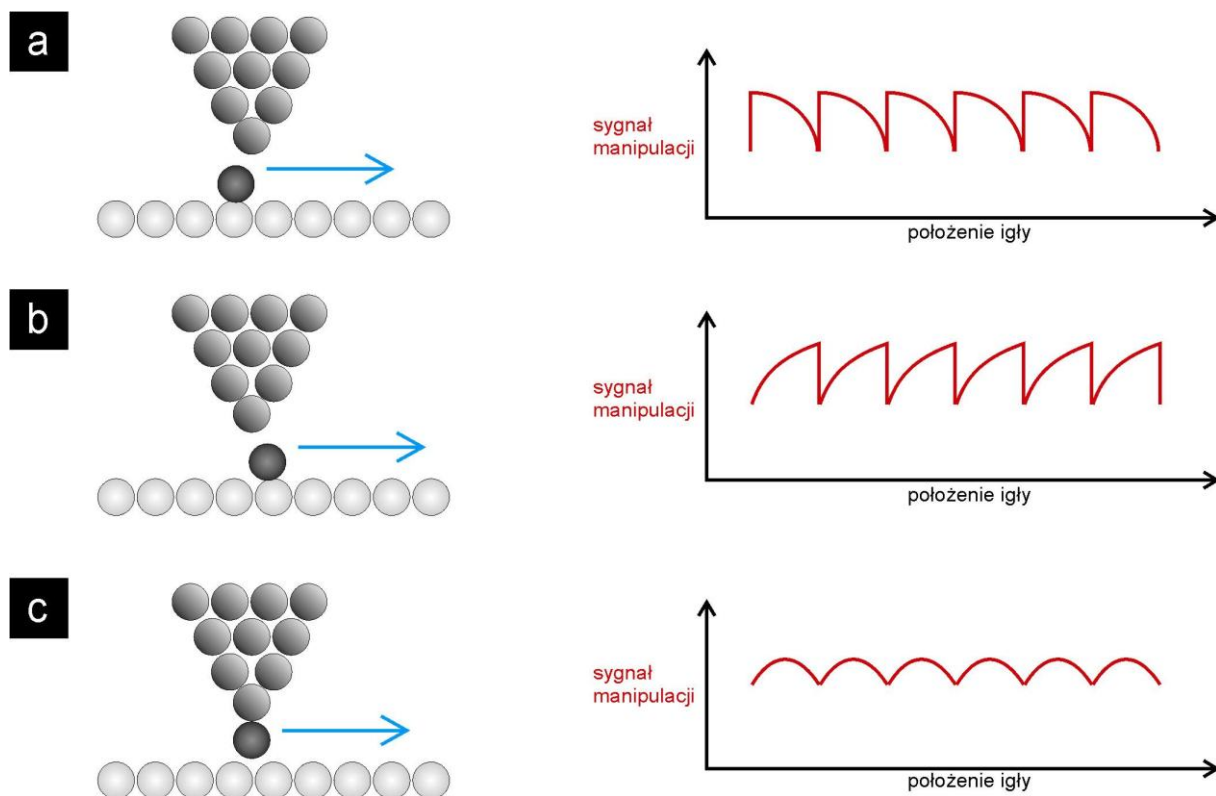


Rysunek 2.3.2. Manipulacja pozioma atomami Fe na powierzchni Cu(111) wykonana przez grupę D. Eiglera z ośrodka IBM w Almaden [53]

Przy wykonywaniu manipulacji poziomej ostrze mikroskopu przesuwane jest najpierw nad atom bądź molekułę [45, 51, 61, 63- 66, 77]. Następnie igła jest pionowo przybliżana do obiektu na odległość rzędu 1-3 Å, co zapewnia wzrost siły oddziaływania ostrze-atom, przy tym rezystancja złącza tunelowego ulega obniżeniu z typowych dla obrazowania 10^7 - 10^{11} Ω do zakresu 10^4 - 10^6 Ω. Następnie ostrze mikroskopu STM przesuwane jest poziomo, zazwyczaj po z góry zdefiniowanej drodze. W tym czasie manipulowany obiekt przesuwa się po podłożu pod wpływem oddziaływania z ostrzem. Po przejściu zadanej ścieżki ostrze STM oddalane jest od podłoża na wysokość obrazowania, proces manipulacji jest zakończony. W kolejnym kroku wykonywany jest standardowy skan obrazujący zmianę położenia manipulowanego obiektu. Istnieją zasadniczo dwa sposoby prowadzenia manipulacji. W pierwszym z nich układ sprzężenia zwrotnego pozostaje włączony i sterowanie wysokością ostrza nad próbką odbywa się poprzez zmianę ustawienia wartości prądu tunelowego. W tym przypadku sygnałem pozwalającym analizować proces manipulacji jest pionowa składowa położenia ostrza. W drugiej metodzie układ sprzężenia zwrotnego pozostaje wyłączony i odległość igły od próbki regulowana jest poprzez zadanie parametrów pionowej składowej położenia ostrza. Jako sygnał manipulacji w tej metodzie służy wartość prądu tunelowego [45, 51]. Jak pokazały prace Moresco i współpracowników manipulacja dużych molekuł prowadzona z wykorzystaniem tej drugiej metody pozwalającej zredukować niestabilności pionowego położenia igły daje możliwości badania deformacji wewnętrznej struktury molekuł i udziału poszczególnych fragmentów molekuł w procesie manipulacji [78, 79]. Natura procesu manipulacji i rodzaj oddziaływań odpowiedzialnych za ruch obiektu może zostać zbadany dzięki rejestracji sygnałów prądu tunelowego i wysokości ostrza nad powierzchnią. Rodzaje oddziaływań pomiędzy ostrzem i manipulowanym obiektem zbadane zostały po raz pierwszy przez grupę Riedera z FU Berlin [61]. Wyróżnić możemy trzy możliwe formy manipulacji: **ciągnięcie** (ang. *pulling*), **pchanie** (ang. *pushing*) i **ślizganie** (ang. *sliding*). Schematycznie różne formy manipulacji poziomej oraz postać rejestrowanego sygnału manipulacji przedstawia rysunek 2.3.3.

W trybie ciągnięcia przyciągające siły pomiędzy ostrzem i adsorbacie (zazwyczaj są to siły van der Waalsa) wymuszają na adsorbacie podążanie za ruchem igły. Kiedy igła przybliży się do obiektu następuje nagłe, gwałtowne odsunięcie ostrza od podłoża wskutek działania układu sprzężenia zwrotnego utrzymującego stałą wartość prądu tunelowego. Dzieje się tak, gdyż przyciągnięta rosnącym oddziaływaniem (w miarę zbliżania igły do próbki) cząsteczka adsorbatu przeskakuje do miejsca adsorpcji znajdującego się bliżej igły. Następnie w miarę przesuwania poziomego ostrza pionowa składowa jej położenia opada łagodnie

podążając za konturem stałej lokalnej gęstości stanów (LDOS). Dzieje się tak, aż do momentu, gdy molekula adsorbatu ponownie przeskoczy do centrum adsorpcji poniżej igły, co wywołuje ponowne gwałtowne odsunięcie igły od podłoża. Periodyczność otrzymanego sygnału manipulacyjnego (pionowa składowa położenia igły) odpowiada periodyczności centrów adsorpcji w kierunku ścieżki ruchu igły. W trybie tym adsorbat podąża za poruszającą się po ścieżce manipulacji igłą [45, 51].



Rysunek 2.3.3. Różne formy manipulacji poziomej, a) ciągnięcie, b) pchanie, c) ślizganie

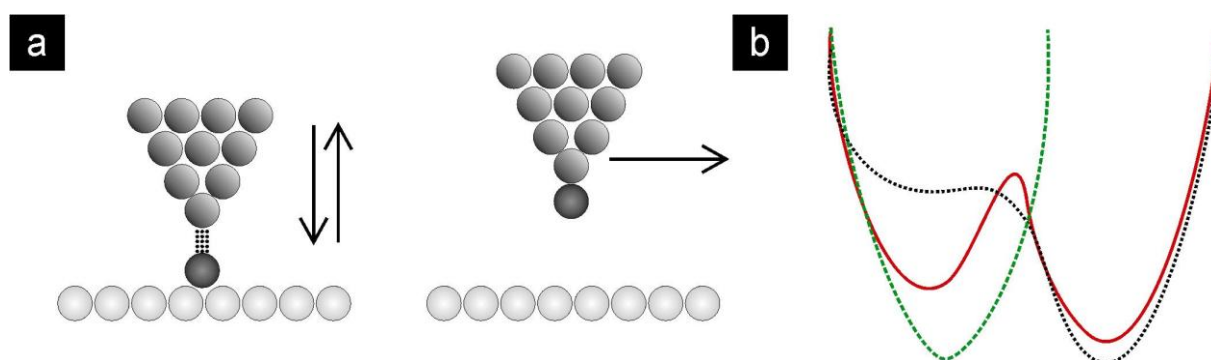
W trybie pchania odpychające oddziaływanie igły z adsorbatem prowadzi do odskakiwania molekuly od nadciągającej igły, gdy tylko dystans dzielący igłę od próbki zmniejszy się poniżej pewnej krytycznej wartości. W tym przypadku sygnał manipulacji ma kontur piłokształtny, jednakże w porównaniu do sygnału z trybu ciągnącego jest on odwrócony (odbicie względem osi pionowej). Pionowa składowa położenia igły rośnie w miarę zbliżania się do cząsteczki adsorbatu podążając za konturem stałej lokalnej gęstości stanów. Dzieje się tak aż do momentu, gdy igła zbliży się na tyle blisko, że pod wpływem oddziaływania odpychającego adsorbat od igły, przeskoczy on do sąsiadującego centrum adsorpcji uciekając niejako przed nadciągającą igłą. W tym momencie igła pod wpływem działania układu sprzężenia zwrotnego gwałtownie przybliża się do podłoża. Następnie igła

przybliża się ponownie do cząstki adsorbatu tak długo, aż dojdzie do ponownego przeskoku. W trybie tym adsorbat znajduje się przed igłą w czasie ruchu po ścieżce manipulacji [45, 51]. Z trzecim trybem manipulacji, tzw. trybem ślizgania, mamy do czynienia wówczas, gdy cząstka adsorbatu wskutek silnego oddziaływania przyciągającego z ostrzem porusza się razem z igłą w trakcie ruchu po ścieżce manipulacyjnej pozostając z nim wirtualnie związana. W procesie tym odległość adsorbatu od igły pozostaje praktycznie stała w czasie całego ruchu manipulacyjnego. W efekcie cząstka adsorbatu pełni rolę atomowo ostrej końcówki ostrza. Uzyskany sygnał manipulacyjny jest gładki i odzwierciedla strukturę podłoża obrazowaną adsorbatem. Z uwagi na to, że w trybie tym oddziaływanie adsorbatu z ostrzem musi być szczególnie mocne zazwyczaj wymaga to dalszego zmniejszenia dystansu adsorbat-ostrze w porównaniu do trybu ciągnięcia [45, 51].

2.3.2 Manipulacja pionowa

Z takim rodzajem manipulacji mamy do czynienia, gdy adsorbaty nie są przemieszczane poziomo, lecz w wyniku procesu manipulacji następuje transfer cząstek adsorbatu pomiędzy podłożem i ostrzem mikroskopu STM [45, 49, 51, 60, 62, 68, 69]. Zazwyczaj procesy te związane są z desorpcją cząstek z powierzchni próbki i ponowną readsorpcją w tym samym lub innym miejscu. Poza możliwością przeniesienia (w przeciwieństwie do manipulacji poziomej, gdzie następuje przesuwanie po powierzchni, i której nie da się zastosować do transferu adsorbatów np. na powierzchniach wykazujących znaczne nierówności topograficzne) cząstki w inne miejsce na podłożu ten rodzaj manipulacji wykorzystywany jest również z powodzeniem do wytworzenia atomowo ostrych sfunkcjonalizowanych ostrzy mikroskopu STM. Proces ten polega na zaadsorbowaniu na powierzchni igły wybranej cząstki, co pozwala uzyskać dobrze określoną końcówkę ostrza i daje możliwości uzyskania chemicznej czułości w obrazowaniu mikroskopem STM. Pionierskie eksperymenty w tym zakresie prowadzone były przez G. Meyera i współpracowników z IBM, gdzie opracowano technikę kontrolowanej funkcjonalizacji igieł STM przy wykorzystaniu molekuł CO [62]. Natomiast pierwszym przykładem kontrolowanej manipulacji pionowej były eksperymenty prowadzone nad transferem atomów Xe na powierzchni Ni(110) [49]. Proces pionowej manipulacji atomów/molekuł może zostać zainicjowany na trzy sposoby: poprzez przyłożenie pomiędzy igłą i próbkę odpowiedniej różnicy potencjałów i wytworzenie pola elektrycznego, przy wykorzystaniu wzbudzeń generowanych przez nieelastycznie tunelujące elektrony lub poprzez mechaniczny kontakt

igły z adsorbatem. Transfer cząstki z powierzchni na ostrze może zostać wyjaśniony w oparciu o podwójną studnię potencjału dla cząstki [58, 80]. W czasie obrazowania, gdy odległość ostrza od próbki wynosi kilka Å, adsorbat może znajdować się w jednej z dwóch stabilnych pozycji, na powierzchni próbki lub na ostrzu (rysunek 2.3.4 linia czerwona). Schematycznie są one reprezentowane przez dwie studnie potencjału, które są od siebie odseparowane barierą uniemożliwiającą przeskok cząstki. W momencie rozpoczęcia manipulacji, przyłożenia napięcia i pojawienia się pola elektrycznego, kształt studni potencjału zmienia się (patrz rysunek 2.3.4 linia przerywana czarna) i wysokość bariery ulega obniżeniu. Prowadzi to do przeskoku cząstki na igłę. Poprzez zmianę polaryzacji złącza tunelowego można doprowadzić do odwrotnej sytuacji, w której pozycji minimum energii odpowiada położenie na powierzchni próbki. Pozwala to powrócić cząstce adsorbatu na powierzchnię próbki. W przypadku manipulacji inicjowanej kontaktem mechanicznym zbliżamy próbkę i igłę tak blisko, że znika bariera pomiędzy dwoma stabilnymi położeniami adsorbatu, co umożliwia przeskok cząstki pomiędzy powierzchnią i igłą.



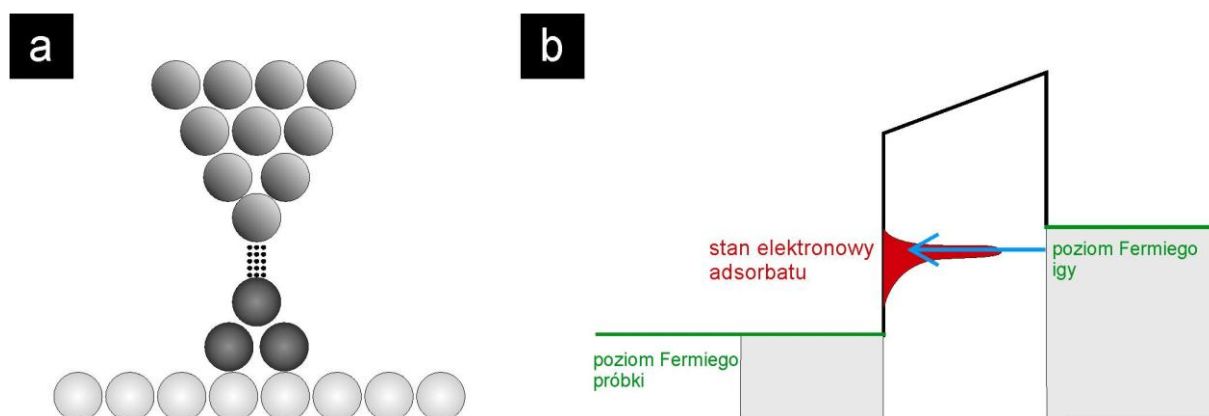
Rysunek 2.3.4. Manipulacja pionowa, a) schemat procesu, b) kształt studni potencjału dla adsorbatu w poszczególnych fazach manipulacji: linia zielona obrazuje sytuację cząstki na powierzchni, linia czerwona pokazuje kształt potencjału po przybliżeniu ostrza (prawa strona obrazuje położenie na ostrzu), linia czarna reprezentuje sytuację po przyłożeniu napięcia między igłą i próbkę

Trzeba jednak pamiętać, że metoda ta nie pozwala na tak precyzyjne prowadzenie manipulacji, jak w przypadku indukowania polem elektrycznym. Poza tym należy sobie zdawać sprawę z niebezpieczeństwa nieodwracalnego uszkodzenia badanego obiektu przy zbyt gwałtownym i dużym zbliżeniu. W przypadku trzeciego sposobu inicjowania manipulacji czynnikiem odgrywającym decydującą rolę są tunelujące elektrony (bądź dziury w zależności od polaryzacji złącza i kierunku przepływu ładunku), które tunelując rezonansowo do stanów molekuly/cząstki powodują jej wzbudzenie. Przykładowo, we wspomnianej już manipulacji molekuł CO na powierzchni Cu, następuje transfer elektronu poprzez antywiążące stany molekuly [60, 62]. Prowadzi to do rozerwania wiązania molekuly

CO z podłożem i w efekcie wzbudzenia następuje przeskok molekuly do innego miejsca adsorpcji bądź na powierzchnię igły – proces ten będzie nieco szerzej omówiony w następnym podrozdziale.

2.3.3 Manipulacja indukowana nieelastycznie tunelującymi elektronami

Kontrolowane wzbudzanie molekuł i atomów może zostać przeprowadzone w procesie nieelastycznego tunelowania elektronów [70-74]. W wyniku rezonansowego wstrzykiwania elektronów (bądź dziur w zależności od polaryzacji) do stanów adsorbatów dochodzi do różnego rodzaju wzbudzeń, takich jak: elektronowe, wibracyjne i rotacyjne [81]. Maksymalna energia wstrzykiwanych elektronów może być kontrolowana poprzez dobór napięcia polaryzacji złącza, zaś intensywność wzbudzeń zmieniać można poprzez zmianę wartości natężenia prądu tunelowego.



Rysunek 2.3.5. Manipulacja indukowana nieelastycznie tunelującymi elektronami, a) schemat procesu, b) tunelowanie elektronów

Podobnie do procesów zachodzących przy adsorpcji światła, również w tym przypadku wyróżnić można procesy jedno, dwu i wieloelektronowe [82]. Przy tym, by mogło dochodzić do tych ostatnich, wymagane jest by stany adsorbatów, przez które następuje tunelowanie charakteryzowały się dłuższymi czasami życia, tak by procesy wieloelektronowe mogły zajść. W wyniku zachodzących procesów możliwe jest zarówno doprowadzenie do zmiany konformacji molekuł, jak też zrywanie lub tworzenie nowych wiązań chemicznych. Daje to niezwykle spektakularne możliwości wykonywania eksperymentów opartych o reakcje chemiczne zachodzące wybiórczo na powierzchni próbki. Na bazie analizy danych eksperymentalnych możliwe jest wyznaczenie rzędu N zachodzących wzbudzeń, gdyż ich intensywność R związana jest z prądem tunelowym I związkiem:

$$R \sim I^N \text{ [72, 82].} \quad [2.3.1]$$

Pierwsze eksperymenty dotyczące manipulacji przy wykorzystaniu nieelastycznie tunelujących elektronów przeprowadzone zostały przez Ho i dotyczyły dysocjacji cząsteczek tlenu na powierzchni platyny [82].

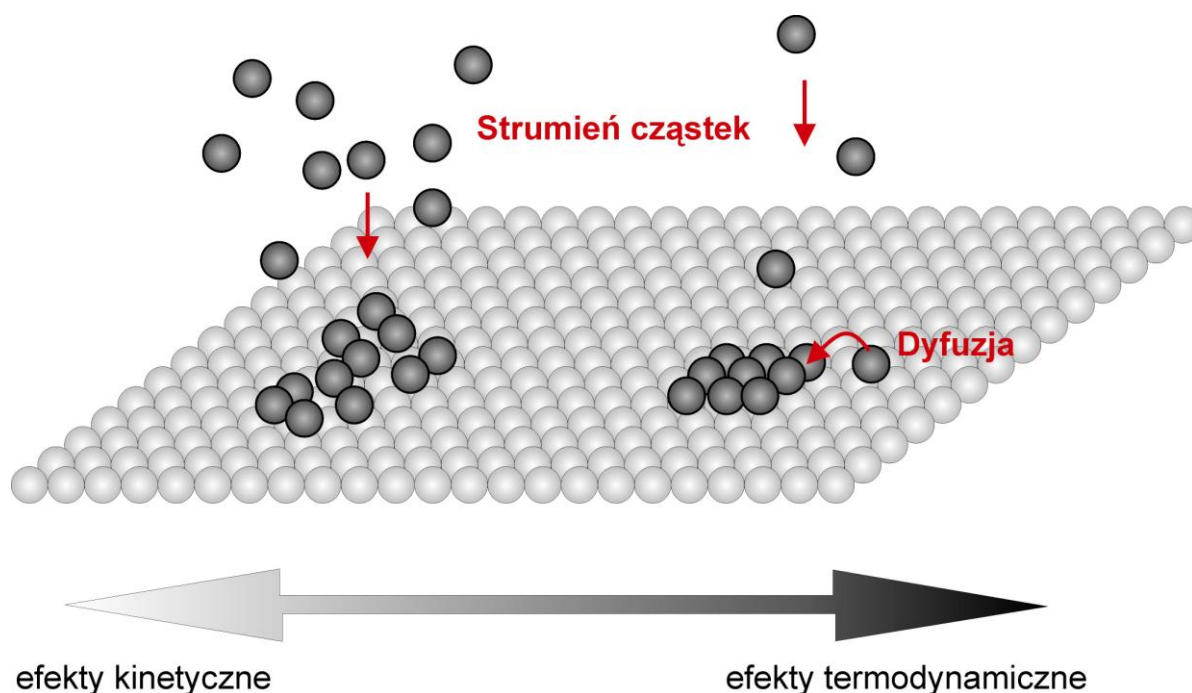
2.3.4 Manipulacja indukowana polem elektrycznym

Oddziaływanie polem elektrycznym może prowadzić do manipulowania adsorbatami na powierzchni w wyniku sił działających na cząstki posiadające multipolowe momenty elektryczne [51]. Natomiast wykorzystanie wysokich napięć polaryzujących może prowadzić do zrywania wiązań chemicznych zarówno wewnątrz adsorbatów (na przykład dysocjacja molekuł tlenu na powierzchni krzemu [83]), jak też adsorbatów z podłożem (desorpcja wodoru z grup hydroksylowych zaadsorbowanych w wakancjach tlenowych na powierzchni ditlenku tytanu [84]; procesy takie były wykonywane w ramach omawianych w pracy eksperymentów). Pamiętać należy jednak, że w obszarze napięć wyższych niż praca wyjścia z materiału ostrza igła mikroskopu STM zaczyna pełnić rolę działu elektronowego i liczba elektronów tunelujących przez atomy/molekuły nie może być już kontrolowana [51]. Ponadto istnieje cały szereg eksperymentów, w których kluczową rolę odgrywają tunelujące elektrony, ale inicjowanie manipulacji następuje poprzez zmianę napięcia polaryzującego złącze. Dzieje się tak, gdyż zmiana wartości napięcia polaryzacji wpływa na wartości energii tunelujących elektronów, a zatem kontrola napięcia pozwala na przekraczanie wartości progowych energii i zapoczątkowanie manipulacji. Przykładem mogą być zmiany konformacji molekuł pochodnych azobenzenu na powierzchni Cu(100) [85] bądź też zmiany stanu ładunkowego atomów złota na powierzchni Cu(111) pokrytej cienką warstwą izolującą NaCl [58].

2.4 Samoorganizacja nanostruktur

Termin samoorganizacji (ang. *self-assembly*) wprowadzony został po raz pierwszy w latach 60-tych dwudziestego wieku w naukach biologicznych i sektorze reklam, dziś jest w zasadniczej mierze używany w kontekście naukowym [86]. Szybki rozwój technik pozwalających badać obiekty w skali nanometrowej mający miejsce w latach 90-tych ubiegłego wieku doprowadził do znacznego zainteresowania uporządkowanymi nanostrukturami tworzonymi przez atomy i molekuły. Szczególne miejsce zajmują tu struktury wytworzone samoistnie przez układanie się atomów bądź molekuł w periodyczne sieci. Obecna definicja samoorganizacji struktur molekularnych wywodzi się ze sformułowania podanego przez G. Whitesides'a na początku lat 90-tych dwudziestego wieku [87]. Przez samoorganizację rozumie się spontaniczne porządkowanie molekuł w stabilny, uporządkowany układ niepowiązany oddziaływaniami kowalencyjnymi. W myśl tej definicji w procesie samoorganizacji uczestniczą elementy budujące strukturę (ang. *building blocks*), które mają możliwość tworzenia i zrywania wiązań między sobą, a także dyfundowania po powierzchni podłoża tak długo, aż zbudowana zostanie struktura w warunkach równowagi termodynamicznej. Należy zwrócić tutaj szczególną uwagę na znaczenie równowagi termodynamicznej. W wielu bowiem przypadkach prowadzonych eksperymentów badany złożony układ może nie mieć możliwości osiągnięcia warunków równowagi będąc uwięzionym w metastabilnych stanach związanych z ograniczeniami natury kinetycznej. Taki sposób formowania struktur znajdujących się w metastabilnych stanach oddalonych od warunków równowagowych określa się mianem kinetycznego porządkowania (ang. *self-organization*) i co należy podkreślić oznacza inne procesy niż samoorganizacja w warunkach równowagi. Poniżej zagadnienia samoorganizacji nanostruktur przedstawione zostaną szerzej za cytowanymi pracami J.V. Bartha [88, 89], J. Weckessera [90, 91], M. Schunacka [92] i A. Kuehnle [93].

Różnice pomiędzy samoorganizacją i porządkowaniem kinetycznym ukazane są na rysunku 2.4.1. By rozróżnić te dwa procesy należy wziąć pod uwagę strumień naparowywanych cząstek oraz ich zdolność do dyfuzji na powierzchni podłoża. Podstawowym mechanizmem wzrostu nanostruktur jest transport adsorbatów po powierzchni w wyniku przeskoków pomiędzy sąsiadującymi centrami adsorpcji. Taka powierzchniowa dyfuzja jest aktywowana termicznie i typowa dla tego typu procesów dyfuzyjność D , rozumiana jako średnia wartość kwadratu odległości pokonywanej w jednostce czasu przez cząstkę adsorbentu, spełnia prawo Arrheniusa – zarówno dla molekuł jak i atomów [88, 89].



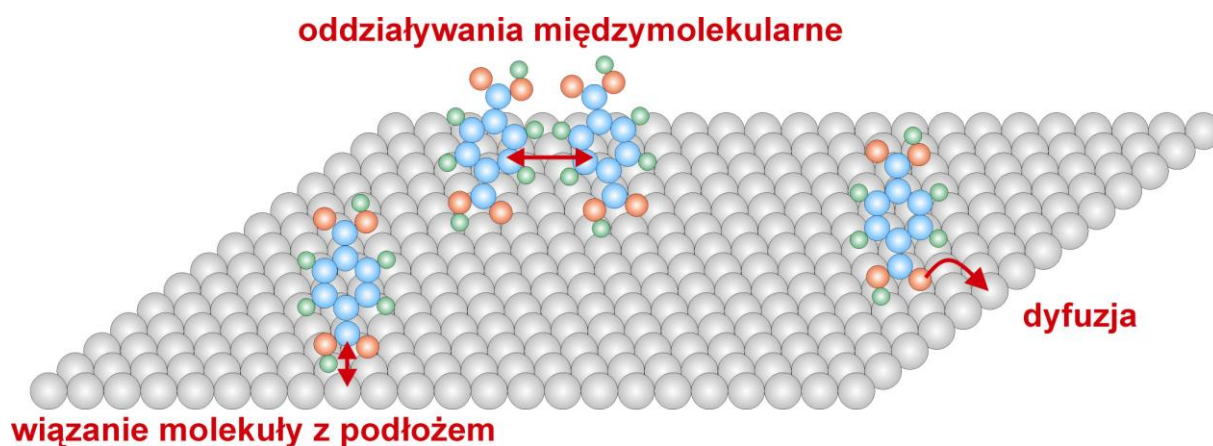
samoorganizacja w stanie równowagi

Rysunek 2.4.1. Samoorganizacja i porządkowanie kinetyczne struktur. W procesie samoorganizacji dochodzi do formowania struktur w warunkach równowagi termodynamicznej, kinetyczne porządkowanie ma miejsce, gdy ograniczenia natury kinetycznej nie pozwalają osiągnąć pełnego stanu równowagi

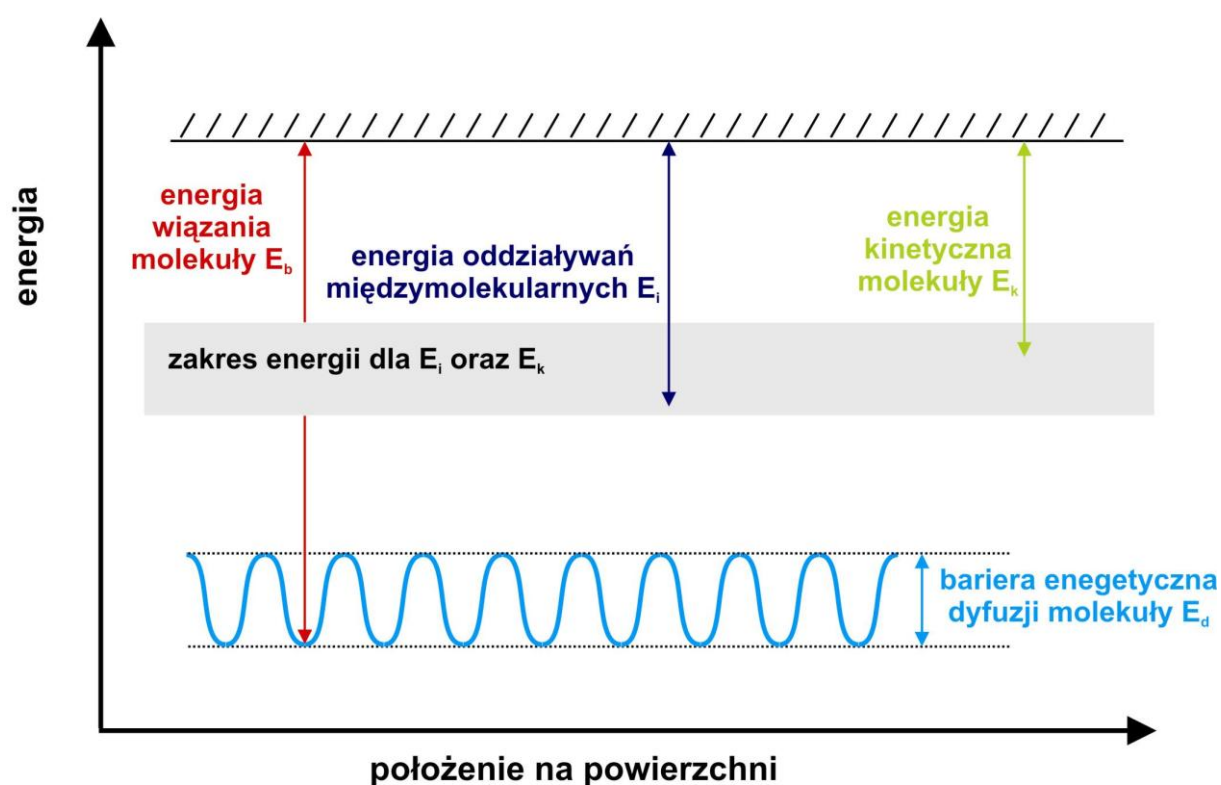
Rozważymy teraz typowy eksperyment, w którym atomy bądź molekuły nanoszone są na powierzchnię podłoża ze stałym strumieniem F . Stosunek D/F determinuje w takiej sytuacji średni dystans, jaki adsorbat musi pokonać na powierzchni podłoża, by spotkać się z innym adsorbatem, czy to dołączając do już istniejącej wyspy adsorbatów, czy też tworząc nowy agregat. Zatem wielkość D/F jest kluczowym parametrem charakteryzującym kinetykę wzrostu. Jeżeli molekuły nanoszone są powoli, tzn. z małym strumieniem, tak że dyfuzja jest szybsza, to współczynnik D/F osiąga dużą wartość i wzrost struktur następuje w stanie zbliżonym do równowagi. Innymi słowy adsorbaty mają wystarczająco dużo czasu, by eksplorować powierzchnię energii potencjalnej i znaleźć najbardziej korzystne energetycznie położenie zanim uwięzione zostaną poprzez oddziaływania z innymi molekułami. W odwrotnej sytuacji, gdy strumień nanoszonych molekuł jest duży w porównaniu do ich dyfuzyjności po powierzchni, wzrost struktur determinowany jest przez kinetykę. Tym niemniej indywidualne oddziaływania międzymolekularne czy też molekuł z podłożem mogące prowadzić do tworzenia struktur w stanach metastabilnych są niezwykle istotne [89]. Powyższa dyskusja wskazuje na istotny wpływ temperatury podłoża podczas napyłania molekuł na procesy organizacji, gdyż ma ona bezpośrednie przełożenie na dyfuzyjność

adsorbatów. Podobnie zwrócić należy uwagę na możliwości, jakie niesie ze sobą wygrzewanie próbki po napyleniu molekuł zwiększające ich dyfuzyjność. Należy jednak pamiętać, że procesy te nie są równoważne. Przykładowo podczas wygrzewania próbki z wcześniej naniesionymi molekułami odległości międzymolekularne determinowane są nie przez strumień napyłanych cząstek, ale przez ich końcową koncentrację na powierzchni, co może prowadzić do uwięzienia molekuł wskutek oddziaływań międzymolekularnych. W efekcie powstawać mogą zasadniczo różne struktury w wyniku tych dwóch procesów, tj. napyłania na rozgrzaną próbkę oraz wygrzewania po nanoszeniu molekuł. Co więcej, w przypadku powierzchni tlenków metali, koniecznie należy brać pod uwagę możliwości zmian struktury pod wpływem wygrzewania, w tym wpływ wygrzewania na zachowanie defektów powierzchni i możliwości tworzenia nowych, a także możliwości zachodzenia reakcji chemicznych pomiędzy powierzchnią i adsorbatami.

Formowanie struktur supramolekularnych na powierzchni podłoża zależne jest od balansu pomiędzy oddziaływaniami międzymolekularnymi oraz wiązaniem adsorbatów do powierzchni podłoża, co ilustrują rysunki 2.4.2 i 2.4.3. Dyfuzyjność molekuł na powierzchni zwiększyć można poprzez podwyższenie temperatury podłoża. W efekcie następuje wzrost energii kinetycznej E_k molekuł, co pozwala im pokonać barierę na dyfuzję E_d . Prawdopodobieństwo przeskoku przez barierę określone jest poprzez związek $\Gamma_d = \nu_d \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right)$, gdzie wartości parametru ν_d dla molekuł wahają się w granicach $10^{10} - 10^{14} \text{ s}^{-1}$ [86, 90-92]. Oznacza to, że samoorganizacja molekuł może zachodzić w warunkach temperatury pokojowej, o ile wysokość bariery na dyfuzję E_d nie przekracza 0.5 eV. Z drugiej strony energia kinetyczna molekuł konieczna do pokonania bariery na dyfuzję nie może przekraczać, co jest oczywiste, wartości energii wiązania molekuł z podłożem, co prowadziłoby do znaczącej desorpcji molekuł z powierzchni. Typowo dla molekuł organicznych wartości energii wiązania dla pojedynczej grupy funkcyjnej mieszczą się w granicach około 0.2-5.0 eV. Okazuje się, że jeżeli tworzona przez molekuły struktura ma być stabilna w warunkach temperatury pokojowej, to energia adsorpcji pojedynczej molekuły powinna być większa niż 1.0 eV. Oszacowanie to wynika ze współczynnika desorpcji dla pojedynczych molekuł $\Gamma_{des} = \nu_{des} \cdot \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right)$, gdzie wartość współczynnika ν_{des} jest rzędu 10^{13} s^{-1} .



Rysunek 2.4.2. Najistotniejsze oddziaływania i procesy mające związek z samoorganizacją molekuł



Rysunek 2.4.3. Warunki niezbędne do zachodzenia procesów samoorganizacji molekuł na powierzchni

Rozważając tworzenie nanostruktur uwzględnić również trzeba oddziaływanie międzymolekularne o energii E_i . Z jednej strony oddziaływania międzymolekularne muszą być słabe, by umożliwić molekułom eksplorację powierzchni energii potencjalnej i znalezienie globalnego minimum. W przypadku zbyt silnych oddziaływań molekula-molekuła adsorbujące molekuly zostaną uwięzione w momencie zetknięcia ze sobą, co uniemożliwia im uformowanie uporządkowanej struktury w stanie równowagi. Z drugiej jednak strony oddziaływanie międzymolekularne musi być na tyle silne, by utworzone

struktury supramolekularne miały stabilny charakter. Ten ostatni warunek może zostać spełniony, gdy energia oddziaływania międzymolekularnego jest tylko nieznacznie większa, niż energia kinetyczna adsorbatów. Zatem niezbędny warunek samoorganizacji można przedstawić następująco: $E_b > E_i \geq E_k > E_d$, co obrazuje rysunek 2.4.3 [93]. Podstawowe typy oddziaływań międzymolekularnych mogących prowadzić do procesów samoorganizacji nanostruktur wyszczególnione są w tabeli 2.4.1.

Rodzaj oddziaływania	Energia oddziaływania	Zasięg	Właściwości
Wiązanie wodorowe	0.1 – 0.5 eV	~0.4 nm	selektywne, kierunkowe
Oddziaływania elektrostatyczne dipolowe i kwadrupolowe	0.1 – .5 eV	~0.3 nm	kierunkowe
Van-der-Waals	~0.1 eV	~1.0 nm	nieselektywne,
Elektrostatyczne jonowe	0.1 – 3.0 eV	Do kilku nm	nieselektywne,
Mediowane przez podłoże	0.1 – 1.0 eV	Do kilku nm	oscylacyjne
Oddziaływanie ligandów z atomami metalu	1.0 – 3.0 eV	~0.3 nm	kierunkowe, selektywne
Mediowane rekonstrukcją podłoża	~1.0 eV	Zależnie od układu, krótkozasięgowe	kowalencyjne

Tabela 2.4.1. Oddziaływania międzymolekularne prowadzące do samoorganizacji struktur [93]

Niezwykle ciekawe z punktu widzenia samoorganizacji są wiązania wodorowe zapewniające zarówno selektywność, jak i kierunkowość. Podobnie istotny wkład do tworzenia uporządkowanych struktur mogą mieć elektrostatyczne oddziaływania dipolowe i kwadrupolowe [94]. Poza wymienionymi wyżej oddziaływaniami również oddziaływania molekuł ligandów z atomami metali tworzące związki kompleksów chemicznych mogą mieć selektywny i kierunkowy charakter znacznie przyczyniając się do porządkowania struktury [95]. Pozostałe główne oddziaływania, tj. oddziaływania van der Waalsa indukowanych dipoli

i elektrostatyczne, nie mają charakteru selektywnego i kierunkowego. Chociaż wiązania van der Waalsa należą do relatywnie słabych oddziaływań, to mogą odgrywać znaczącą rolę w porządkowaniu struktur molekularnych, jak np. w przypadku molekuł posiadających długie łańcuchy alkanowe [93]. Poza omówionymi bezpośrednimi oddziaływaniami międzymolekularnymi również niebezpośrednie oddziaływania mogą prowadzić do tworzenia struktur supramolekularnych. Należą do nich oddziaływania, w których pośredniczącą rolę ogrywa podłoże, jak np. dwuwymiarowy gaz elektronów stanów powierzchniowych podłoża w przypadku molekuł anthraquinone na powierzchni Cu(111) [96]. Inny rodzaj oddziaływań niebezpośrednich może być wywołany rekonstrukcją podłoża indukowaną obecnością molekuł [97].

Rozważając procesy zachodzące podczas samoorganizacji należy jeszcze na koniec dodać, że również ilość adsorbatów (pokrycie powierzchni podłoża) ma wpływ na rodzaj tworzonych struktur. Wpływ ilości adsorbatów zaprezentowany zostanie w niniejszej pracy na przykładzie molekuł PTCDA w rozdziale 5.

2.5 Teoria funkcjonału gęstości w obliczeniach struktury molekuł na powierzchniach krystalicznych

W rozdziale niniejszym przedstawione zostaną podstawy teorii funkcjonału gęstości, która była punktem wyjścia w obliczeniach struktury molekuł TPA i PTCDA na powierzchni TiO_2 . Obliczenia te wykonywane były w ramach współpracy przez doktora Filipa Zasadę, doktora Witolda Piskorza i profesora Zbigniewa Sojkę z Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego [98, 99].

Teoria funkcjonału gęstości pozwala zamienić rozważania problemu układu wielu ciał na zagadnienie minimalizacji funkcjonału gęstości elektronowej. Wykorzystanie gęstości elektronów jako fundamentalnej zmiennej pozwala na olbrzymie uproszczenie obliczeń w porównaniu do oryginalnego wielowymiarowego problemu znalezienia funkcji falowej. Zwrócić należy uwagę, że zastąpienie rozważania wielociałowej funkcji falowej gęstością elektronów jest dokładne, tzn. samo w sobie nie jest żadnym przybliżeniem. Problem polega jednak na tym, że w praktyce postać funkcjonału nie jest znana, i aby móc wykonywać obliczenia należy posłużyć się jego przybliżeniami. Sama teoria funkcjonału gęstości popularność zdobywała już od lat 70-tych XX wieku, jednak aż do lat 90-tych - kiedy zaproponowano nowe metody konstruowania funkcjonałów dających możliwość modelowania oddziaływań wymiany i korelacji elektronowych - uważana była za zbyt mało dokładną do prowadzenia obliczeń chemii kwantowej. W ostatnich latach wraz ze wzrostem mocy obliczeniowych komputerów obliczenia wykonywane z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości przyczyniły się do wyznaczenia struktury coraz większych układów, w tym molekuł organicznych na powierzchniach krystalicznych. Pamiętać trzeba jednak o ograniczeniach teorii funkcjonału gęstości. Przede wszystkim modelowanie efektów wymiany i korelacji poprzez najpopularniejsze przybliżenia LDA (ang. *local density approximation*) i GGA (ang. *generalized gradient approximation*) jest z góry skazane na niepowodzenie w przypadku układów, w których założenie wolno zmieniającej się gęstości elektronów jest niepoprawne [100]. Dotyczy to sytuacji, gdy istotną rolę odgrywają nielocalne korelacje elektronowe. Przykładami takich układów są np. układy silnie skorelowanych elektronów oraz układy powiązane oddziaływaniami indukowanych dipoli elektrycznych (indukowane oddziaływania van der Waalsa, tzw. oddziaływania dyspersyjne). Oddziaływania takie często występują pomiędzy molekułami z pierścieniami aromatycznymi oraz powierzchniami krystalicznymi, zwłaszcza metalicznymi. W opisanych w niniejszej

pracy obliczeniach efekty związane z oddziaływaniami dyspersyjnymi nie odgrywały istotnej roli w przypadku molekuly TPA. Okazały się natomiast podstawą oddziaływania molekuly PTCDA z powierzchnią TiO_2 [98, 99]. W związku z tym przy prowadzeniu obliczeń adsorpcji molekuly PTCDA wykorzystana została metoda zwana DFT+D, w której dyspersja aproksymowana półempirycznie jest członem dodawanym „post-factum” do wyników obliczeń chemii kwantowej. W przeprowadzonych obliczeniach oddziaływania dyspersyjne wyznaczane były według metody zaproponowanej przez S. Grimme [101, 102], który sparametryzował dwuciałowe oddziaływania między atomami stosując potencjały Lennarda-Jones’a tłumione funkcją wykładniczą dla małych odległości międzyatomowych. Poniżej przedstawione zostaną podstawy teorii funkcjonału gęstości wprowadzone za cytowaną pracę R. Zellera [100].

2.5.1 Teoria Hohenberga-Kohna (1964)

Z uwagi na to, że oddziaływanie elektron-elektron jest uniwersalne (oddziaływanie kulombowskie) i nie zależy od układu, zewnętrzny potencjał generowany przez rdzenie atomowe determinuje postać hamiltonianu układu wielu elektronów. W związku z tym wyznacza on również wieloelektronowe funkcje falowe stanu podstawowego i gęstość elektronów. Oznacza to, że istnieje odpowiedniość pomiędzy zewnętrznym potencjałem $V_z(\vec{r})$ i gęstością elektronów n_0 , która jest jednoznacznie wyznaczonym funkcjonałem zewnętrznego potencjału $n_0\{V_z(\vec{r})\}$. Powyższe sformułowanie stanowi treść pierwszego twierdzenia Hohenberga-Kohna [100, 103].

Drugie twierdzenie mówi [100, 103], że istnieje jeden funkcjonał $E\{n(\vec{r})\}$ gęstości elektronów $n(\vec{r})$, który przy warunku zachowania liczby elektronów $\int n(\vec{r})d^3r$ osiąga minimum dla gęstości elektronów stanu podstawowego $n_0(\vec{r})$ dając energię stanu podstawowego zgodnie z formułą $E_0 = E\{n_0(\vec{r})\}$.

Problemem jest skonstruowanie szukanego funkcjonału. Levy [100, 104] podał, że funkcjonał $E\{n(\vec{r})\}$ można zdefiniować jako minimum po wszystkich funkcjach falowych dających gęstość $n(\vec{r})$:

$$E\{n(\vec{r})\} = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_z | \Psi \rangle, \quad [2.5.1]$$

co można zapisać w postaci:

$$E\{n(\vec{r})\} = F\{n(\vec{r})\} + \int n(\vec{r}) V_z(\vec{r}) d^3r, \quad [2.5.2]$$

gdzie funkcjonał

$$F\{n(\vec{r})\} = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle \quad [2.5.3]$$

jest taki sam dla wszystkich układów opisanych równaniem Schroedingera (tzn. nie zależy od zewnętrznego potencjału, a jedynie od energii kinetycznej elektronów i ich oddziaływania kulombowskiego) [100]. Korzystając z powyższych równości i zasady wariacyjnej Ritza-Rayleigha otrzymuje się związek:

$$E_0 = \min_n E\{n(\vec{r})\}. \quad [2.5.4]$$

Minimalizację należy wykonać po wszystkich gęstościach elektronowych wynikających z istnienia antysymetrycznych funkcji falowych dla N elektronów. Powyższe rozumowanie daje możliwość wyznaczenia gęstości elektronów stanu podstawowego $n_0(\vec{r})$ i energii E_0 pod warunkiem, że funkcjonał $F\{n(\vec{r})\}$ ma jawną postać. Ze względu na to, że w większości przypadków nie można funkcjonału $F\{n(\vec{r})\}$ podać jawnie, zachodzi konieczność zastosowania przybliżeń [100]. Metodę znalezienia przybliżonej postaci funkcjonału $F\{n(\vec{r})\}$ podali Kohn i Sham w roku 1965.

2.5.2 Równania Kohna-Shama (1965)

Przedstawione rozumowanie dało możliwość zamiany problemu znalezienia minimum $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ z 3N-wymiarową funkcją Ψ na zagadnienie wyznaczenia minimum funkcjonału $E\{n(\vec{r})\}$ opartego o 3-wymiarową funkcję $n(\vec{r})$. Tym niemniej z uwagi na nieznajomość jawnej postaci funkcjonału $F\{n(\vec{r})\}$ pozostaje ono nierozwiązane. Metodę pozwalającą rozwiązać powyższy problem podali Kohn i Sham [100, 105] wprowadzając fikcyjny układ nieoddziaływujących elektronów w efektywnym zewnętrznym potencjale $V_{eff}(\vec{r})$. Skonstruowali oni efektywny potencjał tak, by gęstość fikcyjnego układu nieoddziaływujących cząstek była identyczna z gęstością rzeczywistego układu oddziaływującego. Teoria Hohenberga-Kohna (zastosowana dla potencjału $U \equiv 0$)

gwarantuje odpowiedniość jeden do jeden pomiędzy gęstościami elektronowymi i potencjałami. W ujęciu takim funkcjonal $F\{n(\vec{r})\}$ redukuje się do energii kinetycznej nieoddziaływujących elektronów $T\{n(\vec{r})\}$. Zatem funkcjonal $E\{n(\vec{r})\}$ przyjmuje postać [100]:

$$E\{n(\vec{r})\} = T\{n(\vec{r})\} + \int n(\vec{r}) V_{eff}(\vec{r}) d^3r. \quad [2.5.5]$$

Zastosowanie do równania [2.5.5] zasady wariacyjnej Hohenberga-Kohna [2.5.4] prowadzi do następującego wyrażenia Eulera-Lagrange'a:

$$\frac{\delta}{\delta n(\vec{r})} \left[E\{n(\vec{r})\} + \mu \left[N - \int n(\vec{r}) d^3r \right] \right] = \frac{\delta T\{n(\vec{r})\}}{\delta n(\vec{r})} + V_{eff}(\vec{r}) - \mu = 0, \quad [2.5.6]$$

gdzie czynnik Lagrange'a μ zapewnia zachowanie liczby cząstek. Wyrażenie to pozwala wyznaczyć gęstość elektronową stanu podstawowego $n(\vec{r})$ pod warunkiem, że znana jest postać efektywnego potencjału $V_{eff}(\vec{r})$. Dzieje się tak, gdyż funkcjonal energii kinetycznej nieoddziaływujących elektronów $T\{n(\vec{r})\}$ wyrazić można przy użyciu jednocząstkowych funkcji falowych $\varphi_i(\vec{r})$. Wielkości $n(\vec{r})$ i $T\{n(\vec{r})\}$ przyjmują wtedy postać [100]:

$$n(\vec{r}) = \sum_i^{occ} |\varphi_i(\vec{r})|^2$$

$$T\{n(\vec{r})\} = \sum_i^{occ} \int \varphi_i^*(\vec{r}) \cdot \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 \right) \varphi_i(\vec{r}) d^3r, \quad [2.5.7]$$

gdzie sumowanie przebiega po stanach obsadzonych. Wariacja $E\{n(\vec{r})\}$ względem orbitali jednocząstkowych prowadzi do równania:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 + V_{eff}(\vec{r}) - \mu \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}), \quad [2.5.8]$$

gdzie ε_i są czynnikami Lagrange'a gwarantującymi unormowanie poszczególnych orbitali jednocząstkowych, tak że $(\varphi_i, \varphi_i) = 1$. Powyżej przedstawione równania [2.5.7] i [2.5.8] są równaniami Kohna-Shama [100].

By móc w obliczeniach wykorzystać przedstawiony schemat konieczne jest znalezienie wyrażenia na potencjał efektywny $V_{eff}(\vec{r})$. Kohn i Sham zasugerowali, by wyrażenie [2.5.2] na funkcjonal $E\{n(\vec{r})\}$ zapisać w postaci [105]:

$$E\{n(\vec{r})\} = T\{n(\vec{r})\} + \int n(\vec{r})V_z(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}\{n(\vec{r})\}. \quad [2.5.9]$$

W wyrażeniu tym ostatni człon jest funkcjonalem wymiennie-korelacyjnym zdefiniowanym jako [100]:

$$E_{xc}\{n(\vec{r})\} = F\{n(\vec{r})\} - T\{n(\vec{r})\} + \int n(\vec{r})V_z(\vec{r}) - \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r'. \quad [2.5.10]$$

Podobnie jak poprzednio, $T\{n(\vec{r})\}$ jest funkcjonalem energii kinetycznej nieoddziaływujących cząstek. Zastosowanie zasady wariacyjnej do wyrażenia [2.5.9] prowadzi do:

$$\frac{\delta T\{n(\vec{r})\}}{\delta n(\vec{r})} + V_z(\vec{r}) + e^2 \cdot \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E_{xc}\{n(\vec{r})\}}{\delta n(\vec{r})} - \mu = 0. \quad [2.5.11]$$

Wyrażenie to jest identyczne z równaniem [2.5.6] Eulera-Lagrange'a dla układu nieoddziaływających elektronów z efektywnym potencjałem:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_z(\vec{r}) + e^2 \cdot \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' + V_{xc}\{n(\vec{r})\}(\vec{r}), \quad [2.5.12]$$

w którym potencjał wymiennie-korelacyjny jest zdefiniowany jako [100]:

$$V_{xc}\{n(\vec{r})\}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}\{n(\vec{r})\}}{\delta n(\vec{r})}. \quad [2.5.13]$$

Z uwagi na to, że efektywny potencjał zależy od gęstości zgodnie z równaniem [2.5.12], zaś gęstość elektronowa od potencjału efektywnego zgodnie z wyrażeniami [2.5.7] i [2.5.8], równania te muszą zostać rozwiązane w sposób samoouzgodniony. Można to osiągnąć stosując metodę iteracyjną, gdy startuje się z próbnej gęstości, dla której wyznacza się potencjał efektywny zgodnie z [2.5.12], dla którego następnie równania [2.5.7] i [2.5.8] rozwiązuje się otrzymując nową gęstość. Proces ten jest kontynuowany aż do chwili, gdy osiągnięta w kolejnym kroku wartość gęstości różni się od poprzedniej o zadany próg dokładności. By uniknąć możliwych rosnących oscylacji w procesie iteracyjnym czasami niezbędnym okazuje się mieszanie wartości wyjściowych z wejściowymi. Można wykazać, że proces iteracyjny jest zawsze zbieżny do stabilnego rozwiązania jeżeli parametr mieszania jest odpowiednio mały, jednakże niezbędne może okazać się wykonanie wielu kroków iteracyjnych, co wydłuża czas symulacji [100].

2.5.3 Przybliżenia funkcjonału wymiennie-korelacyjnego

Ostatnim zagadnieniem, które musi zostać rozwiązane w przedstawionym formalizmie jest przybliżone wyznaczenie nieznanych funkcjonałów $E_{xc}\{n(\vec{r})\}$ oraz $V_{xc}\{n(\vec{r})\}$. Popularność teorii funkcjonału gęstości w obliczeniach właściwości fizycznych i chemicznych wynika w dużej mierze z tego, że skonstruowane przybliżenia dla $E_{xc}\{n(\vec{r})\}$ i $V_{xc}\{n(\vec{r})\}$ okazują się być stosunkowo proste i dokładne. Jednym z nich jest przybliżenie LDA (ang. *local density approximation*), w którym w miejsce $E_{xc}\{n(\vec{r})\}$ przyjmuje się [100]:

$$E_{xc}^{LDA}\{n(\vec{r})\} = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}(n(\vec{r})) d^3r, \quad [2.5.14]$$

gdzie $\varepsilon_{xc}^{LDA}(n)$ jest funkcją gęstości elektronów (nie funkcjonałem). Dla układów z jednorodną gęstością elektronową powyższe wyrażenie daje dokładne wyniki oddziaływania wymiennie-korelacyjnego. Funkcję $\varepsilon_{xc}^{LDA}(n)$ otrzymuje się poprzez obliczenia z wykorzystaniem metody Hartree-Focka dla części wymiennej i przy wykorzystaniu metod kwantowych obliczeń Monte Carlo dla części korelacyjnej.

W przypadku układów o większej niejednorodności gęstości elektronowej lepsze rezultaty daje zastosowanie metody GGA (ang. *generalized gradient approximation*), gdzie funkcjonał $E_{xc}\{n(\vec{r})\}$ przybliża się poprzez zastosowanie funkcji uwzględniającej gęstość elektronową oraz jej gradient [100]:

$$E_{xc}^{GGA}\{n(\vec{r})\} = \int f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) d^3r, \quad [2.5.15]$$

przy czym stosowanych jest wiele różnych postaci funkcji $f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))$.

W obliczeniach struktury molekuł TPA i PTCDA na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$, których wyniki prezentowane są w niniejszej pracy, wykorzystywane było przybliżenie GGA [98, 99].

Rozdział 3

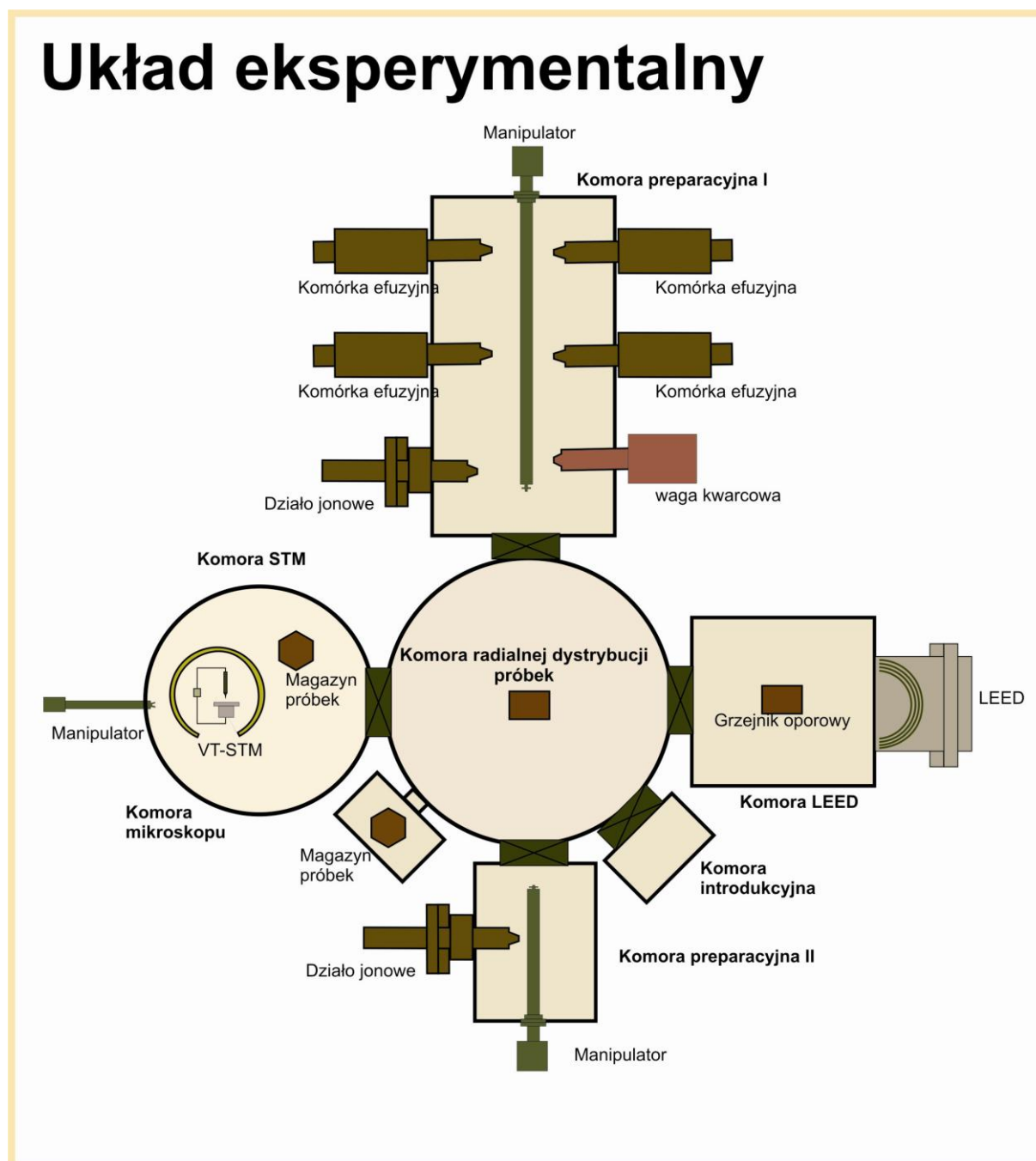
Przebieg eksperymentu

3.1 Układ eksperymentalny

Prezentowane w niniejszej pracy eksperymenty prowadzone były w wielokomorowym układzie ultra-wysokiej próżni. Schematycznie zestaw eksperymentalny przedstawia rysunek 3.1.1. Układ składa się z 5 głównych komór (komora radialnej dystrybucji próbek, dwie komory preparacyjne, komora analityczna z dyfraktometrem niskoenergetycznych elektronów oraz komora mikroskopu STM) oraz małej komory służącej do wprowadzania próbek do układu (komora introdukcyjna). Wszystkie komory oddzielone są od siebie zaworami sterowanymi ręcznie. W celu uzyskania warunków ultra-wysokiej próżni komory wyposażone są w szereg pomp próżniowych. Komora radialnej dystrybucji i komora mikroskopu wyposażone są w pompy jonowe, komora introdukcyjna i jedna z komór preparacyjnych w pompy turbomolekularne, zaś pozostałe komory wyposażone są w zestawy pomp jonowych i turbomolekularnych. Ponadto komora mikroskopu posiadająca układ przepływowego chłodzenia strumieniem ciekłego helu bądź azotu, wyposażona jest również w pułapkę kriogeniczną z ciekłym azotem, dzięki której udaje się uzyskać o rząd wielkości lepszy poziom próżni. Komory: preparacyjna, radialnej dystrybucji, analityczna i mikroskopu posiadają ponadto zestawy pomp tytanowych. Komora radialnej dystrybucji próbek służy jedynie do transferu próbek pomiędzy komorami, jest w niej również zamontowany mały magazyn próbek. Główna komora preparacyjna wyposażona jest w działło jonowe służące do bombardowania próbek, ruchomy manipulator z uchwytem na nośniki próbek, wagę kwarcową wykorzystywaną do wyznaczenia strumienia deponowanych cząstek oraz cztery niezależne komórki efuzyjne produkcji firmy *Prevac* służące do naparowywania molekuł

organicznych na powierzchnie badanych próbek w drodze epitaksji z wiązki molekularnej (MBE).

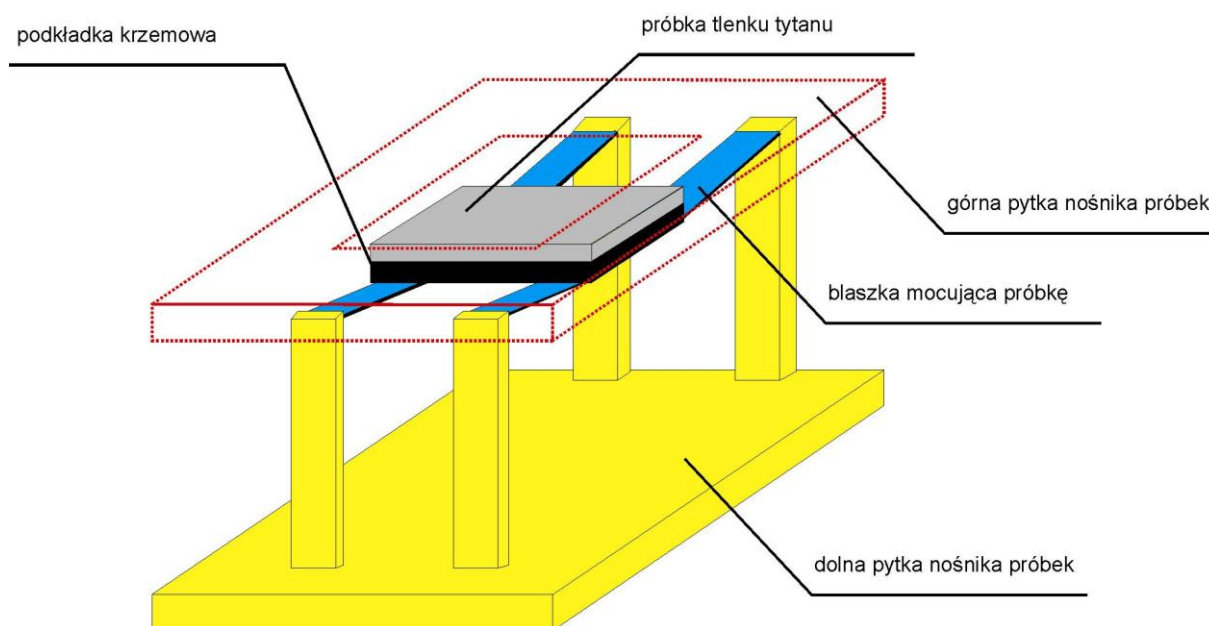
Układ eksperymentalny



Rysunek 3.1.1. Schemat aparatury pomiarowej wykorzystanej w omawianych eksperymentach

Każda z komórek zawiera pojedynczy kwarcowy koszyczek na molekuly otoczony drutem wolframowym oraz przesłone sterowaną ręcznie, jest również wyposażona w termoparę typu C lub K służącą do pomiaru temperatury wewnątrz komórki. Dzięki wykorzystaniu pompy jonowej, turbomolekularnej oraz tytanowej bazowa próżnia w komorze analitycznej osiąga poziom poniżej $4 \cdot 10^{-10}$ mbar.

Próbki montowane są na nośnikach przedstawionych schematycznie na rysunku 3.1.2.



Rysunek 3.1.2. Schemat nośnika próbek, na żółto zaznaczone są dolna płytkę nośnika i podpory górnej płytki, na czerwono linią przerywaną - górna płytkę, na niebiesko – blaszki mocujące próbkę, na czarno kryształ krzemu służący jako grzejnik oporowy, na szaro – monokrystaliczna próbka ditlenku tytanu

Próbka ditlenku tytanu umieszczona jest na podkładce, którą tworzy kryształ domieszkowanego krzemu o identycznych rozmiarach jak próbka. Konstrukcja taka podyktowana jest aspektami natury technicznej. Po pierwsze, aby zapewnić możliwości osiągnięcia w krótkim czasie wysokich temperatur niezbędnych w preparatyce ditlenku tytanu (temperatury rzędu 700 °C) zastosowany został system oporowego grzania kryształu. Jednakże ditlenek tytanu nie zapewnia możliwości przepływu prądu o odpowiednio wysokim natężeniu. Z tego względu podkładka krzemowa służy jako grzejnik. Pozwala to osiągać wymagane wysokie temperatury w czasie kilkunastu sekund. Po drugie, aby umożliwić powtarzalny pomiar temperatury próbki, co ma kluczowe znaczenie w preparatyce powierzchni, wybrany został system pomiaru przy użyciu pirometru działającego w obszarze podczerwieni (*Impac IGA 140*, długość fali 1.45-1.80 μm). Jest to zakres długości fal, dla których współczynnik transmisji w kryształach ditlenku tytanu jest bardzo wysoki. Pozwala to mierzyć temperaturę podkładki-grzejnika, gdyż promieniowanie przez nią emitowane praktycznie nie jest pochłaniane przez próbkę. Konstrukcja nośnika (rysunek 3.1.2) jest tak wykonana, by umożliwić umieszczanie go na dwojakiego rodzaju wózkach służących do transportu pomiędzy komorami i mocowania w stacjach grzewczych, LEED i na manipulatorach w komorach analitycznej i preparacyjnych. Uzyskano to dzięki stosowaniu w nośniku dwóch płytek (górnej i dolnej) służących jako elementy mocujące do wózków.

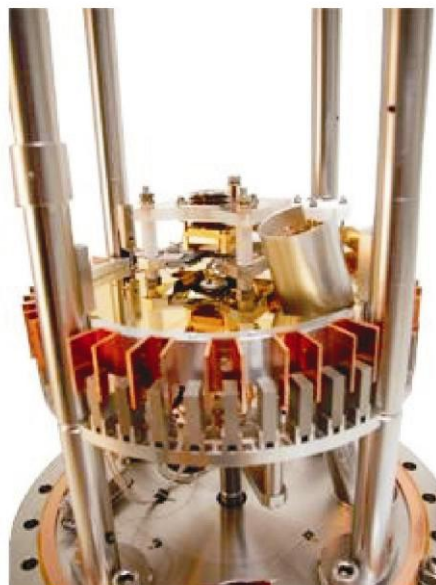
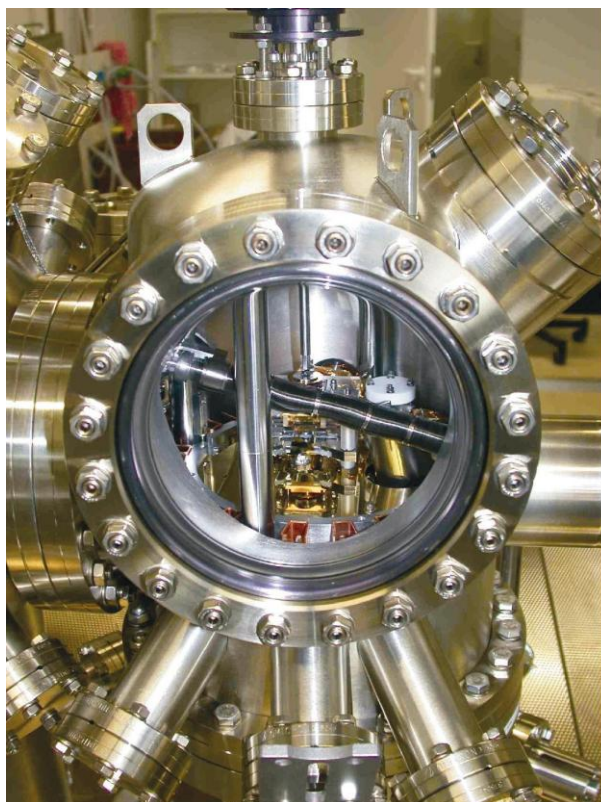
W trakcie wprowadzania nośnika do wózka jedna z płytek służy jako uchwyt kotwiczący w szynach wózka. Stosowane są dwa rodzaje wózków. Pierwszy, tzw. adapter, wykorzystywany w procesie preparatyki próbek oraz drugi, produkcji firmy *Prevac*, wyposażony w grzejnik oporowy i termoparę *K*. Jest on używany w procesie wygrzewania próbek z zaadsorbowanymi molekułami, jak też wtedy, gdy molekuły nanoszone są na ciepłą próbkę (utrzymywaną w podwyższonej temperaturze). Rozwiązanie takie podyktowane jest koniecznością zapewnienia odpowiednio precyzyjnego pomiaru temperatury przy nanoszeniu molekuł bądź wygrzewaniu próbek. Uzyskiwane są przy tych operacjach temperatury z zakresu 50 °C – 300 °C. Jest to poza zakresem pomiarowym pirometru (od 250 °C wzwyż) wymuszając konieczność zastosowania termopary i grzania radiacyjnego (częściowo przez kontakt termiczny), co umożliwia wózek produkcji firmy *Prevac*. Adapter nie zapewnia bowiem możliwości stosowania pomiaru temperatury poprzez termoparę i grzania poprzez kontakt termiczny.

Manipulatory umieszczone w komorach preparacyjnych i analitycznej pozwalają obracać próbkę wzdłuż osi manipulatora, przesuwać ją wzdłuż osi komory, a także (w ograniczonym zakresie) zmieniać jej położenie we wszystkich płaszczyznach. Pozwala to dobrać odpowiednie położenie próbki w procesach bombardowania jonowego, wygrzewania, i nanoszenia molekuł. Wszystkie trzy manipulatory zapewniają możliwość wygrzewania próbki bądź poprzez bezpośredni przepływ prądu (z wózkiem adapterem), bądź poprzez kontakt termiczno-radiacyjny (z wózkiem *Prevaca*) i w tym ostatnim przypadku również dają możliwość pomiaru temperatury przy użyciu termopary.

Sercem układu eksperymentalnego jest mikroskop STM wyposażony w przepływowy kriostat. Pozwala to uzyskiwać temperatury w zakresie od około –200 °C do temperatury pokojowej. W przeprowadzonych eksperymentach układ chłodzony był ciekłym azotem. By zapewnić odpowiednią izolację układu pomiarowego mikroskop zawieszony jest na sprężynach, natomiast cała komora mikroskopu spoczywa na trzech amortyzatorach powietrznych. Rysunek 3.1.3 przedstawia mikroskop STM używany w opisanych w pracy eksperymentach.

W większości omawianych eksperymentów pomiary prowadzone były przy obniżonej temperaturze w zakresie od około –200 °C do –100 °C, co podyktowane było mobilnością molekuł w temperaturze pokojowej uniemożliwiającą prowadzenie pomiarów, bądź też dążeniem do uzyskania jak najwyższej rozdzielczości, w czym obniżenie termicznych wzbudzeń układu i zminimalizowanie dryfu mikroskopu odgrywało ważną rolę. Jedynie

w kilku przypadkach pomiary prowadzone były w warunkach temperatury pokojowej (dotyczy to molekuł TPA, oraz kilku przypadków pomiarów molekuł PTCDA).



Rysunek 3.1.3. Mikroskop VT-STM produkcji firmy Omicron

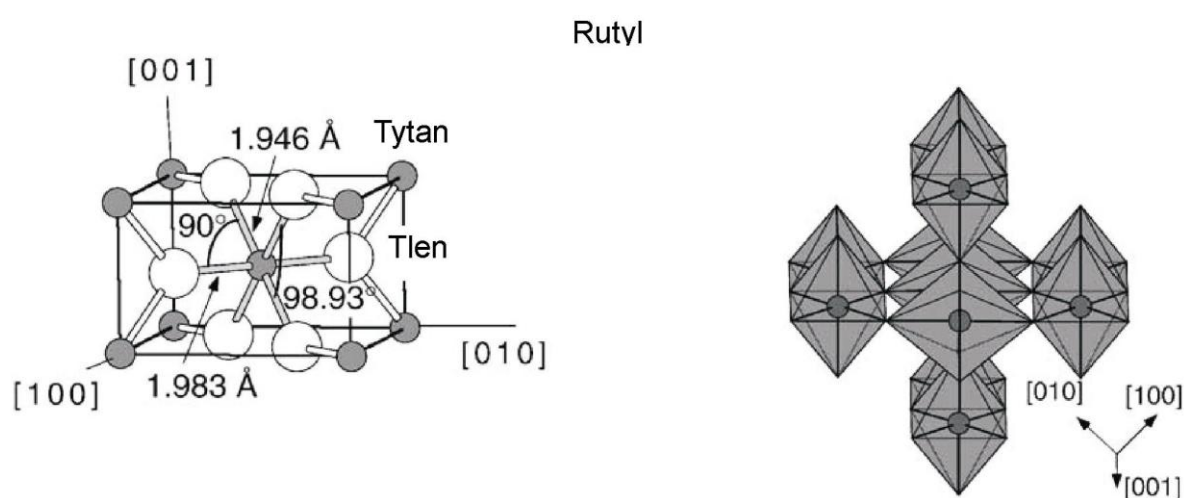
Z uwagi na niemożność całkowitego usunięcia dryfu termicznego mikroskopu, we wszystkich przypadkach, w których było to możliwe przeprowadzona została kalibracja obrazów STM przywracająca im rzeczywiste parametry rozmiaru skanu. Wykonana została ona przy użyciu programu WSxM [106] w oparciu sekwencje następujących po sobie skanów lub z wykorzystaniem obrazów obiektów o charakterystycznych rozmiarach, najczęściej były to rzędy podłoża.

Eksperymenty dotyczące adsorpcji i samoorganizacji nanostruktur molekularnych na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ uzupełnione zostały w ramach współpracy z Wydziałem Chemii UJ (F. Zasada, W. Piskorz, Z. Sojka) o obliczenia teoretyczne z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości (DFT). Symulacje te prowadzone były przy użyciu pakietu VASP [107]. W ramach obliczeń wyznaczona została geometria adsorpcji i struktura warstwy molekularnej dla molekuł TPA i PTCDA. Nie prowadzono obliczeń dla molekuł CuPc i Violet Lander. W przypadku tej pierwszej podyktowane to było tym, że nie tworzyły one żadnych struktur supramolekularnych w przeprowadzonych eksperymentach. W przypadku molekuł VL ograniczeniem były rozmiary molekuly – jest ona zbyt duża by możliwe było

przeprowadzenie takich obliczeń z wykorzystaniem dostępnych zasobów obliczeniowych. Nie prowadzono również obliczeń adsorpcji molekuł na drugiej powierzchni podłoża, a mianowicie na $\text{TiO}_2(011)-(2\times 1)$, gdyż jej model strukturalno-elektronowy jest stosunkowo młody i ciągle trwają dyskusje i rozważania, tak teoretyczne jak i doświadczalne, dotyczące istotnych aspektów struktury. Z powodu braku dobrze ugruntowanego modelu struktury elektronowej tej powierzchni obliczenia adsorpcji molekuł obarczone byłyby wieloma niewiadomymi i dlatego nie były prowadzone.

3.2 Podłoża monokrystaliczne

Ditlenek tytanu jest najczęściej badanym tlenkiem metalu, często uważanym za modelowy układ. Ditlenek tytanu krystalizuje tworząc trzy główne struktury: rutyl, anataz i brukit. Z wymienionych trzech struktur jedynie rutyl i anataz wykorzystywane są w praktycznych aplikacjach i badaniach związanych ze strukturą powierzchni. W prowadzonych przeze mnie eksperymentach wykorzystywany był ditlenek tytanu o strukturze rutylu. Na rysunku 3.2.1 przedstawiona jest struktura krystaliczna rutylu. W strukturze tej każdy atom tytanu otoczony jest sześcioma atomami tlenu w konfiguracji nieco zniekształconego oktaedru [33].



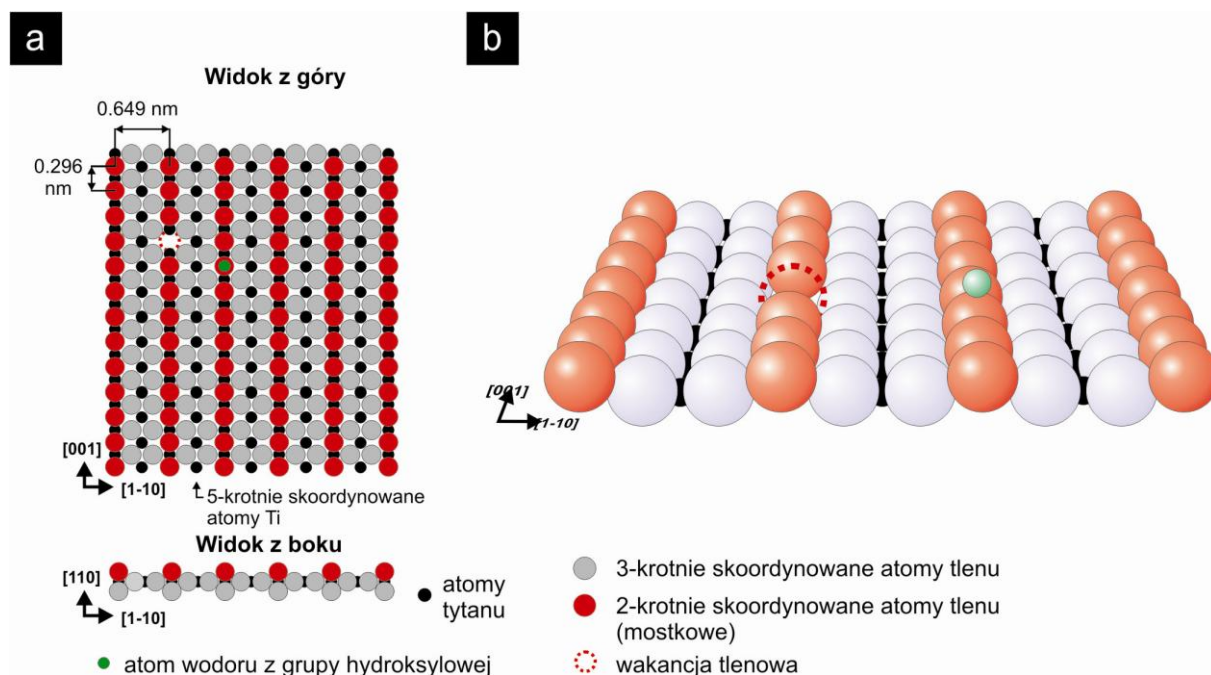
Rysunek 3.2.1. Struktura krystaliczna rutylu TiO₂ [33]

W dwóch kolejnych podrozdziałach opisane zostaną: najbardziej stabilna powierzchnia rutylu TiO₂(110)-(1×1) oraz trzecia w kolejności TiO₂(011)-(2×1). Powierzchnie te są przedmiotem badań przedstawionych w niniejszej pracy.

3.2.1 Powierzchnia TiO₂(110)-(1×1)

Powierzchnia rutylu TiO₂(110)-(1×1) jest najstabilniejszą i najlepiej zbadaną powierzchnią ditlenku tytanu [33, 108-113]. Na rysunku 3.2.1.1 przedstawiony jest model struktury powierzchni, która składa się z oddalonych od siebie o 0.649 nm rzędów dwukrotnie skoordynowanych wystających atomów tlenu, zwanych tlenami mostkowymi (O_b), pięciokrotnie skoordynowanych atomów tytanu (Ti_{5c}) oraz atomów tlenu leżących w płaszczyźnie powierzchni. Geometryczna struktura powierzchni ditlenku tytanu

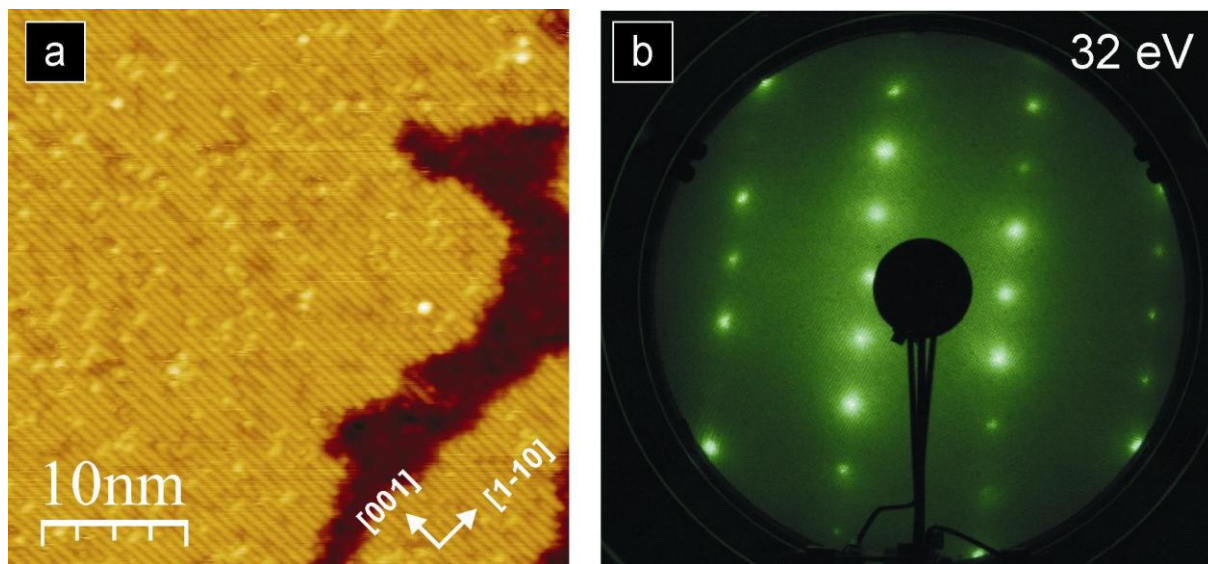
potwierdzona została zarówno na gruncie eksperymentalnym, jak również na drodze symulacji teoretycznych.



Rysunek 3.2.1.1 Schemat strukturalny powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$, a) widok z góry i z boku, b) widok perspektywiczny

Opisaną strukturę otrzymuje się w efekcie procesu preparacyjnego składającego się z cykli bombardowania jonami gazów szlachetnych w warunkach ultra-wysokiej próżni i wygrzewania. W badaniach defektów struktury powierzchni niezwykle pomocne okazały się techniki mikroskopii bliskich oddziaływań, w tym przede wszystkim skanujący mikroskop tunelowy (STM). Podstawowymi defektami struktury powierzchni ditlenku tytanu są wakancje tlenowe w miejscu mostkowych tlenów. Są one wytwarzane podczas standardowej procedury przygotowania próbki, która prowadzi do ich koncentracji na poziomie kilku procent, przy czym ich ilość zmienia się wraz ze zmianą temperatury wygrzewania próbki, co pozwala w pewnym stopniu kontrolować koncentrację wakancji. Przy dostatecznie wysokiej rozdzielczości obrazów mikroskopowych wakancje tlenowe mogą być obrazowane zarówno mikroskopem sił atomowych jak i mikroskopem tunelowym [112, 114]. Zasadniczo obraz STM powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ składa się z naprzemiennych jasnych i ciemnych rzędów biegnących wzdłuż kierunku [001] podłoża. W przeciwieństwie do przewidywań opartych na rozważaniach geometrycznego położenia mostkowych atomów tlenu, które wystają ponad powierzchnię na odległość około 0.11 nm, jasne paski widoczne w obrazie STM przypisać można rzędom pięciokrotnie skoordynowanych atomów tytanu. Natomiast mostkowe atomy tlenu obrazowane są jako ciemne rzędy biegnące pomiędzy rzędami jasnymi. Oznacza to, że

w przypadku powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ efekty związane ze strukturą elektronową dominują nad czysto geometrycznymi czynnikami w tworzeniu obrazu STM [33, 108, 112]. Typowy obraz stanów pustych powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ uzyskany mikroskopem STM w temperaturze pokojowej przedstawiony jest na rysunku 3.2.1.2a, natomiast rysunek 3.2.1.2b pokazuje obraz dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów (LEED).



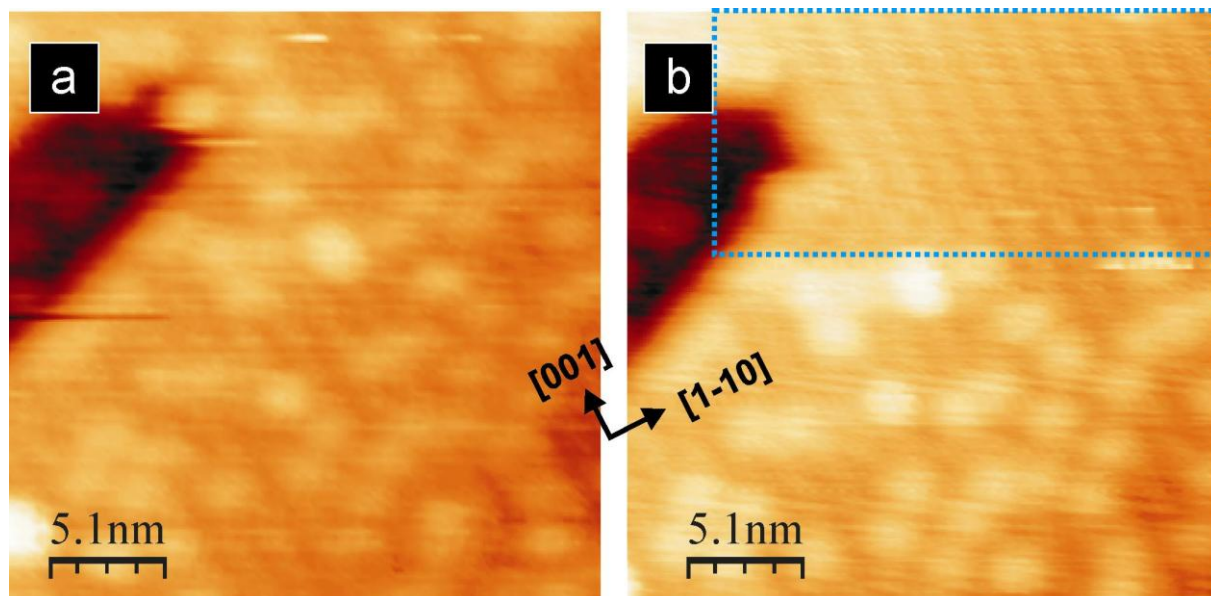
Rysunek 3.2.1.2. Powierzchnia $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$, a) typowy obraz STM stanów pustych, prąd tunelowy 30 pA, napięcie złącza 1.6 V, b) obraz dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów

Ogólnie okazuje się, że pomiary mikroskopem STM mogą być prowadzone tylko dla pustych stanów próbki. Skanowanie z odwróconą polaryzacją jest niestabilne i nie pozwala na otrzymanie obrazu powierzchni. Z kwestią interpretacji kontrastu STM dla idealnej powierzchni blisko związana jest również sprawa obrazowania defektów struktury. Okazuje się, że wspomniane wakancje tlenowe w miejscu mostkowych atomów tlenu obrazowane są jako jasne plamki w ciągu ciemnych rzędów tlenowych. Sprawa przypisania kontrastu STM do konkretnych defektów nie jest jednak taka oczywista. Poza wakancjami tlenowymi innymi często spotykanymi defektami struktury powierzchni są powierzchniowe grupy hydroksylowe. Są one tworzone w przeważającej mierze na drodze dysocjacyjnej adsorpcji wody na powierzchni. W efekcie grupa OH^- powstała z cząsteczki wody adsorbując w miejscu wakancji tlenowej, natomiast pozostały proton migruje w bezpośrednim sąsiedztwie adsorbując na mostkowym atomie tlenu. Jeżeli adsorpcja ta zachodzi na bezpośrednio sąsiadującym z wakancją atomie tlenu powstają w ten sposób podwójne grupy hydroksylowe [33, 108, 112]. Ogólnie grupy hydroksylowe w obrazie STM widoczne są jako jasne plamki, przy czym jak wykazał Wendt [108] grupa hydroksylowa widoczna jest jako jaśniejszy obiekt niż wakancja tlenowa, a podwójna grupa hydroksylowa jest jeszcze jaśniejsza. Prowadzi to do

komplikacji w interpretacji obrazów STM. Nawet niewielka ilość wody w komorze próżniowej skutkuje zapelnieniem wakancji tlenowych grupami hydroksylowymi, które są trudne do odróżnienia od wakancji w obrazie STM. W przeszłości nierzadko prowadziło to do nieprawidłowej interpretacji obrazów. W przypadku wykonywanych przeze mnie pomiarów molekuł organicznych na powierzchniach ditlenku tytanu umieszczenie czystej próbki podłoża w pobliżu rozgrzanej komórki efuzyjnej prowadziło nieodwołalnie do pokrycia powierzchni grupami hydroksylowymi.

Poza lokalnym zaburzeniem geometrii struktury powierzchni wakancje tlenowe prowadzą do powstania wewnątrz przerwy energetycznej stanów rozciągających się wzdłuż trzykrotnie skoordynowanych atomów Ti. Co więcej, poza redukcją na powierzchni, wygrzewanie próbki $\text{TiO}_2(110)$ w warunkach ultra-wysokiej próżni prowadzi do zmian stechiometrii również w obszarze przypowierzchniowym. Zmiany te rozpoznać można dzięki zmieniającym się barwom próbki, od przezroczystej poprzez niebiesko-zielony, ciemnoniebieski, aż po ciemno czarno-niebieski kolor. Dla mocno zredukowanych próbek obserwuje się również zmiany rekonstrukcji powierzchni na (1×2) [33, 112].

Jak pokazały eksperymenty prowadzone przez Bikondoa i współpracowników [84], możliwe jest usunięcie wodoru z powierzchniowych grup hydroksylowych poprzez skanowanie mikroskopem STM z zastosowaniem relatywnie dużego napięcia polaryzującego na poziomie powyżej 4.0 V.



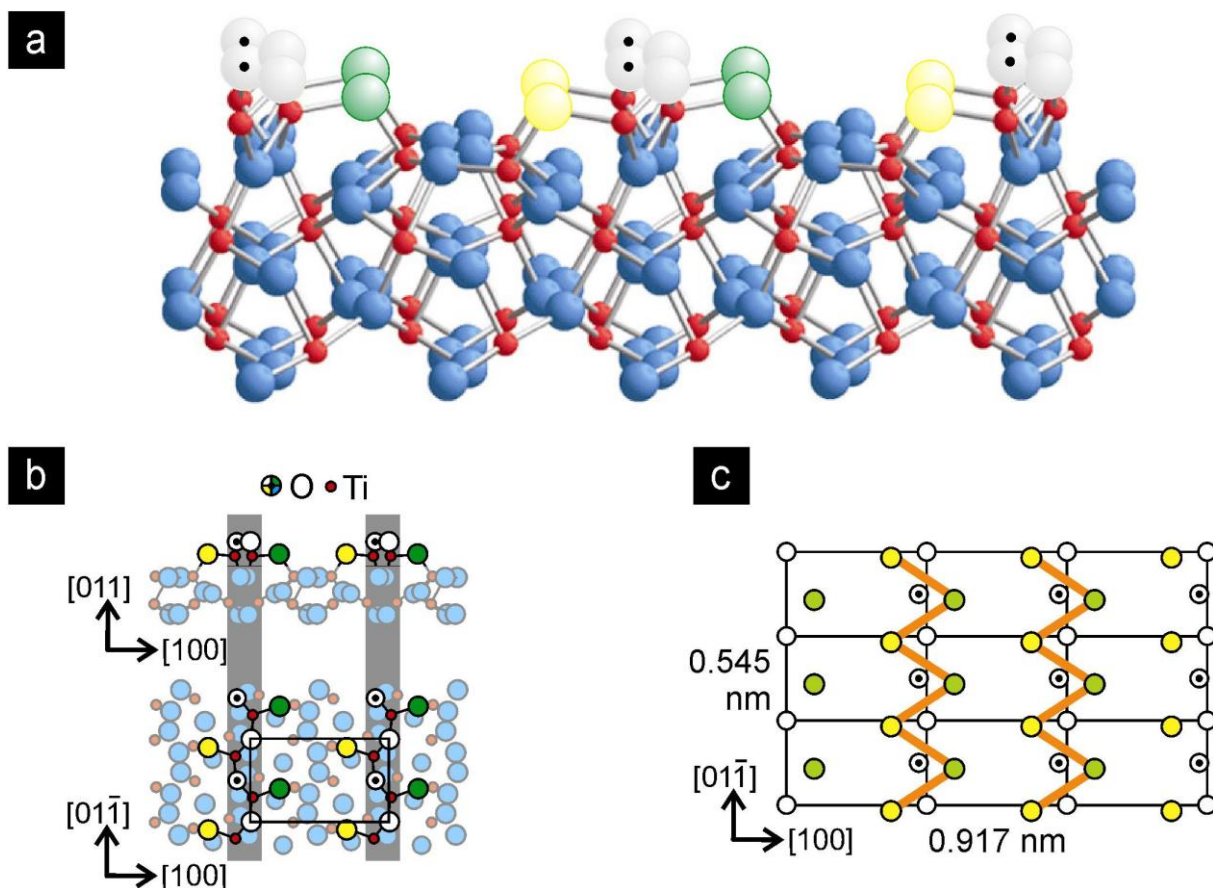
Rysunek 3.2.1.3. Desorpcja wodoru z grup hydroksylowych na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ pod wpływem skanowania z wysokim napięciem polaryzującym złącze tunelowe (o wartości 4.0 V), a) obraz STM przed desorpcją wodoru, b) obraz STM ukazujący uprzednio wykonaną desorpcję wodoru z obszaru oznaczonego niebieskim prostokątem, napięcie złącza tunelowego 2.0 V, prąd tunelowy 2 pA

W efekcie uzyskuje się idealną powierzchnię bez grup hydroksylowych i wakancji tlenowych. Przykład desorpcji wodoru z powierzchni pod wpływem skanowania z wysokim napięciem pokazany jest na rysunku 3.2.1.3.

Pomimo dobrze ugruntowanego modelu powierzchni, z uwagi na mnogość aplikacji ditlenku tytanu, nadal trwają intensywne prace badawcze dotyczące m. in. jego właściwości strukturalnych [113, 115], elektronowych [115-117], w tym wpływu stanów energetycznych umiejscowionych w przerwie wzbronionej przez defekty strukturalne, jak np. wakancje tlenowe, a także obrazowania mikroskopem STM [118]. Szereg prac poświęconych jest również oddziaływaniu powierzchni i tworzeniu wiązań chemicznych tak z nieorganicznymi, jak i organicznymi adsorbatami.

3.2.2 Powierzchnia $\text{TiO}_2(011)-(2\times 1)$

Powierzchnia $\text{TiO}_2(011)$ charakteryzuje się trzecią w kolejności, po powierzchniach (110) i (100) stabilnością. Jednak w przeciwieństwie do powierzchni (110), której model jest od lat dość dobrze ugruntowany, obecnie przyjęty strukturalny model powierzchni (011) zaproponowany został całkiem niedawno, bo w 2008 roku. Wcześniejsze modele albo prowadziły do zgodności z obrazami STM i przewidywały istnienie niekorzystnych energetycznie jednokrotnie skoordynowanych atomów tlenu, albo dostarczały struktury korzystniejsze energetycznie, które nie były zgodne z obserwacjami STM [119, 120]. Na przełomie 2008 i 2009 roku nowy model powierzchni zaprezentowany został niemal jednocześnie przez dwie niezależne grupy [121,122]. Jest on oparty zarówno na obliczeniach teoretycznych, jak i metodach doświadczalnych, w tym na powierzchniowej dyfrakcji promieni X (SXRD) [121, 122] i potwierdzony został później w dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów (LEED) [123]. Powierzchnia $\text{TiO}_2(011)-(2\times 1)$ zbudowana jest z podwójnych rzędów atomów tlenu tworzących charakterystyczny wzór zygzaków biegnących w kierunku [01-1]. Rzędy wystających z powierzchni atomów tlenu odległe są od siebie o około 0.92 nm. Charakterystyczną cechą powierzchni jest brak symetrii odbiciowej. Występuje natomiast symetria odbiciowa z poślizgiem (ang. *glide plane symmetry*). Model struktury powierzchni $\text{TiO}_2(011)-(2\times 1)$ przedstawiony jest na rysunku 3.2.2.1a i 3.2.2.1b. Rysunek 3.2.2.1c pokazuje natomiast uproszczony model zawierający jedynie atomy wystające ponad powierzchnię. Z uwagi na lepszą czytelność będzie on w dalszych rozdziałach wykorzystywany do obrazowania miejsc adsorpcji molekuł organicznych.

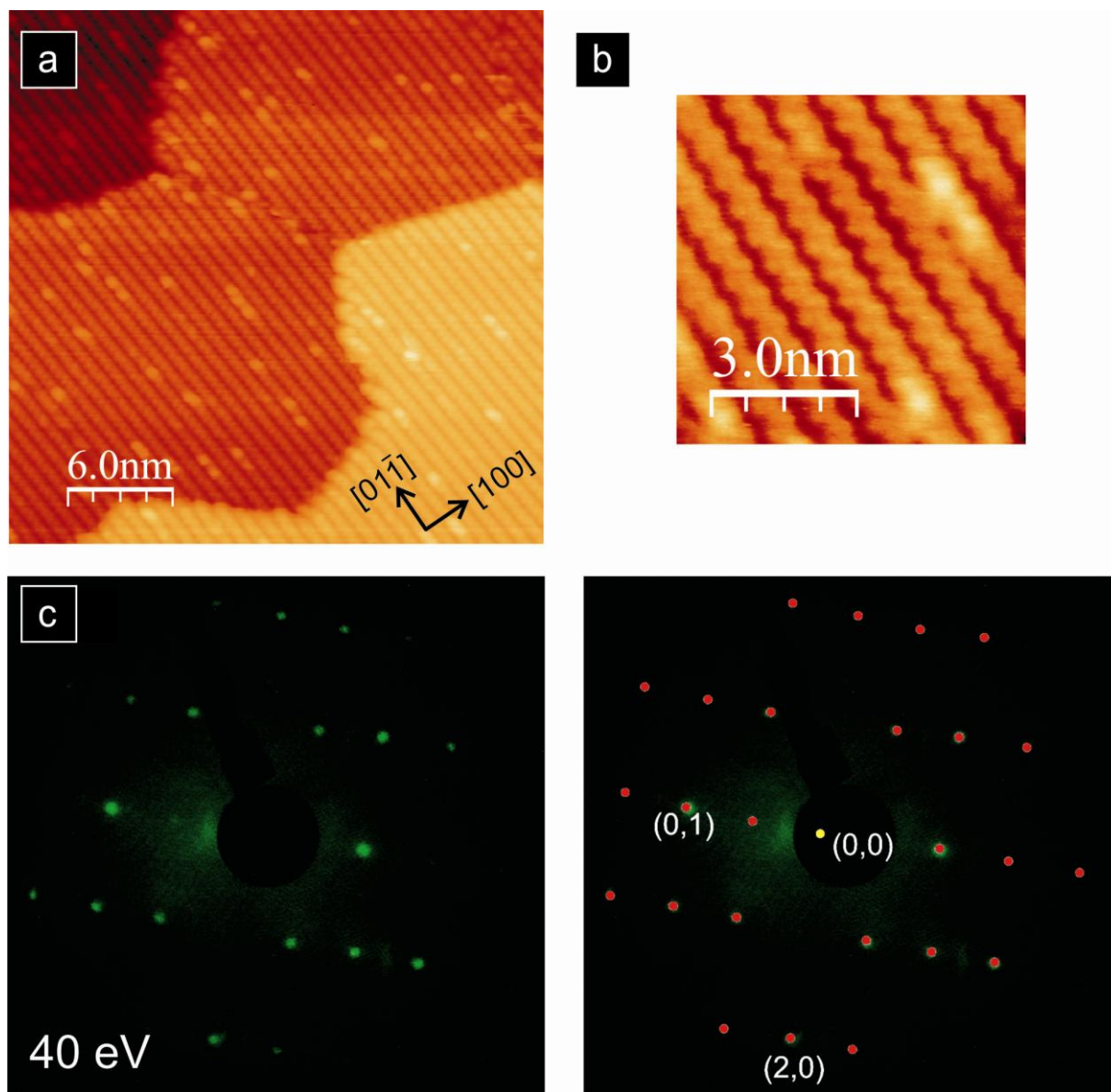


Rysunek 3.2.2.1. Powierzchnia TiO₂(011)-(2×1), a) widok perspektywiczny, b) widok z góry i z boku, c) uproszczony schemat powierzchni, kodowanie kolorów: czerwony – tytan, biały, żółty, zielony - tlen

Wygląd obrazu STM powierzchni TiO₂(011)-(2×1) zależy jest od parametrów skanowania. W przypadku, gdy igła przesuwana blisko powierzchni próbki (w przypadku dużych wartości prądu tunelowego) otrzymuje się charakterystyczny wzór wydłużonych obiektów eliptycznych. W sytuacji, gdy odległość igły od próbki jest większa (małe wartości prądu tunelowego) otrzymywany obraz jest inny [122]. Składa się on z biegnących wzdłuż kierunku [01-1] zygzakowatych jasnych rzędów. Ten zygzakowaty wzór przypisywany jest atomom tlenu tworzącym rzędy rekonstrukcji powierzchni (rysunek 3.2.2.1). Nie odpowiada on jednak dokładnie ich geometrycznemu rozłożeniu, gdyż jest zmodyfikowany pod wpływem struktury elektronowej. Typowy obraz STM stanów pustych podłoża przedstawiony jest na rysunkach 3.2.2.2a i 3.2.2.2b. Rysunek 3.2.2.2c przedstawia obraz dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów (LEED).

Zgodnie z symetrią powierzchni (odbiciowa z poślizgiem) w obrazie LEED nie są obserwowane refleksy o indeksach (n,0), gdzie n jest liczbą nieparzystą. Podobnie jak w przypadku powierzchni TiO₂(110)-(1×1) również powierzchnia TiO₂(011)-(2×1)

charakteryzuje się obecnością defektów, takich jak wakancje tlenowe oraz powierzchniowe grupy hydroksylowe. Te pierwsze obrazowane są jako ciemne przerwy w zygzakowatych rzędach tlenowych, natomiast grupy hydroksylowe uwidaczniają się jako jasne obiekty na powierzchni rzędów tlenowych [124, 125]. Ponieważ opisywany model struktury podłoża pojawił się stosunkowo niedawno struktura tych defektów nie została dotychczas szczegółowo zbadana.



Rysunek 3.2.2.2. Powierzchnia $\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$, a) i b) obrazy STM stanów pustych, napięcie złącza tunelowego 2.0 V, prąd tunelowy 2 pA, c) obraz dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów przy energii wiązki 40 eV, prawy panel zawiera numerację refleksów dyfrakcyjnych

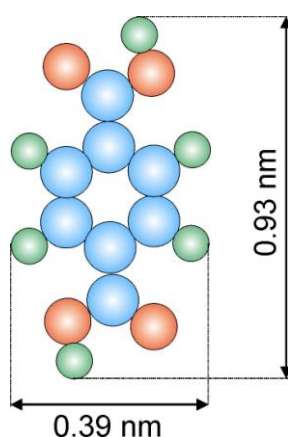
3.3 Molekuły organiczne

W eksperymentach opisanych w niniejszej pracy wykorzystane zostały cztery różne molekuły organiczne. Należą do nich molekuły TPA reprezentujące stosunkowo małe molekuły zawierające pierścień aromatyczny, molekuły PTCDA i CuPc będące typowymi przedstawicielami dość dużych płaskich molekuł tworzących kryształy o charakterze półprzewodnikowym oraz molekuły Violet Lander będące reprezentantami grupy molekuł specjalnie projektowanych z myślą o zastosowaniach w urządzeniach elektronicznych przyszłych generacji. Podstawą niniejszej pracy było badanie procesów związanych z samoorganizacją struktur molekularnych utworzonych z wyżej wymienionych molekuł organicznych. Procesy samoorganizacji molekuł stanowią niezwykle ważną grupę zjawisk, jako że samoorganizujące się warstwy molekularne charakteryzują się szerokim wachlarzem zastosowań praktycznych od heterogenicznej katalizy począwszy, poprzez budowę różnego rodzaju sensorów, urządzeń optoelektronicznych czy też magazynujących, a na zastosowaniu w budowie implantów medycznych skończywszy. Niezwykle obiecującym, z punktu widzenia ekonomii produkcji, jest tworzenie wymaganych w aplikacjach optoelektronicznych i elektronicznych nanostruktur na drodze samoorganizacji. Daje to możliwości równoległego tworzenia struktur na dużych obszarach w przeciwieństwie do powolnego budowania obiektów w oparciu o inne techniki, jak np. kontrolowana manipulacja. Z tego powodu obserwuje się rosnące zainteresowanie możliwościami tworzenia struktur molekularnych w oparciu o procesy samoorganizacji. Znajomość wpływu budowy molekuł na procesy wzrostu dobrze uporządkowanych warstw stała się zatem jednym z najważniejszych zagadnień w projektowaniu molekuł do zastosowań w warstwach organicznych.

W pracy niniejszej najwięcej uwagi poświęcono możliwości tworzenia szeroko rozumianych nanostruktur molekularnych w procesach samoorganizacji na przykładzie zachowania modelowych, szeroko wykorzystywanych molekuł, tj. TPA, PTCDA i CuPc. Natomiast molekuły Violet Lander, jako słabo oddziaływujące ze sobą i niewykazujące tendencji do samoistnego porządkowania, badane były przede wszystkim pod kątem możliwości wykonywania manipulacji na powierzchniach tlenków metali. Poniżej pokrótce scharakteryzowane zostaną wykorzystane molekuły oraz zaprezentowane zostaną dotychczasowe wyniki badań ich zachowania na szeregu innych podłoży monokrystalicznych.

3.3.1 Molekuła kwasu tereftalowego (TPA)

Molekuły kwasu tereftalowego należą do modelowych małych molekuł organicznych mogących funkcjonalizować powierzchnię podłoża. Molekuła wykazuje płaską strukturę i składa się z pierścienia benzenowego oraz dwóch grup karboksylowych, mogących na powierzchni podłoża pełnić rolę grup funkcyjnych (rysunek 3.3.1.1).



Rysunek 3.3.1.1 Molekuła kwasu tereftalowego (TPA), kodowanie kolorów: niebieski – węgiel, czerwony – tlen, zielony - wodor

Molekuły te tworzą kryształy składające się z charakterystycznych jednowymiarowych łańcuchów zbudowanych z molekuł oddziaływujących wiązaniami wodorowymi. Pomiedzy molekułami należącymi do sąsiadujących łańcuchów występują natomiast oddziaływania dwóch rodzajów: wiązania wodorowe oraz oddziaływania pierścieni aromatycznych [126]. Molekuły TPA należą do jednych z najczęściej wykorzystywanych łączników (linkerów) w trójwymiarowych sieciach metaloorganicznych (MOF) [127, 128]. Również depozycja molekuł na powierzchni monokrystaliczne, zwłaszcza powierzchnie metaliczne, była przedmiotem szeregu eksperymentów. W większości przypadków samoorganizacji na powierzchniach metalicznych molekuły TPA adsorbowały w pozycji horyzontalnej z pierścieniem aromatycznym płasko leżącym na podłożu. W przypadku podłoży metali szlachetnych takich jak Au(111) [129] i Ag(111) [130] obserwowane było tworzenie struktur z kwazi-heksagonalnym uporządkowaniem i molekułami oddziaływującymi między sobą w warstwie poprzez wiązania wodorowe. Nieco odmienna sytuacja miała miejsce w przypadku molekuł nanoszonych na powierzchnię Cu(100) [131]. Depozycja molekuł w obniżonej temperaturze (-80 °C) prowadziła do tworzenia podobnych kwazi-heksagonalnych struktur, natomiast nanoszenie w temperaturze pokojowej skutkowało częściową deprotonacją molekuł i tworzeniem odmiennie uporządkowanych struktur

metastabilnych. W wyniku dalszego podwyższania temperatury próbki (do 130 °C) dochodziło do całkowitej deprotonacji molekuł (obu grup karboksylowych) i nieodwracalnego przejścia fazowego prowadzącego do jeszcze innej płaskiej struktury. W tym przypadku międzymolekularne porządkowanie było wynikiem balansowania oddziaływań pomiędzy molekułami oraz oddziaływań z podłożem. We wszystkich strukturach, czy to zbudowanych z molekuł, czy też z form zdeprotonowanych pierścieni benzenowy ułożony był płasko na powierzchni. Jeszcze ciekawsze efekty obserwowane były dla molekuł nanoszonych na powierzchnię Pd(111) [132]. Powierzchnia ta znana jest jako katalizator dla dysocjacji molekuł wodoru i ma ponadto możliwości gromadzenia atomowego wodoru zarówno na samej powierzchni jak i w rejonie przypowierzchniowym [133-136]. Prowadzone przez M. Canas-Ventura [132] badania wykazały, że właściwości te prowadzą również do deprotonacji nanoszonych molekuł kwasu tereftalowego, jednakże jest ona ograniczona możliwościami gromadzenia powstającego wodoru. W efekcie w początkowym okresie nanoszenia tworzy się uporządkowana warstwa składająca się ze zdeprotonowanych molekuł, jednak w miarę wzrostu ich ilości kolejne nanoszone molekuły nie ulegają już tak łatwo deprotonacji i na powierzchni pojawiają się jednowymiarowe łańcuchy zbudowane z molekuł oddziaływujących wiązaniami wodorowymi, bardzo podobne do łańcuchów obecnych w kryształach molekularnych [126].

Poza omówionymi możliwościami tworzenia zorganizowanych struktur molekuły TPA wykazują zdolności do tworzenia również dwuwymiarowych sieci metaloorganicznych (2D MOF) wskutek jednoczesnego nanoszenia molekuł i atomów metalu z grupy metali przejściowych takich jak Fe, Co czy też Cu [137-140]. Co więcej, fakt posiadania przez molekułę dwóch grup funkcyjnych otwiera całkiem nowe możliwości zastosowań w przypadku pionowej adsorpcji molekuł. W sytuacji takiej jedna z grup uczestniczy w wiązaniu molekuły do podłoża, druga zaś może służyć jako grupa funkcjonalizująca podłoże. Tworzenie uporządkowanej warstwy złożonej z molekuł zorientowanych pionowo obserwowane było dotychczas na powierzchni Cu(110) [141].

Pamiętać należy, iż wnioski wysnute z adsorpcji molekuł na powierzchniach metalicznych nie mogą zostać w prosty sposób przełożone na inne podkłady. Przykładem może tu być np. powierzchnia półprzewodnikowa Si(111)-(7×7), na której ze względu na dużą ilość niewysyconych wiązań molekuły TPA nie tworzą żadnych uporządkowanych struktur. Pasywacja powierzchni srebrem zmienia jednak na tyle jej właściwości, że możliwe jest tworzenie uporządkowanych warstw. Nie udaje się jednak stworzyć dwuwymiarowych

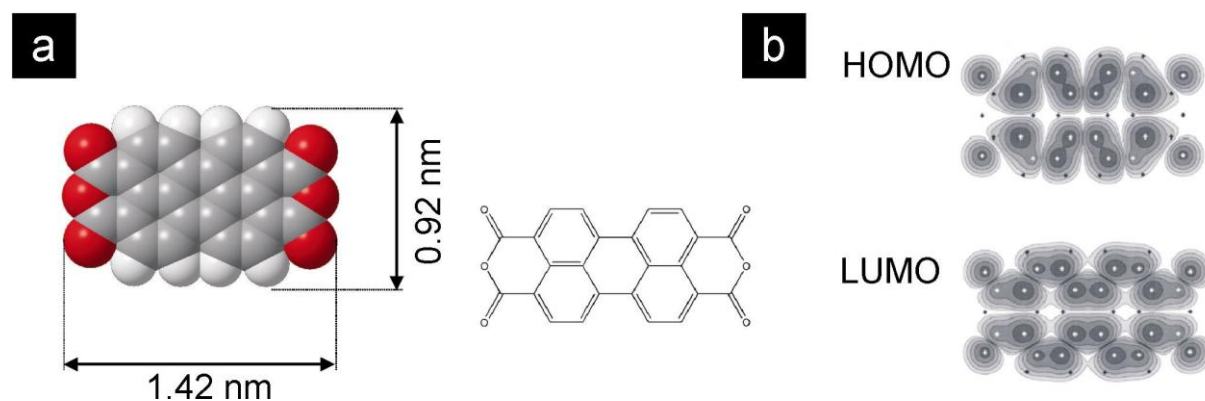
sieci metaloorganicznych ze względu na odmienne w porównaniu do powierzchni metalicznych właściwości półprzewodnika w stosunku do atomów srebra [142].

Chociaż dotychczas zachowanie molekuł TPA na powierzchniach ditlenku tytanu nie było badane, przed przystąpieniem do omawiania wyników będących podstawą niniejszej pracy warto pokrótce omówić zachowanie pokrewnych kwasów karboksylowych na powierzchniach ditlenku tytanu. Dotychczasowe badania adsorpcji kwasów monokarboksylowych, takich jak: kwas mrówkowy, kwas octowy, kwas trójmetylooctowy [33, 34], czy też większych jak benzoesowy i izonikotynowy [143-145] na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ wykazały, że kwasy adsorbują w sposób dysocjacyjny. Procesy adsorpcji prowadzą do dysocjacji grupy karboksylowej. Następnie ta zdysocjowana grupa wiąże się w sposób mostkowy z płaszczyzną O-C-O równoległą do kierunku [001] podłoża z parą pięciokrotnie skoordynowanych atomów tytanu. Tym samym jedna molekula adsorbatu zajmuje powierzchnię dwóch komórek elementarnych podłoża. Powstały w procesie dysocjacji grupy karboksylowej wodór najprawdopodobniej adsorbuje na pobliskich atomach tlenu podłoża tworząc powierzchniowe grupy hydroksylowe. Lyubinetsky sugerował, że powstałe grupy hydroksylowe mogą brać udział w stabilizacji warstwy kwasu trójmetylooctowego na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ [147]. W większości przypadków adsorbujące kwasy tworzą dobrze zorganizowane warstwy o symetrii (2×1) , jednakże oddziaływania międzymolekularne prowadzą w niektórych przypadkach do łączenia molekuł w dimery bądź też trimery zaburzając symetrię warstwy [143-145].

3.3.2 Molekuła PTCDA

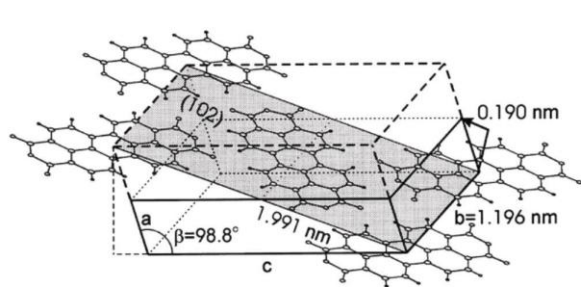
Molekuły PTCDA są pochodnymi perylenu i w okresie ostatnich kilkunastu lat były intensywnie badane pod kątem adsorpcji i samoorganizacji na podłożach krystalicznych. Można by rzec, że molekuły te stały się modelowymi płaskimi molekułami organicznymi, podobnie jak molekuły CO są często postrzegane jako typowi przedstawiciele małych molekuł nieorganicznych. Z pewnością kilka czynników ma istotny wpływ na taki stan rzeczy. Po pierwsze, molekuły te należą do grupy barwników organicznych i mogą być wykorzystywane w urządzeniach optoelektronicznych. Po drugie, jako płaskie molekuły posiadające zdelokalizowane orbitale π i tworzące kryształy składające się z warstw połączonych oddziaływaniami tych właśnie orbitali, dają nadzieję na adsorpcję na płasko na podłożach krystalicznych. Daje to szerokie perspektywy tworzenia struktur poprzez

samoorganizację. Istotnie we wszystkich znanych mi przypadkach molekuly PTCDA adsorbują płasko na powierzchniach podłożu. Co więcej, chociaż molekuly te nie posiadają momentu dipolowego, to obecność grup bezwodnikowych na końcach molekuly sprawia, że rozkład ładunku nie jest jednorodny (ładunek ujemny zgromadzony jest na końcach molekuly, ładunek dodatni na atomach wodoru po bokach) i prowadzi do powstania kwadrupolowego momentu elektrycznego. W efekcie współzawodnictwo pomiędzy oddziaływaniami międzymolekularnymi (oddziaływania elektrostatyczne i wiązania wodorowe) oraz wiązaniem z podłożem prowadzi do szczególnych właściwości w kontekście samoorganizacji na szeregu powierzchni. Po trzecie wreszcie, istotną cechą molekuł PTCDA jest łatwość ich otrzymywania, a także stabilność względem bombardowania elektronami i fotonami i wygrzewania termicznego, co daje możliwość analizy właściwości szerokim spektrum technik eksperymentalnych [147].

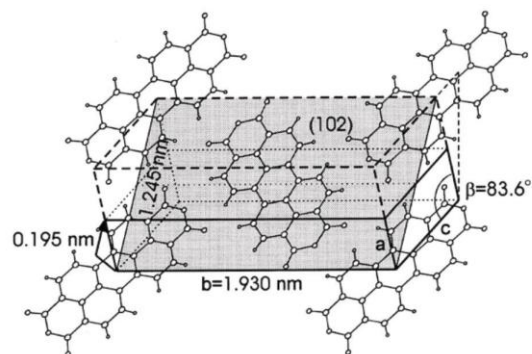


Rysunek 3.3.2.1. Molekuła PTCDA, a) schemat struktury, kodowanie kolorów: szary – węgiel, czerwony – tlen, biały - wodór, b) kontury orbitali HOMO i LUMO [148]

Molekuła PTCDA, której schemat ilustruje rysunek 3.3.2.1, należy do grupy molekuł tworzących kryształy o charakterze półprzewodnikowym. Znane są dwie niewiele różniące się odmiany α i β struktury krystalicznej kryształu molekularnego PTCDA [147]. Każda z odmian zawiera dwie molekuly w komórce elementarnej. W obu przypadkach leżą one w jednej płaszczyźnie tworząc tzw. strukturę jodełkową (ang. *herringbone*) w płaszczyźnie (102) będącej płaszczyzną łupliwości. W wielu przypadkach wzrostu struktur zbudowanych z molekuł PTCDA na podłożu tworzą one warstwy zbliżone do struktury płaszczyzny (102). Strukturę kryształu molekularnego przedstawia schematycznie rysunek 3.3.2.2. Pochodzące z różnych źródeł dane podają wielkość przerwy energetycznej dla pojedynczej molekuly na poziomie około 2.2 eV [149, 150] – 2.6 eV [151-153], przy czym orbital LUMO położony jest około 1.0 eV powyżej, zaś orbital HOMO około 1.6 eV poniżej poziomu Fermiego [151].



struktura α



struktura β

Rysunek 3.3.2.2. Struktura kryształu PTCDA [147]

Z uwagi na modelowy charakter molekuly co roku pojawiają się setki prac dotyczących najróżniejszych aspektów właściwości badanych układów od organizacji struktur molekularnych, poprzez ich właściwości elektroniczne, optyczne, kwestie deformacji molekuł, rodzaje oddziaływań z podłożem, aż po eksperymenty badające np. przewodność molekuly w sytuacji uniesienia jednego jej końca przez ostrze mikroskopu [154]. Poniżej opisane zostaną najważniejsze aspekty dotyczące tematyki prowadzonych przeze mnie badań, tj. dotychczasowe osiągnięcia w zakresie samoorganizacji struktur zbudowanych z molekuł PTCDA.

Adsorpcja i samoorganizacja molekuł PTCDA najszerzej badana była na powierzchniach metali, w tym takich jak Ag(111) [155-163], Ag(110) [164, 165], Au(111) [155, 156, 166-175], Cu(111) [155, 156, 176-180], Cu(110) [181-183], Cu(100) [184], Ni(111) [185]. Szczególnie interesujące jest porównanie zachowania tych molekuł na powierzchniach metali szlachetnych, takich jak złoto i srebro oraz na miedzi. Podobnie jak w przypadku małych molekuł organicznych, najsilniej molekuly PTCDA oddziałują z powierzchniami Cu(111), Cu(110) i Cu(100), gdzie tworzone są wiązania chemiczne. Następnie siła wiązania molekuly z podłożem maleje dla Ag(111) i Ag(110) (również obserwuje się chemisorpcję) i Au(111), do której to powierzchni molekuly wiążą się już poprzez oddziaływanie fizyczne typu van der Waalsa.

Silne oddziaływanie molekuł z podłożem występuje na powierzchni Cu(100), gdzie obserwowane było tworzenie zorganizowanej struktury współmiernej ze strukturą podłoża [147, 184, 186, 187]. Molekuly tworzą strukturę jodełki, jednak rozmiary komórki elementarnej znacząco różnią się od dwuwymiarowej komórki w płaszczyźnie (102) kryształu molekularnego. Pomiary XPS wskazują na rozerwanie wiązań w samej molekule i usunięcie jednego atomu tlenu z każdej grupy bezwodnikowej [147, 184]. Nieco inaczej wygląda

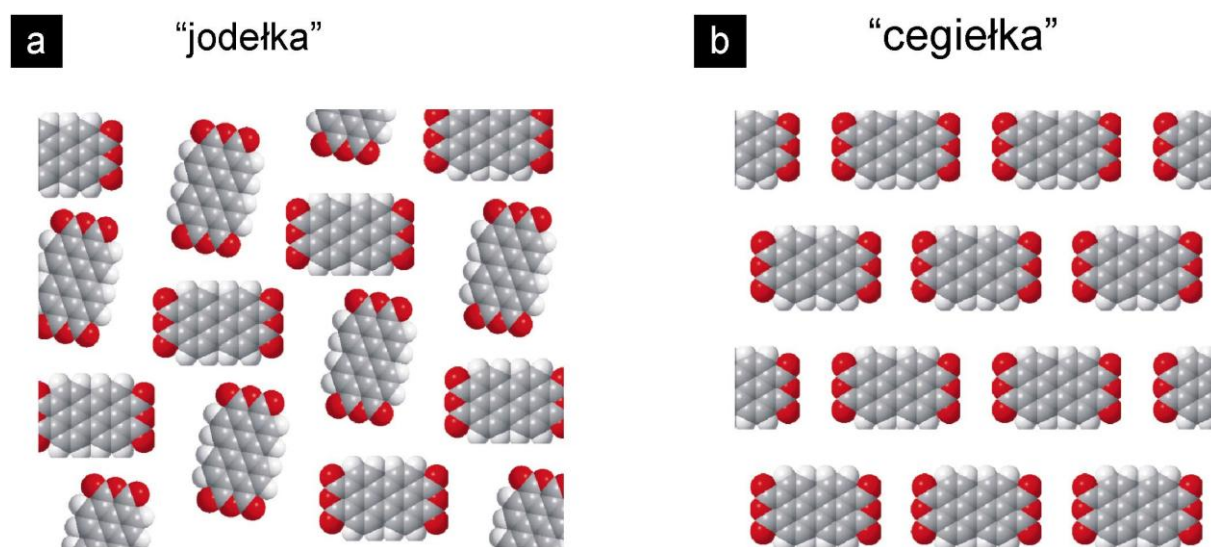
sytuacja na powierzchni Cu(110), gdzie molekuly podobnie tworzą współmierną strukturę (tylko po wygrzaniu do temperatury około 180 °C), ale nie zaobserwowano zrywania żadnych wiązań wewnątrz molekuł. Ponadto by lepiej dopasować międzywierzchnię warstwy molekularnej z podłożem, dochodzi do zmian w strukturze powierzchni objawiających się okresową modulacją obrazu STM wysp molekuł PTCDA [147, 183]. Na powierzchni Cu(111) obserwowano natomiast tworzenie współmiernej struktury o charakterze jodełki [147, 176].

Najlepiej przebadaną międzywierzchnią molekuł PTCDA z metalem jest ta, która tworzy się na powierzchni Ag(111). Molekuly tworzą na niej dobrze zorganizowaną planarną strukturę o charakterze jodełki, przy czym różnice w wymiarach komórki elementarnej, w stosunku do komórki płaszczyzny (102) fazy β kryształu, są na poziomie zaledwie kilku procent. Nawet przy małym pokryciu na poziomie około 0.2 monowarstwy tworzone są dużej wielkości monokrystaliczne wyspy z małą ilością defektów, co potwierdza wysoką mobilność molekuł. Tworzone struktury są współmierne z komórką powierzchni podłoża [18, 147, 188, 189]. Na powierzchni Ag(110), ze względu na mniejszą mobilność tworzone struktury wykazują większą ilość defektów oraz mniejszy rozmiar monokrystalicznych wysp. Molekuly nie układają się w charakterystyczny motyw jodełki i przyjmują zupełnie inną pozycję. W wyniku oddziaływania z podłożem tworzy się tzw. struktura cegiełki (ang. *brick-wall*) ze wszystkimi molekulami ustawionymi dłuższą osią wzdłuż kierunku [001] powierzchni podłoża. Fakt formowania zupełnie odmiennej struktury wskazuje na istotny wpływ oddziaływania molekuł z podłożem [18, 147, 190].

Na powierzchniach złota molekuly PTCDA tworzą niewspółmierne z podłożem struktury, przy czym obserwowane były dwa możliwe uporządkowania: w strukturę jodełkową (na Au(111) oraz Au(100)) z nieznacznie odmienną w stosunku do kryształu PTCDA komórką elementarną (odstępstwa rzędu kilku procent) oraz na Au(111) strukturę, w której dwie odpowiednio zorientowane molekuly PTCDA tworzą niemal kwadratową komórkę elementarną niemającą odpowiednika w kryształ molekularnym [147, 168, 169]. Interesujące aspekty tworzenia struktur molekuł PTCDA na powierzchni Au(111) zostały ostatnio poruszone przez M. Mura, który wykonywał symulacje teoretyczne (bez uwzględnienia udziału podłoża z uwagi na płaski charakter potencjału oddziaływania na całej powierzchni i co za tym idzie bardzo małe korugacje) możliwych do zrealizowania struktur uwzględniając tworzenie wiązań wodorowych pomiędzy sąsiadami. W efekcie uzyskana została większość z obserwowanych eksperymentalnie struktur, co wykazało istotny wpływ

oddziaływań wodorowych [167]. Na rysunku 3.3.2.3 przedstawione są schematycznie dwie najczęściej obserwowane struktury uporządkowane zbudowane z molekuł PTCDA.

Inaczej sytuacja wygląda w przypadku powierzchni półprzewodnikowych. Jak pokazały eksperymenty z molekułami PTCDA na powierzchniach niepasywowanych półprzewodników (GaAs(001) [191], Si(100) [192]) duża ilość niewysyconych wiązań prowadzi do unieruchomienia molekuł i nie pozwala budować uporządkowanych płaskich struktur. Tym niemniej na powierzchni Si(100) możliwy jest wzrost płaskiej nieuporządkowanej warstwy pasywującej powierzchnię podłoża, która umożliwia uporządkowany wzrost kolejnej warstwy molekuł w strukturze jodełki.



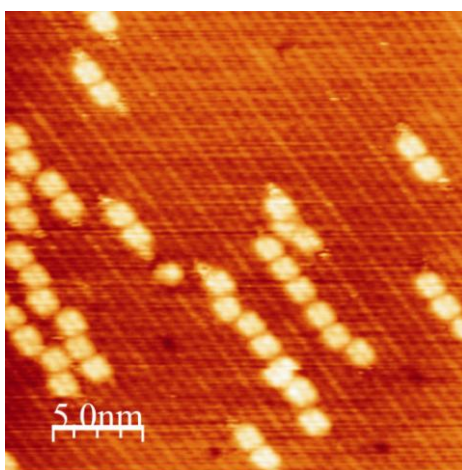
Rysunek 3.3.2.3. Schematy najczęściej obserwowanych uporządkowanych struktur zbudowanych z molekuł PTCDA, a) struktura jodełki, b) struktura cegiełki

Uporządkowany wzrost warstwy molekuł PTCDA (zazwyczaj wykazujący charakter jodełki) był natomiast obserwowany na powierzchniach półprzewodnikowych pasywowanych, gdzie następowało zmniejszenie ilości niewysyconych wiązań chemicznych i zwiększenie mobilności molekuł. Przykładami może być powierzchnia Si(111) pasywowana wodorem [193]. Wzrost struktur jodełkowych obserwowany był również na powierzchni HOPG [194] i w ograniczonym zakresie na InAs(001) [195].

Jeszcze inną metodą prowadzącą do zmiany właściwości powierzchni jest pokrycie jej warstwą izolującą. Eksperymenty związane z adsorpcją molekuł na powierzchniach przygotowanych właśnie w ten sposób były intensywnie prowadzone w ostatnich latach. Jako przykłady można tu podać układy powierzchni InSb(001) pokrytej warstwami KBr, na których obserwowano tworzenie małych klastrów molekularnych [196] oraz Ag(111) również

pokrytej KBr, gdzie poza klastrami obserwowano też tworzenie uporządkowanych wysp [197]. Zupełnie inne efekty osiągnięte zostały natomiast przy nanoszeniu molekuł PTCDA na powierzchnię KBr(001), gdzie zaobserwowano tworzenie uporządkowanych piramidalnych krystalitów o wysokości rzędu kilkunastu warstw molekularnych nawet dla bardzo małych nominalnych ilości naparowywanych molekuł [198].

Na koniec warto jeszcze wspomnieć o dwóch niezwyklej strukturach budowanych przez molekuły PTCDA, a mianowicie kwazi-jednowymiarowych łańcuchach molekularnych uzyskiwanych na powierzchni InSb(001) $c(8 \times 2)$ [199] oraz pasywowanej cyną powierzchni Si(111) [200]. W tym drugim przypadku molekuły tworzą łańcuchy przypuszczalnie wskutek międzymolekularnych oddziaływań elektrostatycznych pochodzących od kwadrupolowego momentu elektrycznego oraz wiązań wodorowych. Co ciekawe, wzrost ilości molekuł prowadzi do utworzenia częściowo uporządkowanej warstwy składającej się z sąsiadujących łańcuchów molekuł. Nieco inaczej sytuacja wygląda w przypadku molekuł na powierzchni InSb(001), gdzie łańcuchy składają się z molekuł ułożonych wzdłuż rzędów rekonstrukcji podłoża i sąsiadujących ze sobą grupami bezwodnikowymi. Taka orientacja wyklucza formowanie łańcuchów wskutek kwadrupolowych oddziaływań elektrostatycznych i wskazuje na pośredniczenie podłoża, mechanizm nie został jednak dotychczas wyjaśniony. Podobnie jak w przypadku powierzchni Si(111) pasywowanej cyną, również na powierzchni InSb(001) wzrost ilości molekuł prowadzi do płaskiej struktury złożonej z sąsiadujących łańcuchów. Rysunek 3.3.2.4 przedstawia molekuły PTCDA na powierzchni InSb(001).

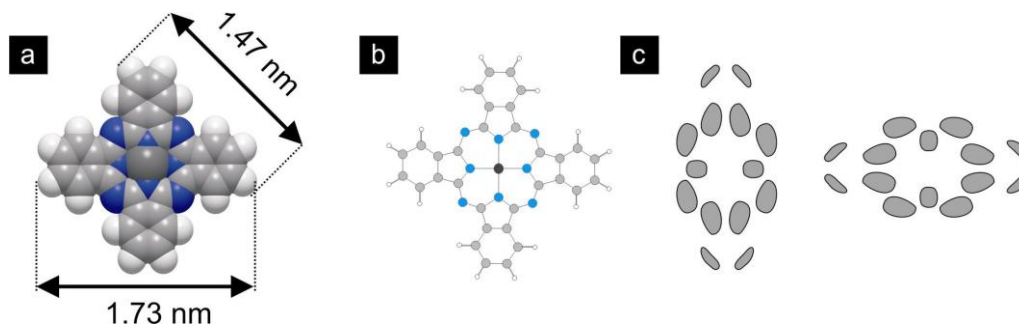


Rysunek 3.3.2.4. Kwazi-jednowymiarowe łańcuchy molekularne zbudowane z molekuł PTCDA na powierzchni InSb(001) $c(8 \times 2)$

3.3.3 Molekuła ftalocyjaniny miedzi (CuPc)

Molekuły z rodziny ftalocyjanin należą do jednych z najpopularniejszych i najszerzej badanych, również w kontekście struktur tworzonych na podłożach krystalicznych. Molekuły te w sferze badań mikroskopami bliskich oddziaływań zajmują zupełnie szczególne miejsce nie tylko jako jedne z pierwszych molekuł obrazowanych z wykorzystaniem mikroskopu STM, ale również ze względu na fakt, iż są one pierwszymi molekułami, które udało się zobrazować z submolekularną rozdzielczością. Ten spektakularny sukces mikroskopu STM udało się osiągnąć badając pojedyncze molekuły ftalocyjaniny miedzi (CuPc) na powierzchni Cu(100) w roku 1989 [201]. Od tego czasu molekuły ftalocyjanin były szeroko badane na wszelkiego rodzaju powierzchniach, przede wszystkim metalicznych i nadal są przedmiotem wielu intensywnie prowadzonych eksperymentów. Nie sposób omówić w tym miejscu wszystkich istotnych osiągnięć związanych z ftalocyjaninami, tym niemniej w niniejszym podrozdziale omówione zostaną pokrótce najważniejsze badania, których wyniki wywierały istotny wpływ na przedstawione w kolejnych rozdziałach dyskusje dotyczące procesów samoorganizacji.

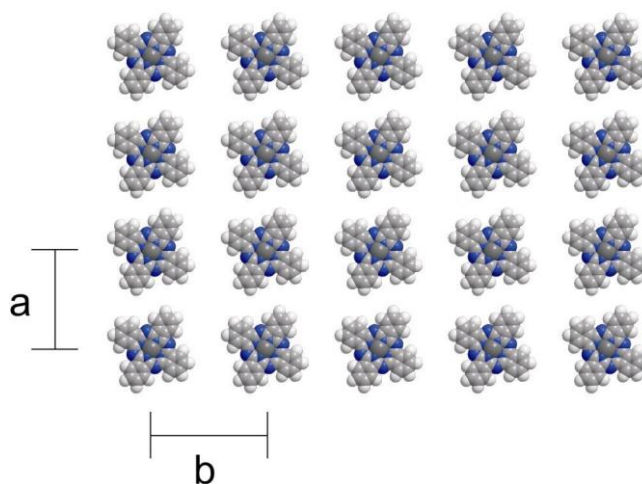
Molekuły ftalocyjanin należą do typowych przedstawicieli płaskich molekuł organicznych. Posiadają w swojej strukturze pierścienie aromatyczne oraz cztery grupy izoindolowe. Energetyczna separacja orbitali HOMO i LUMO ma wartość około 2.2 ± 0.2 eV [153, 202]. Na środku molekuły znajdują się dwa atomy wodoru. Mogą one zostać zastąpione przez atom jednego z ponad siedemdziesięciu różnych metali. Podobnie spotkać można bardzo wiele modyfikacji struktury, zarówno w obrębie pierścieni izoindolowych, jak i na peryferiach molekuły. Stanowi to o jednej z największych zalet molekuły – jej uniwersalności. Jednym z atomów metali, które mogą zastępować centralne atomy wodoru jest atom miedzi. Schematycznie molekułę ftalocyjaniny miedzi przedstawia rysunek 3.3.3.1 (panele a i b).



Rysunek 3.3.3.1. Molekuła CuPc, a) i b) schemat strukturalny, c) dwa zdegenerowane orbitale molekularne tworzące orbital LUMO, kodowanie kolorów: jasnoszary – węgiel, ciemnoszary – miedź, niebieski – azot, biały – wodor

Z punktu widzenia struktury elektronowej molekuly oraz moŹliwych jej modyfikacji wskutek oddziaływania z podłożem istotnym jest fakt, Źe orbital LUMO składa się z dwóch zdegenerowanych orbitali, kaŹdy o dwukrotnej osi symetrii. Orbitale tworzące LUMO przedstawione sà schematycznie na rysunku 3.3.3.1c. W efekcie swobodna molekula charakteryzuje się czterokrotnà osià symetrii. Sytuacja moŹe wyglàdać inaczej w przypadku molekuł zaadsorbowanych na powierzchni, gdyŹ oddziaływanie z podłożem moŹe prowadzić do zniesienia degeneracji orbitali i złamania czterokrotnej symetrii. Taka sytuacja ma na przykàd miejsce w przypadku adsorpcji molekuł CuPc na powierzchni Cu(111) [203].

W zakresie wiêkszych pokryć molekuly ftalocyjanin tworzą na wielu powierzchniach metalicznych zorganizowane warstwy. W wiêkszości przypadków struktury te charakteryzują się prostokàtnà komórkà elementarnà, przy czym molekuly przyjmują pozycję poziomà, leŹà płasko na powierzchni podłoża, zaś minimalizacja oddziaływań międzymolekularnych w warstwie prowadzi do lekkiej rotacji molekuł wokół ich osi. Typowy wyglàd struktury warstwy molekularnej przedstawia rysunek 3.3.3.2. Tego typu struktury obserwowane były m. in. dla molekuł ftalocyjanin na następujących podłożach (nie tylko metalicznych, ale równieŹ półprzewodnikowych): CuPc na HOPG [204], CuPc na HOPG pokrytym warstwą alkanów [205], CuPc na Cu(111) [203], CuPc na Au(111) [206-208], VOPc na Au(111) [209]. Ogólnie rodzaj centralnego atomu metalu nie ma kluczowego znaczenia dla organizacji struktur, choć róŹne obsadzenie orbitali d_z dla poszczególnych metali ma istotny wpływ na sposób obrazowania mikroskopem STM [210].

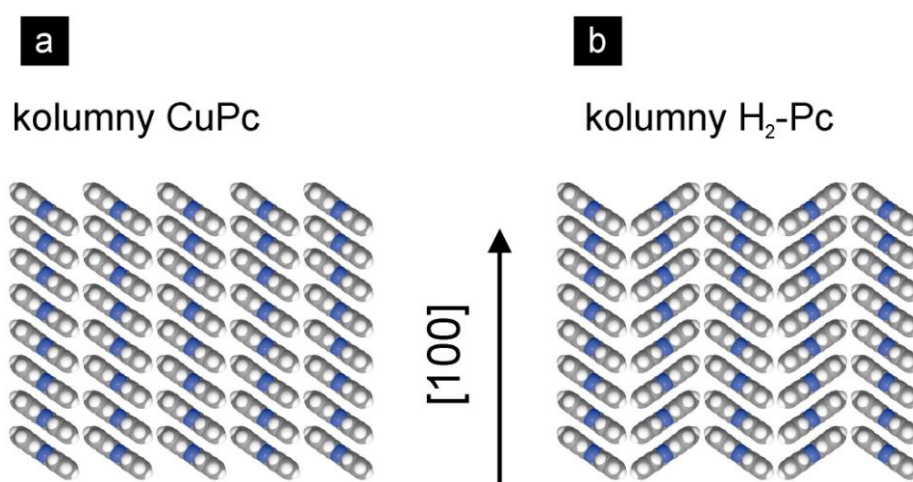


Rysunek 3.3.3.2. Typowa struktura uporządkowanej warstwy zbudowanej z molekuł ftalocyjaniny

Okazuje się jednak, Źe dobrze zorganizowane warstwy mogà być tworzone przez molekuly ftalocyjanin nie tylko w przypadku najczêściej obserwowanej płaskiej geometrii adsorpcji. Przykłady struktur uporządkowanych zbudowanych z molekuł zorientowanych pionowo

pokazali Huang i współpracownicy [211] badający molekuly CuPc na powierzchni Au(111) pokrytej warstwą fulerenów C₆₀ oraz Gardener [212] obrazujący molekuly CuPc na pasywowanej powierzchni Si.

Opisane powyżej struktury zbudowane z molekuł zorientowanych pionowo mają bliski związek z geometrią tworzonych przez ftalocyjaniny krystalicznych struktur trójwymiarowych. W związku z tym warto poświęcić im chwilę uwagi. Molekuly ftalocyjanin krystalizują tworząc kolumny. Zbudowane są one z molekuł połączonych oddziaływaniami zdelokalizowanych orbitali typu π pochodzących z pierścieni aromatycznych, przy czym kolejne leżące na sobie molekuly są nieco przesunięte w stosunku do poprzednika (to znaczy nie przekrywają się w stu procentach). W zależności od szczegółów budowy takich jak m. in. kąty pochylenia molekuł, odległości międzykolumnowe, czy też odległości molekuł w obrębie jednej kolumny, wyróżnionych może być kilka odmian zwanych strukturami α , β oraz γ . Przykład struktury kryształu molekuł H₂-Pc pokazuje rysunek 3.3.3b. Podobny wygląd mają również kryształy innych molekuł z rodziny ftalocyjanin. Jednakże, jak pokazały ostatnie badania wzrostu kryształu CuPc na podłożu KCl prowadzone przez Hoshino i współpracowników [213, 214], sytuacja wygląda nieco inaczej w przypadku molekuł CuPc, gdzie wszystkie molekuly w sąsiadujących kolumnach ustawione są równolegle (rysunek 3.3.3.a). W efekcie kryształy CuPC i H₂-Pc różnią się budową i nie występuje między nimi symetria izostrukuralna.



Rysunek 3.3.3. Schemat struktury kryształów molekularnych zbudowanych z molekuł ftalocyjaniny, a) kryształ CuPc, b) kryształ H₂-Pc

Molekuly ftalocyjanin były również w ostatnich latach obiektem kilku eksperymentów dotyczących adsorpcji na powierzchni rutylu TiO₂. W przypadku adsorpcji na powierzchniach TiO₂(110)-(1×2) „cross-linked” oraz TiO₂(210) przy małych pokryciach obserwowane było

lokalizowanie molekuł na krawędziach tarasów oraz na wszelkiego rodzaju defektach struktury powierzchni [215]. Przy większej ilości molekuł udało się zaobserwować formowanie pewnych zorganizowanych struktur, jednak miały one charakter porządkowania krótkozasięgowego. W przypadku pierwszej z wymienionych powierzchni struktury te powstawały wskutek uwięzienia molekuł przez wystające z powierzchni rzędy atomów tlenu. Na powierzchni (210) obserwowano natomiast tworzenie jednowymiarowych struktur łańcuchów molekularnych biegnących wzdłuż kierunku rzędów rekonstrukcji podłoża, jednak struktury te powstawały jedynie w obszarach wolnych od defektów podłoża i również miały charakter lokalny. Inaczej mówiąc uporządkowane struktury otoczone były obszarami, w których lokalizacja molekuł miała charakter przypadkowy nie dając nadziei na stworzenie dobrze zorganizowanych struktur molekularnych rozciągających się na większym obszarze, czy też dobrze uporządkowanej warstwy. Podobnie badania molekuł H_2 -Pc prowadzone przez Palmgrenę na powierzchni $TiO_2(110)-(1\times 1)$ pod kątem możliwych zastosowań w ogniwach słonecznych nie wykazały tworzenia dobrze zorganizowanych struktur molekularnych [1, 216]. Podobne efekty obserwowane były również przy nanoszeniu molekuł FePc na powierzchnię $TiO_2(110)-(1\times 1)$ [217]. Z uwagi na możliwe zastosowanie molekuł ftalocyjanin na powierzchni TiO_2 jako barwnika w ogniwach słonecznych, wiele prac poświęconych zostało strukturze elektronowej układu z zaadsorbowanymi molekułami. Eksperymenty te prowadzone były przy użyciu technik spektroskopowych (XPS, spektroskopia NEXAFS) [1, 216-218]. Zasadniczo wyniki wskazują na silne oddziaływanie molekuł z podłożem na powierzchni $TiO_2(110)-(1\times 1)$ i obserwowane były znaczne zmiany rozkładu ładunku po zaadsorbowaniu molekuł. W związku z tym, by zapobiec tak silnemu sprzęganiu struktur elektronowych molekuł ftalocyjanin i podłoża, zaproponowano zastosowanie warstwy buforowej złożonej np. z molekuł bipirydyny, która pozwoliła skutecznie rozseparować molekuły ftalocyjanin od podłoża [217], jednak nie przyczyniła się do wzrostu dobrze uporządkowanych struktur molekularnych.

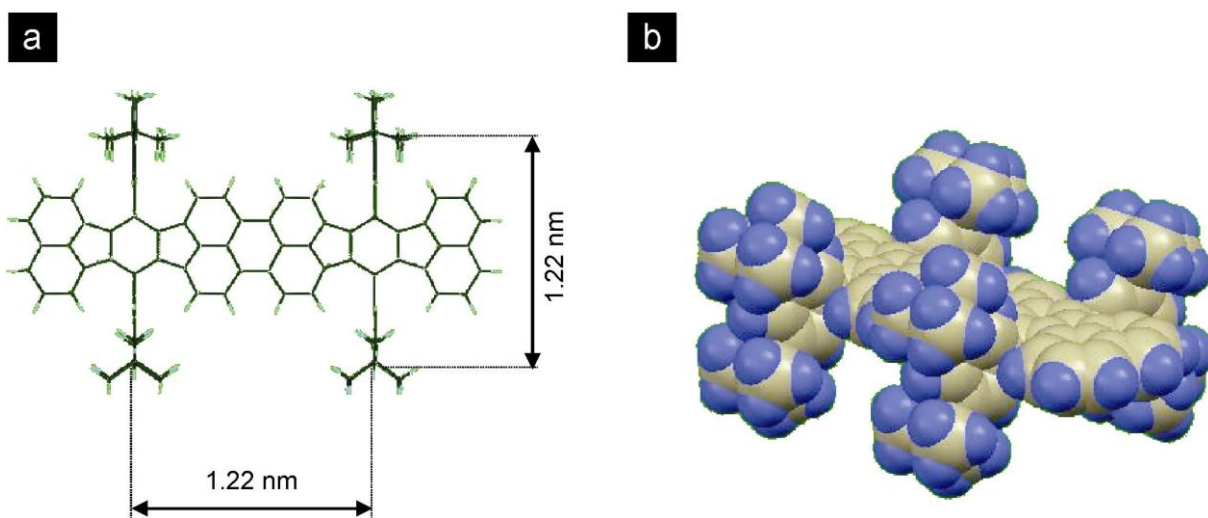
3.3.4 Molekuła Violet Lander

Molekuły z rodziny Landerów zostały specjalnie zaprojektowane jako druty molekularne, które można by wykorzystać w przyszłościowych urządzeniach elektronicznych opierających swe działanie na elementach monomolekularnych. Rodzinę tą tworzy cała grupa molekuł wykazujących duże podobieństwo w budowie i różniących się jedynie pewnymi

szczegółami. Wszystkie te molekuly składają się z poliaromatycznego rdzenia i czterech grup funkcyjnych spełniających rolę nóg. Zapewniają one możliwość uniesienia aktywnego rdzenia molekuly ponad powierzchnię podłoża, tak by odizolować jego strukturę elektronową od wpływu podłoża. Nadmienić należy, że molekuly te zaprojektowane zostały z myślą o wykorzystaniu na powierzchniach metalicznych, gdzie zbyt duże zbliżenie molekuly do podłoża doprowadza do znaczących zmian w strukturze elektronowej molekuly. Prowadzi to do znacznych komplikacji w wykorzystaniu specjalnie zaprojektowanych molekuł mających spełniać określone funkcje w projektowanych prototypowych układach molekularnych. Stąd pomysł wyposażenia aktywnej części molekuly w grupy boczne dające możliwość izolacji od podłoża. Wszystkie molekuly z rodziny Landerów zostały zaprojektowane i wytworzone w ośrodku *CEMES-CNRS* w Tuluzie przez Prof. Andre Gourдона.

Pierwszymi wytworzonymi Landerami były molekuly Single Lander (SL, zwane również po prostu Lander) składające się z dość krótkiego rdzenia i czterech grup bocznych. Kolejno wyprodukowane zostały molekuly Reactive Lander (RL) wyposażone w dodatkowe grupy funkcyjne na obu końcach rdzenia poliaromatycznego dające możliwość oddziaływań wodorowych pomiędzy molekułami i w zamyśle tworzenia uporządkowanych struktur, łańcuchów molekuł. Pierwsze molekuly z rodziny Landerów charakteryzowały się krótkim rdzeniem uniemożliwiającym niezależne obracanie się grup bocznych. Następnie zaprojektowana została nieco inna molekula różniąca się od pierwszych Landerów jedynie długością tego rdzenia. Molekula ta nazwana została Violet Lander ze względu na charakterystyczne fioletowe zabarwienie. Właśnie te ostatnie molekuly, mające większe zdolności dopasowywania swojej konformacji do struktury podłoża, wykorzystane były w prowadzonych przeze mnie eksperymentach. Uwzględniając duże podobieństwo w budowie molekuł Single Lander i Violet Lander prowadzące do szeregu niemal identycznych właściwości zasadnym wydaje się omówić pokrótce dotychczasowe wyniki badań dla obu tych typów molekuł. Natomiast ze względu na odmienne właściwości, molekuly Reactive Lander nie będą tutaj przedstawiane.

Rdzeń molekuł SL i VL jest płaskim poliaromatycznym układem z przekrywającymi się orbitalami π . Wykazuje on charakter półprzewodnikowy z wartością przerwy HOMO-LUMO na poziomie około 1.24 eV jak wykazały symulacje Magoga i Joachima [219]. Rdzeń ten wyposażony jest w cztery boczne grupy związane z nim poprzez wiązania typu σ umożliwiające rotację całych grup wokół osi tego wiązania. Schematycznie molekula Violet Lander przedstawiona jest na rysunku 3.3.4.1.

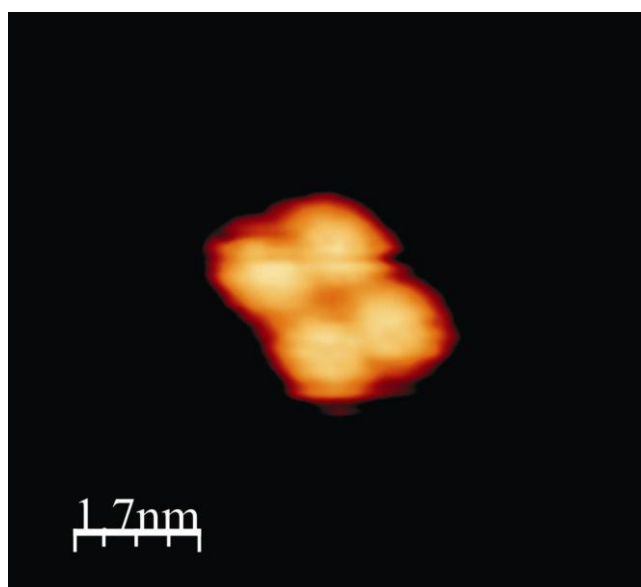


Rysunek 3.3.4.1. Molekuła Violet Lander, a) schemat strukturalny, b) widok perspektywiczny, kodowanie kolorów: szary – węgiel, niebieski - wodór

Cała molekula jest związkiem czysto węglowodorowym bez dodatku żadnych innych pierwiastków. Długość rdzenia molekuly (włącznie z promieniami van der Waalsa) wynosi około 25 Å. Szerokość całej molekuly to około 15 Å. Ponadto grupy boczne molekuly, będące grupami 3,5-di-tert-butylo-fenyłowymi (TBP), rozmieszczone są w swobodnej molekule w narożnikach kwadratu o boku długości około 1.22 Å. Grupy te charakteryzują się przerwą energetyczną około dwukrotnie większą niż rdzeń. Cała molekula jest tak zaprojektowana, by móc stanowić drut molekularny i przewodzić ładunek wzdłuż rdzenia, toteż charakteryzuje się znaczną anizotropowością w zdolności do przewodzenia elektronów. Co więcej, wyposażenie molekuly w grupy boczne, które potocznie nazywane są nogami, daje możliwości manipulacji molekułami na powierzchni podłoża. Jak już wspomniano – w przypadku molekuł VL rdzeń molekuly został wydłużony, by umożliwić niezależną rotację nóg w różnych kierunkach, dając przez to możliwość lepszego dopasowania molekuly do struktury podłoża podczas adsorpcji.

Dotychczas molekuly z rodziny Landerów badane były przede wszystkim na powierzchniach metalicznych. Jedynymi dotychczasowymi wyjątkami są prace prowadzone na częściowo utlenionej powierzchni miedzi [220] oraz na półprzewodnikowej powierzchni InSb (także pokrytej warstwą KBr) [221]. Pierwsze prace dotyczące zachowania molekuł z rodziny Landerów wykonane zostały na powierzchni Cu(100) w ośrodku IBM w Zurychu przez Gimzewskiego i współpracowników [222]. Później molekuly te badane były, z wykorzystaniem mikroskopu STM, na różnych innych powierzchniach miedzi takich jak Cu(110) [molekuly SL: 223, 224, 225, molekuly VL: 226, 227], Cu(111) [molekuly SL: 228,

molekuły VL: 229], Cu(211) [molekuły SL: 66], czy też ponownie Cu(100) [molekuły SL: 230, molekuły VL: 232]. Wiele z poczynionych obserwacji ma charakter uniwersalny dla wszystkich tych podłoży. Generalnie molekuły są obrazowane jako cztery jasne plamki odpowiadające grupom bocznym TBP, centralny rdzeń nie daje wkładu do kontrastu STM i pozostaje w większości wypadków niewidoczny. Wyjątkiem jest sytuacja, gdy molekula osadzona była w pobliżu stopnia podłoża z rdzeniem dosuniętym do podłoża i prostopadłym do niego. Wtedy na obrazie STM widoczne było miejsce zetknięcia rdzenia z podłożem [232]. Typowo jednak molekula obrazowana jest jako cztery maksima odpowiadające nogom, jak przykładowo ukazuje rysunek 3.3.4.2 przedstawiający molekulę w konformacji nóg równoległych.

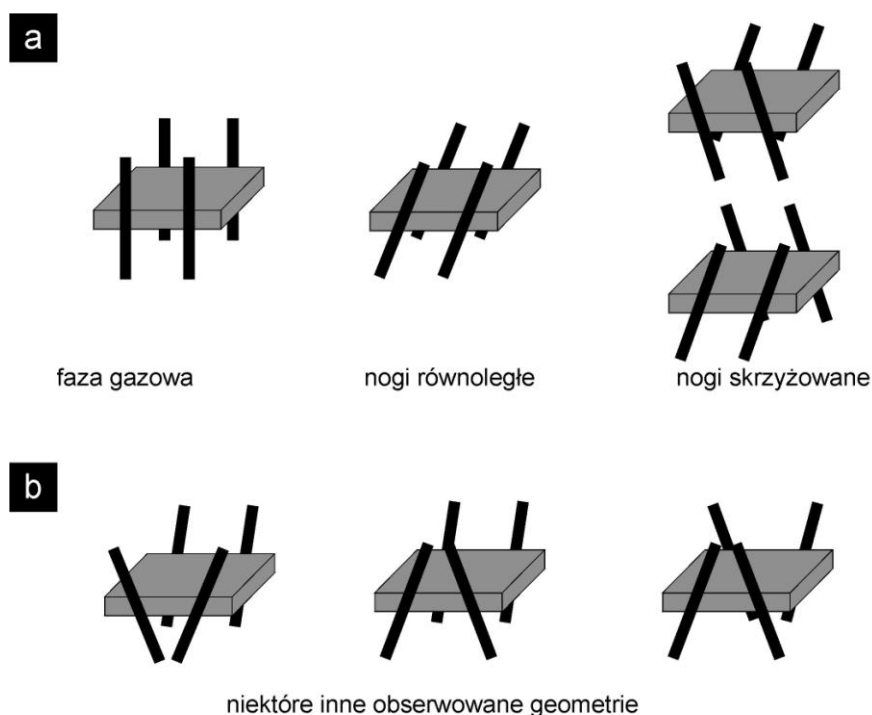


Rysunek 3.3.4.2. Typowy obraz STM molekuly Violet Lander w konformacji nóg równoległych

W większości przypadków, gdy molekuły nanoszone są na powierzchnie metaliczne w temperaturze pokojowej wykazują wysoką mobilność i adsorbują przy krawędziach tarasów. Jednakże przy napyłaniu w warunkach obniżonej temperatury możliwe jest zamrożenie dyfuzji i adsorpcja na powierzchni tarasów.

Ze względu na oddziaływanie molekuly z podłożem, konformacje zaadsorbowanych na powierzchni molekuł różnią się od tych z fazy gazowej. W tej ostatniej wszystkie grupy ustawione są pod kątem prostym do płaszczyzny rdzenia molekuly, a cała molekula charakteryzuje się wysokością około 10 Å. W wyniku oddziaływania z podłożem dochodzi do rotacji i ugięcia bocznych grup i w efekcie odległość rdzenia od podłoża miedzy stabilizuje się na poziomie około 3.7 Å [45]. W tych przypadkach molekuły najczęściej obserwowane są w jednej z dwóch typowych konformacji, nazywanych konformacjami z równoległymi

nogami oraz ze skrzyżowanymi nogami. Nazwy te pochodzą od rotacji grup bocznych, która może zachodzić wokół osi wiązań typu σ . W przypadku molekuł SL możliwe są tylko dwa schematy – albo wszystkie nogi obracają się w tę samą stronę, i wtedy mamy do czynienia z konformacją z nogami równoległymi (patrz rysunek 3.3.4.3a), albo nogi po dwóch stronach rdzenia rotują w kierunkach przeciwnych – otrzymujemy wówczas konformację z nogami skrzyżowanymi (patrz rysunek 3.3.4.3a). Jednakże zawsze nogi po tej samej stronie rdzenia muszą rotować w tym samym kierunku, co wynika z oddziaływań sterycznych uniemożliwiających inne rozwiązania za względu na krótki rdzeń molekuly.



Rysunek 3.3.4.3. Konformacje nóg molekuł Violet Lander, a) typowe konformacje, b) rzadziej spotykane geometrie

Nieco inaczej sytuacja wygląda w przypadku molekuł Violet Lander posiadających wydłużoną platformę – w tej sytuacji nogi mogą rotować niezależnie. W efekcie, poza najczęściej obserwowanymi konformacjami ze skrzyżowanymi nogami i z nogami równoległymi, można spotkać również inne ustawienia. Przykładowe inne geometrie nóg przedstawia rysunek 3.3.4.3b. W przypadku najczęściej spotykanych konformacji typowy obraz molekuly składa się z czterech maksimów umieszczonych w narożnikach prostokąta (konformacja z równoległymi nogami) albo równoległoboku (konformacja z nogami skrzyżowanymi). Zatem, chociaż sama molekula nie wykazuje skrętności, chiralność jest indukowana przy adsorpcji z antysymetryczną rotacją nóg.

Zasadniczo molekuly z rodziny Landerów, jako czysto węglowodorowe, nie wykazują tendencji do istotnych oddziaływań międzymolekularnych i nie mają zdolności do tworzenia uporządkowanych struktur. Wyjątkiem mogą być przypadki molekuł na powierzchni częściowo utlenionej miedzi [220], gdzie obserwowano pewne uporządkowanie wymuszone jednak silnie anizotropową strukturą podłoża. Podobnie jest w przypadku monoatomowych stopni na powierzchni Cu(100) [66, 230] oraz InSb(001) [221], gdzie molekuly tworzą krótkie łańcuchy adsorbując na krawędzi stopni. Przy tym rdzeń molekuly ustawiony jest równolegle do krawędzi stopnia i dwie nogi molekuly wiążą się na powierzchni górnego oraz dwie na powierzchni dolnego tarasu. Ciekawy przykład oddziaływania molekuł z podłożem obserwowany był na powierzchni Cu(110), gdzie molekuly doprowadzały do restrukturyzacji powierzchni pod molekułą. W efekcie oddziaływań pod rdzeniem tworzony był nanodrut składający się z wystających ponad powierzchnię podłoża podwójnych rzędów atomów miedzi [226]. Ponadto w przypadku molekuł VL Otero zademonstrował możliwość kontrolowanego unieruchamiania molekuł na powierzchni Cu(110) [227] poprzez manipulację ostrzem STM.

3.4 Przygotowanie próbek

Monokrystaliczne próbki ditlenku tytanu po wprowadzeniu do komory ultra-wysokiej próżni wygrzewane były przez około 8 godzin w temperaturze około 550-600 °C w celu usunięcia zaadsorbowanych zanieczyszczeń. Następnie przygotowywane były w warunkach ultra-wysokiej próżni poprzez cykle bombardowania jonami argonu i wygrzewania. Bombardowanie prowadzone było przez okres 15 minut wiązką o energii 1 keV padającą pod kątem 45°. Gęstość prądu bombardującej wiązki jonów wynosiła około 0.5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Następnie próbka poddawana była termicznemu wygrzewaniu trwającemu również 15 minut. Temperatura próbki podczas wygrzewania utrzymywana była na poziomie 650-690 °C i była kontrolowana przy użyciu pirometru działającego w obszarze podczerwieni. Wygrzewanie prowadzone było dzięki zastosowaniu pod próbką ditlenku tytanu podkładki krzemowej pełniącej rolę rezystywnego grzejnika. Ostatnich kilka cykli czyszczenia próbki zakończonych zostało powolnym chłodzeniem próbki dającym spadek temperatury na poziomie około 1 °C/s. Zapewniało to otrzymywanie odpowiednio dużych tarasów i pozwalało na formowanie dobrze określonych krawędzi tarasów. Jakość uzyskanej powierzchni kontrolowana była przy użyciu dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów (LEED) i mikroskopu tunelowego (STM). Cykle czyszczenia powtarzane były aż do otrzymania wyraźnego obrazu LEED z wysoką ostrością refleksów odpowiadającą płaskim tarasom o dużych rozmiarach. W czasie całego procesu preparatyki próbek szczególną uwagę poświęcono warunkom próżniowym. Z uwagi na wysoką reaktywność próbek, a w szczególności niebezpieczeństwo zanieczyszczenia parą wodną, w trakcie procesu preparatyki utrzymywano bazową próżnię na poziomie co najmniej $4 \cdot 10^{-10}$ mbar. Procedura przygotowania próbek została zoptymalizowana tak, by zachować możliwe największą ich czystość. Po ostatnim cyklu wygrzewania próbki pozostawiane były na okres kilkudziesięciu minut do ostygnięcia zanim przystępowano do procesu naparowywania molekuł.

Molekuły organiczne naparowywane były z komercyjnie dostępnych komórek efuzyjnych firmy *Prevac*. W tabeli 3.4.1 podane są wartości parametrów naparowywania dla poszczególnych molekuł. Wielkość strumienia molekuł kontrolowana była podczas eksperymentów dzięki zastosowaniu wagi kwarcowej. Dokładność wyznaczenia strumienia molekuł, oszacowana na podstawie pomiarów mikroskopem, była na poziomie 20%. W pracy niniejszej za monowarstwę (1 ML) molekuł przyjęto ilość molekuł, która prowadziłaby do kompletnego pokrycia powierzchni przy najgęstszej obserwowanej strukturze.

Molekuła	Temperatura parowania	Strumień	Uwagi
TPA	~100 °C	~0.003 ML/s	badanie pełnej warstwy molekuł
PTCDA	~310 °C	~0.0003 ML/s – 0.001 ML/s	pojedyncze molekuły pełna warstwa
CuPc	~330 °C	~0.0003 ML/s – 0.001 ML/s	pojedyncze molekuły pełna warstwa
Violet Lander	~385 °C	~0.0003 ML/s	pojedyncze molekuły

Tabela 3.4.1. Parametry naparowywania molekuł na powierzchni kryształu TiO₂

We wszystkich przedstawionych w pracy przykładach w przypadku obserwacji submonowarstwowego pokrycia powierzchni (na poziomie 0.1 ML) czas naparowywania wynosił około 5 minut przy strumieniu cząstek wynoszącym około 0.0003 ML/s. Przy obserwacji pełnych warstw molekularnych strumień cząstek zwiększany był kilkakrotnie, co osiągnano poprzez podniesienie temperatury komórki efuzyjnej o około 5 °C. W efekcie pełną warstwę molekularną otrzymywano po około 10-15 minutach naparowywania. Jedynym wyjątkiem były tu molekuły kwasu tereftalowego (TPA), dla których strumień wiązki molekularnej otrzymywany był w znacznie niższej temperaturze. Z uwagi na prowadzenie badań jedynie w zakresie pełnej monowarstwy molekuł stosowano większy strumień (około 0.003 ML/s), który pozwalał na wytworzenie pełnej warstwy molekularnej w czasie około 5 minut.

Stosowanie małych strumieni molekuł podczas naparowywania podyktowane było dążeniem do formowania struktur w warunkach równowagi, tak by zminimalizować wpływ czynników czysto kinetycznych na tworzone struktury supramolekularne (patrz rozdział 2.4).

Z uwagi na wykorzystywanie w opisanych eksperymentach molekuł Violet Lander będących bardzo dużymi molekułami organicznymi warto wspomnieć o zależności temperatury parowania od wielkości molekuł. Generalnie wielkość molekuł jakie można nanosić w procesie epitaksji z wiązki molekularnej otrzymywanej w procesie parowania molekuł z oporowo grzanej komórki efuzyjnej jest ograniczona. Wynika to stąd, że dla molekuł słabo ze sobą powiązanych oddziaływaniami van der Waalsa temperatura sublimacji rośnie wraz z masą. Tymczasem, gdy dojdzie do sytuacji, w której temperatura ta przekracza temperaturę, w której następuje zrywanie wiązań wewnątrz molekuły to są one naparowywane we fragmentach. Taka krytyczna temperatura jest niemalże osiągnięta

w przypadku molekuł Violet Lander, stąd w pomiarach często obserwowano występowanie pewnej liczby molekuł niekompletnych, z „pourywanymi” nogami.

Proces naparowywania molekuł za każdym razem prowadzony był w warunkach próżni lepszej niż $1 \cdot 10^{-9}$ mbar, tak by wywierać jak najmniejszy wpływ na próbkę ditlenku tytanu. Tym niemniej skutek przetrzymywania próbki w pobliżu rozgrzanej komórki efuzyjnej, obserwowano znaczny wzrost ilości grup hydroksylowych na powierzchni podłoża.

Innym istotnym aspektem preparatyki jest temperatura podłoża podczas naparowywania molekuł. Jeśli temperatura podłoża jest niska, energia kinetyczna molekuł może nie być wystarczająco duża, by pokonać barierę na dyfuzję, co skutkuje przypadkowym rozmieszczeniem molekuł na powierzchni w przypadku pokryć submonowarstwowych. W wyższych temperaturach molekuły mają możliwość dyfundowania po powierzchni próbki aż do znalezienia optymalnej konfiguracji. W przypadku wszystkich molekuł procesy naparowywania prowadzone były na próbkę utrzymywaną w temperaturze pokojowej. Ponadto, za wyjątkiem molekuł TPA tworzących w takich warunkach warstwę uporządkowaną, molekuły PTCDA, CuPc i Violet Lander nanoszone były również na powierzchnię próbki utrzymywanej w podwyższonej temperaturze z zakresu od temperatury pokojowej do 150-200 °C, by zwiększyć dyfuzyjność i doprowadzić do formowania uporządkowanych struktur supramolekularnych. W tych eksperymentach temperatura próbki kontrolowana była poprzez termoparę typu *K* umieszczoną na nośniku próbek firmy *Prevac*, zaś same próbki monokrystaliczne podgrzewane były dzięki obecności grzejników oporowych w nośnikach w pobliżu próbek.

Podobnie próbki z molekułami PTCDA, CuPc i Violet Lander poddawane były również termicznemu wygrzewaniu po naparowaniu molekuł w zakresie temperatur od temperatury pokojowej do około 300 °C. Wygrzewanie prowadzone było na nośnikach firmy *Prevac* i ze względu na stosunkowo długi czas stabilizacji temperatury nośników proces wygrzewania prowadzony był przez 2 godziny, co jest czasem stosunkowo długim jak na procesy reorganizacji molekuł. Tym niemniej zapewniał on precyzyjne osiągnięcie zaplanowanej temperatury powierzchni próbek. Prowadzone były również próby z krótszym i dłuższym okresem wygrzewania próbek, mające doprowadzić do zbadania wpływu czasu wygrzewania na otrzymane struktury, ale nie zaobserwowano żadnych zmian w efekcie różnicowania czasu wygrzewania.

Rozdział 4

TPA/TiO₂(110)-(1×1): Chemiczna funkcjonalizacja powierzchni warstwą molekularną

W rozdziale tym omówiona zostanie adsorpcja i samoorganizacja molekuł TPA na powierzchni TiO₂(110)-(1×1). Badania prowadzone były z użyciem mikroskopu STM w warunkach ultra-wysokiej próżni, w temperaturze pokojowej. Ponadto w ramach współpracy z Wydziałem Chemii UJ (F. Zasada, W. Piskorz, Z. Sojka) adsorpcja molekuł modelowana była teoretycznie z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości (DFT). Wybór molekuł TPA podyktowany został potencjalną możliwością stworzenia chemicznie sfunkcjonalizowanej powierzchni ditlenku. Jak już wspomniano (rozdział 3.1) wcześniejsze badania adsorpcji innych kwasów karboksylowych pokazały możliwości tworzenia zorganizowanych warstw składających się z pionowo zorientowanych molekuł. W opisanych przypadkach molekuly wiążą się do podłoża poprzez zdysocjowaną grupę karboksylową oddziaływującą z dwoma pięciokrotnie skoordynowanymi atomami tytanu z podłoża. Gdyby taki scenariusz, tzn. wiązanie do podłoża poprzez jedną grupę karboksylową połączony z pionową orientacją molekuł, powtórzył się w przypadku molekuł TPA, to można by otrzymać powierzchnię ditlenku pokrytą warstwą molekularną dostarczającą „na wierzchu” grupy karboksylowe, a więc prowadzącą do funkcjonalizacji powierzchni. Wybór takiej, a nie innej powierzchni ditlenku tytanu wiąże się z bardzo dobrą korelacją odległości sąsiadujących atomów tytanu (0.296 nm) i wielkości grupy karboksylowej, czyniąc opisany scenariusz utworzenia podwójnego wiązania molekuly z podłożem bardzo prawdopodobnym, a zatem dającym nadzieję na stworzenie sfunkcjonalizowanej chemicznie powierzchni. Przeprowadzone pomiary pokazują, że taką właśnie chemicznie sfunkcjonalizowaną

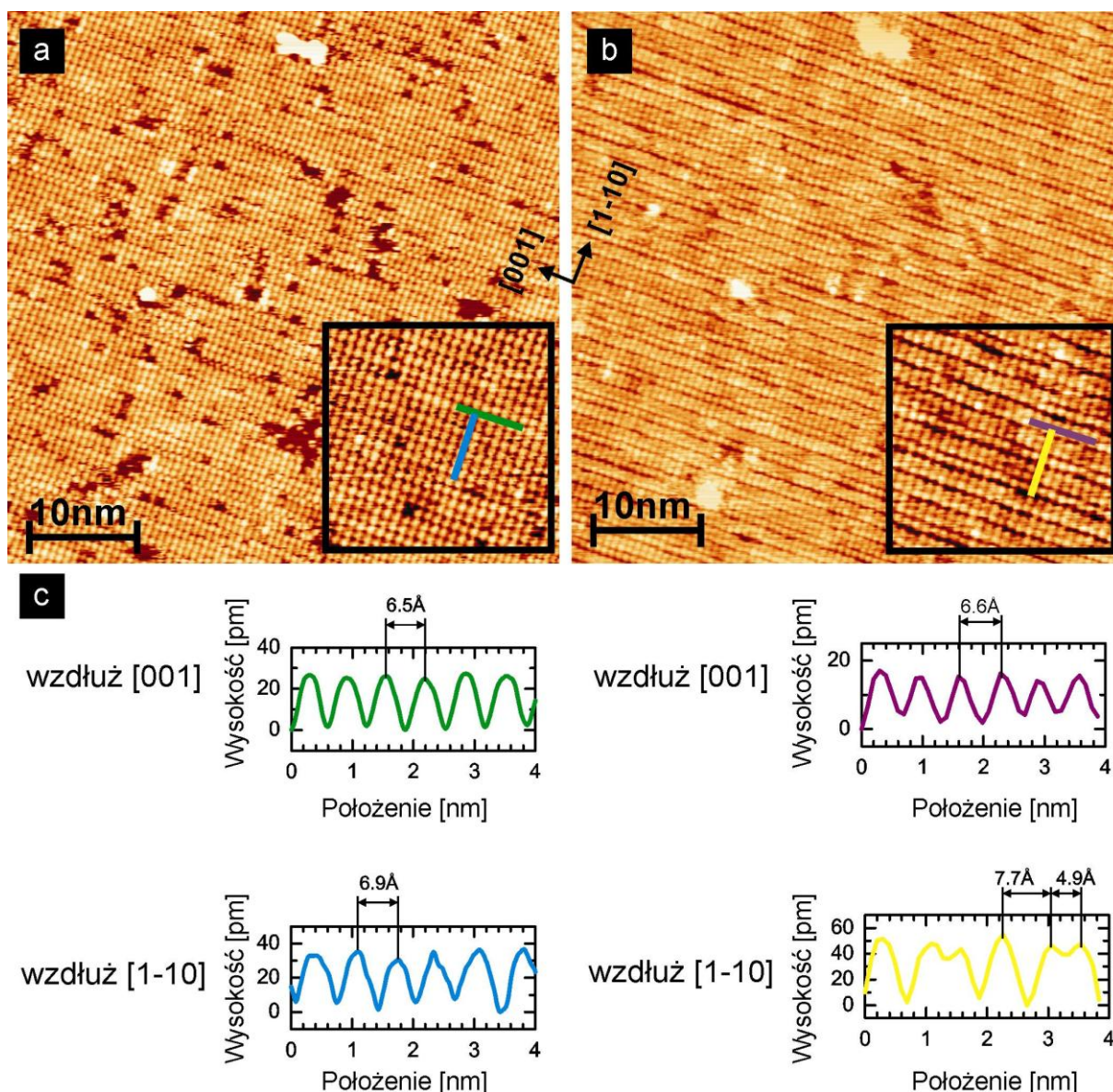
powierzchnię $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ można wytworzyć. Rzeczywiście kwestia odległości pomiędzy atomami tytanu biorącymi udział w tworzeniu wiązań wydaje się mieć niezwykle istotne znaczenie. Próby utworzenia zorganizowanych struktur (w tym warstwy molekularnej) na powierzchni $\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$ nie dały bowiem żadnych pozytywnych rezultatów.

4.1 Pionowa orientacja molekuł w warstwie

Dotychczas adsorpcja pojedynczych molekuł TPA na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ badana była eksperymentalnie z wykorzystaniem technik bezkontaktowej mikroskopii sił atomowych (ncAFM) oraz spektroskopii NEXAFS [233]. Badanie te wykazały, że dla niskich pokryw podłoża (poniżej 0.3 monowarstwy) molekuły TPA adsorbują pojedynczo nie tworząc żadnych zorganizowanych struktur i przyjmują poziomą geometrię adsorpcji. Wcześniejsze obliczenia teoretyczne wykonane z użyciem technik pola sił pokazały, że molekuły TPA leżą na powierzchni ditlenku tytanu płasko i tworzą dwa pojedyncze wiązania pomiędzy grupami karboksylowymi i atomami tytanu należącymi do jednego rzędu [234]. Obliczenia te prowadzone były zarówno dla molekuły niezdysocjowanej jak i zdysocjowanej i nie wykazały znaczących różnic w energii adsorpcji wynoszącej około 2.35 eV. Jedyną obserwowaną wyraźną różnicą w adsorpcji obu form było tworzenie wiązań wodorowych przez molekułę niezdysocjowaną pomiędzy atomami wodoru należącymi do grup karboksylowych i mostkowymi atomami tlenu podłoża. Prowadziło to do stabilizacji molekuły i zwiększenia bariery na dyfuzję do około 0.39 eV (wobec 0.22 eV dla formy zdysocjowanej). Rahe bazując na pomiarach ncAFM wykazał jednak, że molekuły TPA są niemobilne na powierzchni w temperaturze pokojowej, co zostało przypisane adsorpcji molekuł na defektach struktury podłoża [233].

Poziomą adsorpcję pojedynczych molekuł kwasu TPA potwierdziły również obliczenia z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości (DFT, Wydział Chemii UJ, F. Zasada, W. Piskorz, Z. Sojka). Otrzymane wyniki pokazują, że molekula wiąże się do podłoża poprzez dwa wiązania tworzone pomiędzy atomami tlenu z grup karboksylowych i atomami tytanu podłoża, przy czym w obu grupach karboksylowych molekuły dochodzi do deprotonacji. Uzyskana wartość energii wiązania wynosząca 3.33 eV wskazuje na utworzenie relatywnie silnych wiązań z podłożem.

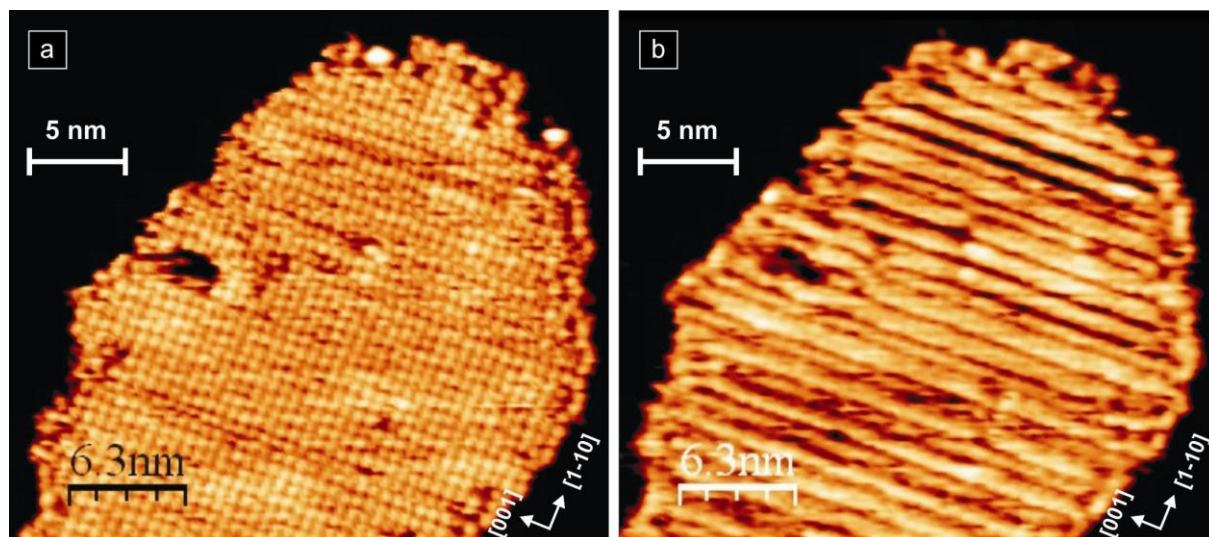
Mając na uwadze powyższe wnioski prace doświadczalne prowadziłem dla pokryw odpowiadających pełnej warstwie molekularnej, rozszerzając pomiary jedynie nieco poniżej pełnej warstwy (od około 0.7 monowarstwy). Na rysunku 4.1.1 przedstawione są dwa najczęściej obserwowane kontrasty STM warstwy molekuł TPA.



Rysunek 4.1.1. Obraz STM warstwy molekuł TPA na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$, a) i b) obrazy STM tego samego obszaru próbki ukazujące dwa najbardziej typowe kontrasty STM, wstawki ukazują powiększenia obrazów STM, c) przekroje skanów STM ukazanych w powiększeniach w panelach a) i b), wszystkie skany wykonane z prądem tunelowym 2 pA i napięciem złącza tunelowego 2.0 V

Zakładając, że jedno maksimum na skanie STM odpowiada jednej molekułce otrzymujemy gęstość upakowania na poziomie $2.61 \cdot 10^{14}$ molekuł na cm^2 , co odpowiada jednej molekułce na powierzchnię odpowiadającą dwóm komórkom elementarnym podłoża ($38 \text{ \AA}^2$). Sugeruje to przyjmowanie pionowej orientacji molekuł w warstwie, gdyż wyznaczona gęstość upakowania jest zbyt duża, by pomieścić molekuły leżące poziomo (taka geometria preferowałaby strukturę (2×2)). Rysunek 4.1.1a wykazuje obecność długozasięgowego porządkowania o dominującej symetrii (2×1) . Na rysunku 4.1.1b można natomiast zaobserwować nieco mniej regularny wzór składający się z pojedynczych i podwójnych

rzędów molekuł biegnących wzdłuż kierunku $[001]$ podłoża. Co więcej – oba skany przedstawiają dokładnie ten sam fragment warstwy molekuł zarejestrowany przy identycznych parametrach skanowania i przypadkowe, odwracalne zmiany kontrastu STM obserwowane były wielokrotnie w trakcie pomiarów. Te przypadkowe zmiany kontrastu przypisać można zmianom w terminacji igły mikroskopu STM, a nie zmianom w strukturze samej warstwy, jak to zostanie wykazane poniżej. Na rysunku 4.1.2 przedstawiony jest obraz wyspy podłoża ditlenku tytanu pokrytego warstwą molekuł TPA zarejestrowany z użyciem podwójnego ostrza. Dwie atomowo ostre końcówki podwójnego ostrza były w tym przypadku rozseparowane na odległość rzędu ~ 30 nm i charakteryzowały się małą różnicą w ich relatywnej wysokości w porównaniu do wysokości tarasu podłoża (ok. $3.24 \text{ \AA}$). Obie końcówki igły zarejestrowały wyspę dając w obrazie różne kontrasty STM. Podczas obrazowania wyspy podwójną igłą układ sprzężenia zwrotnego był zdominowany wpływem prądu tunelowego płynącego w danej chwili przez jedną z dwóch końcówek. W efekcie w obszarze jednej ramki skanu STM obraz wyspy zarejestrowany został dwukrotnie. Odpowiada to sytuacji niezależnego pomiaru tej samej wyspy dwoma różnymi ostrzami, w dodatku opisany efekt (tzn. obraz jednej wyspy ukazany na dwa sposoby – kontrasty STM) obserwowany był podczas wielu kolejnych skanów, co wyklucza możliwość zmian struktury indukowanych obecnością ostrza mikroskopu i dowodzi, że oba kontrasty odpowiadają tej samej strukturze, jedynie obrazowanej na różne sposoby.



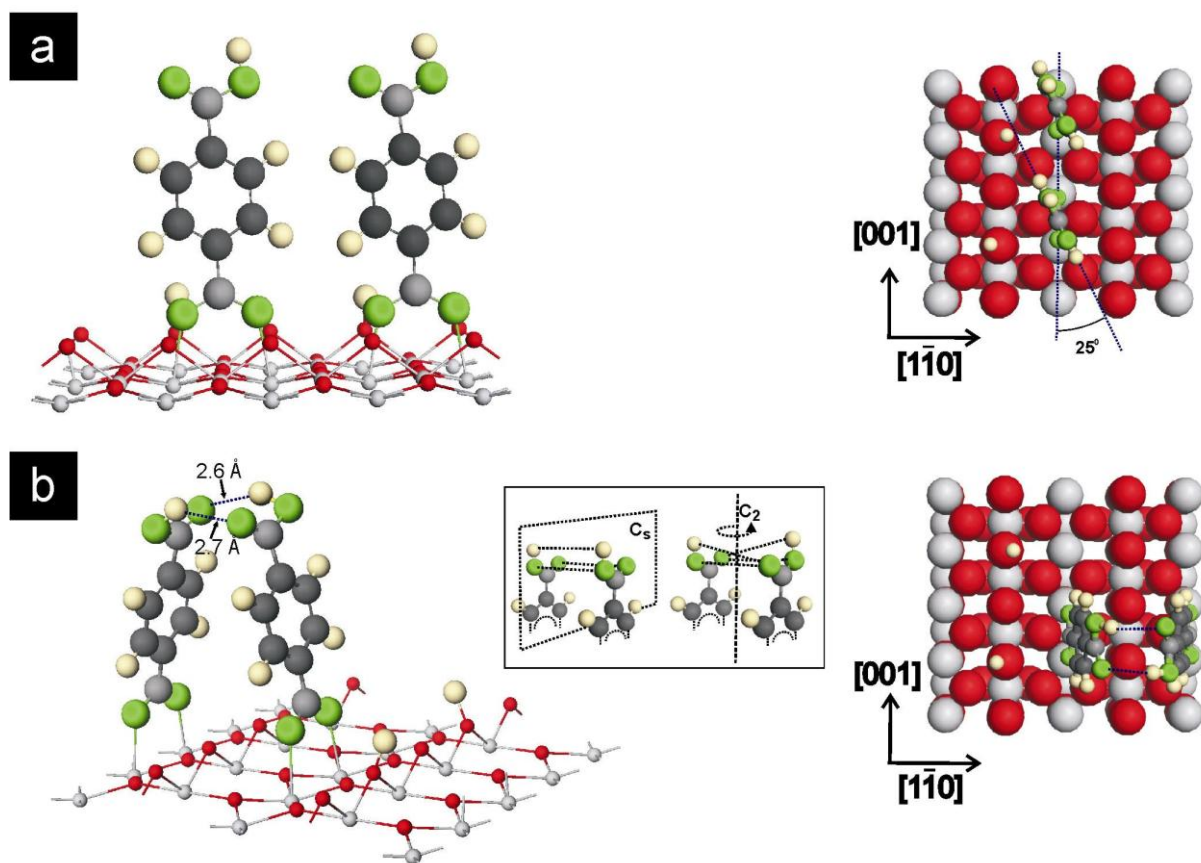
Rysunek 4.1.2 Dwa obrazy STM wyspy $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ pokrytej monowarstwą molekuł TPA, obrazy zarejestrowane zostały podwójną igłą zapewniającą uzyskanie dwóch kontrastów STM, w obu przypadkach parametry skanowania były identyczne, prąd tunelowy 2 pA, napięcie złącza tunelowego 2.0 V

Do interpretacji obrazów wróć nieco później. Przyjrzymy się teraz kwestii orientacji molekuł w warstwie.

Pionowa geometria adsorpcji molekuł w warstwie potwierdzona została w niezależnych pomiarach struktury warstwy prowadzonych przez Rahe i współpracowników metodą spektroskopii NEXAFS [233] oraz obliczeniach teoretycznych prowadzonych przy wykorzystaniu teorii funkcjonału gęstości (DFT) (Wydział Chemii UJ). Właśnie te obliczenia pozwalają wyjaśnić przyczynę reorientacji molekuł z poziomej przy niskich pokryciach do pionowej w warstwie. Otóż okazuje się, że w przypadku adsorpcji molekuly pionowo z tworzeniem wiązań pomiędzy zdysocjowaną grupą karboksylową i atomami tytanu podłoża uzyskana wartość energii wiązania wynosi 2.42 eV (możliwa jest również analogiczna adsorpcja bez dysocjacji, jednak energia wiązania jest niższa i wynosi 1.35 eV). Jest ona, co prawda mniejsza niż w przypadku adsorpcji poziomej, ale molekula taka będąca w mostkowej pozycji pomiędzy dwoma atomami tytanu podłoża zajmuje powierzchnię dwóch komórek elementarnych podłoża. Natomiast w przypadku molekuly zaadsorbowanej poziomo blokowane są trzy centra adsorpcji. Prowadzi to zatem do obniżenia energii na poziomie 0.057 oraz 0.068 eV/Å² w przypadku adsorpcji odpowiednio poziomej i pionowej. Liczby te jasno wskazują, że w przypadku adsorpcji pojedynczych molekuł preferowana będzie adsorpcja w pozycji horyzontalnej, zaś w warstwie molekuly będą przyjmowały orientację pionową. Ponadto znacząca różnica w energii adsorpcji (pionowej) molekuly zdysocjowanej i niezdisocjowanej (na korzyść tej pierwszej) potwierdza dysocjacyjny charakter adsorpcji molekuł TPA na powierzchni ditlenku tytanu, w analogii do wcześniej proponowanych dysocjacyjnych mechanizmów adsorpcji innych kwasów karboksylowych [33, 34, 143- 145].

4.2 Obrazowanie różnych szczegółów warstwy – kontrasty STM

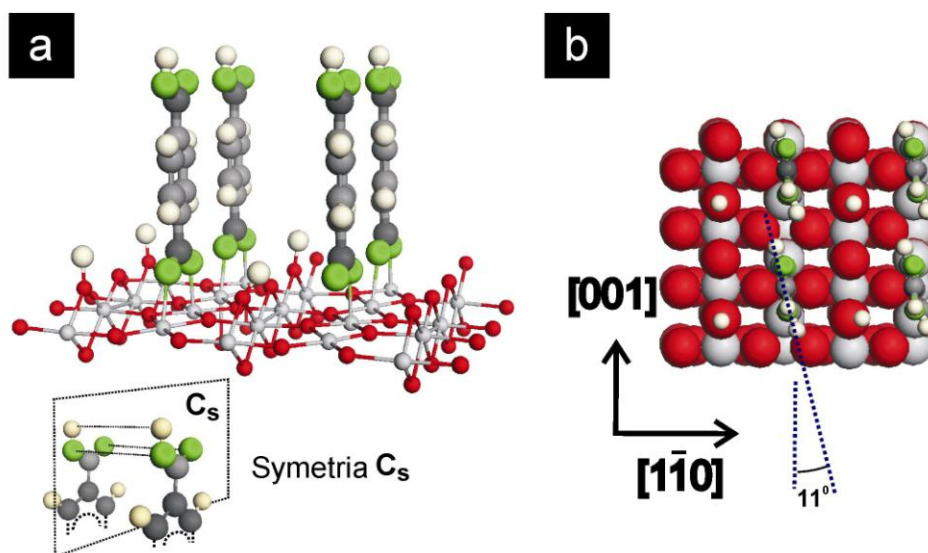
Mając na uwadze wnioski wysnute w poprzednim paragrafie (adsorpcja molekuł TPA w orientacji pionowej w warstwie, dysocjacyjne wiązanie do podłoża) omówię teraz dokładniej strukturę warstwy molekuł. Obliczenia teoretyczne prowadzone w ramach teorii funkcjonału gęstości (DFT) wykazały, że molekuły tworzące warstwę wiążą się poprzez zdysocjowaną grupę karboksylową z dwoma atomami tytanu podłoża z płaszczyzną wiązań O-C-O równoległą do kierunku rzędów podłoża, tj. kierunku $[001]$. Aby umożliwić pełniejsze modelowanie struktury warstwy molekularnej koniecznym okazało się uwzględnienie oddziaływań międzymolekularnych. Zostały one podzielone na dwie grupy: oddziaływania pomiędzy molekułami okupującymi ten sam rząd atomów tytanu podłoża, oraz oddziaływania pomiędzy molekułami zaadsorbowanymi na sąsiadujących rzędach atomów tytanu.



Rysunek 4.2.1 Rysunki zoptymalizowanych struktur dimerów TPA na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$, a) molekuły zajmują jeden rząd atomów tytanu, b) molekuły zaadsorbowane na sąsiadujących rzędach atomów tytanu, kodowanie kolorów: ciemnoszary – węgiel z pierścieni aromatycznych, szary – węgiel z grup karboksylowych, zielony – tlen z molekuły, kremowy – wodór, czerwony – tlen z podłoża, jasnoszary – tytan z podłoża

W tym pierwszym przypadku, by uniknąć wzajemnego odpychania, dochodzi do rotacji całego pierścienia benzenowego o kąt około 25 stopni. Powoduje to obniżenie energii układu o 0.13 eV na molekułę i daje energię adsorpcji na poziomie 2.35 eV (minimalnie niższa niż dla pojedynczej molekuły). Geometrię tą przedstawia rysunek 4.2.1a.

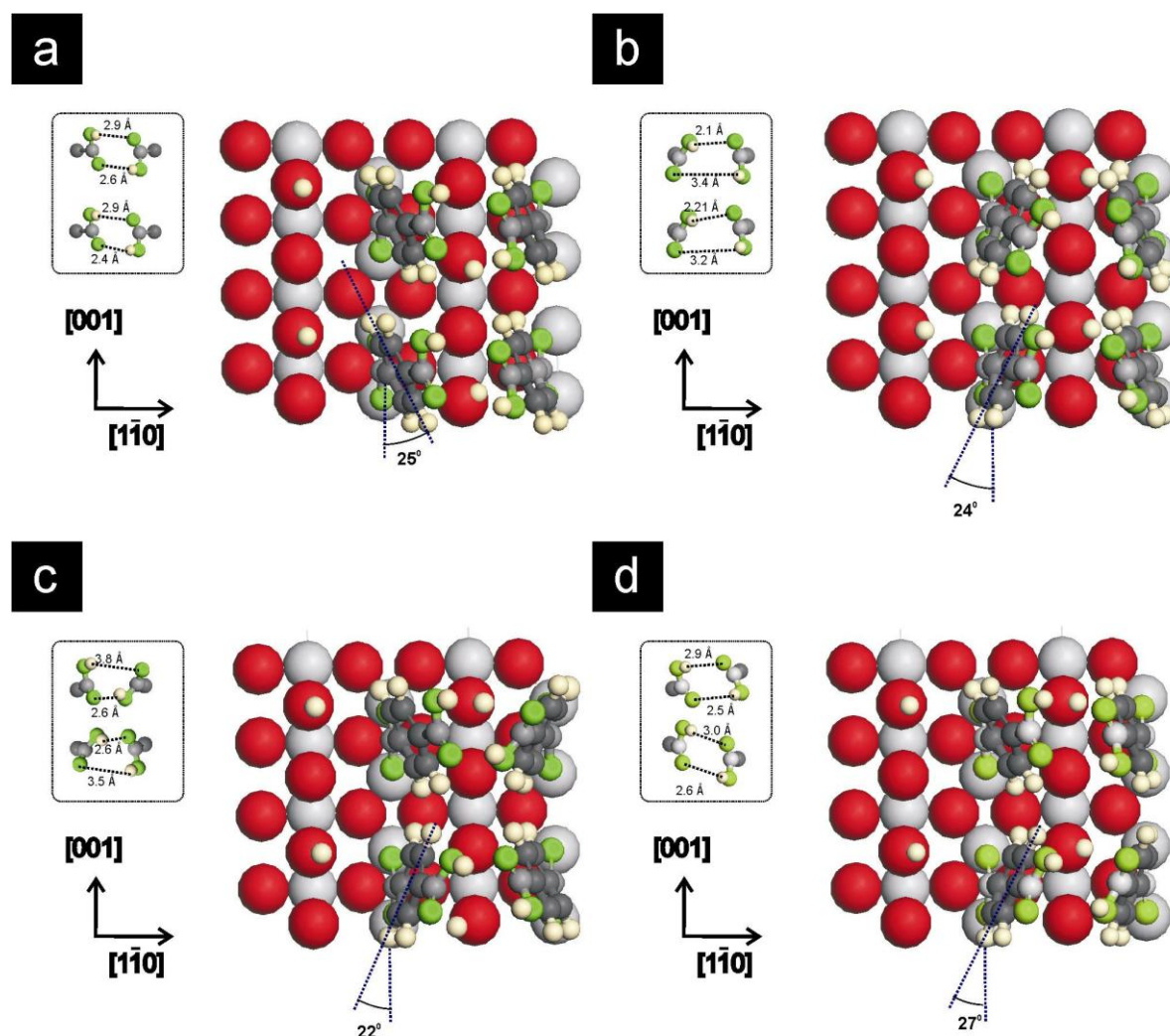
W przypadku rozważania molekuł okupujących sąsiadujące rzędy atomów tytanu trzeba uwzględnić dwie możliwe konfiguracje drugiej – swobodnej – grupy karboksylowej. Pierwszą z nich oznaczam przez C_s , gdyż konfigurację jednej z grup można traktować jako lustrzane odbicie położenia drugiej. Drugą konfigurację oznaczam przez C_2 mając na uwadze to, że jest odzwierciedleniem dwukrotnej osi symetrii układu (wstawka w rysunku 4.2.1b). Optymalizacja geometrii C_s prowadzi do pionowej orientacji molekuł bez zauważalnych efektów związanych z oddziaływaniem między nimi. Obliczenia wykonane dla geometrii C_2 wykazały formowanie dwóch wiązań wodorowych pomiędzy grupami karboksylowymi sąsiadujących molekuł. Prowadzi to do zauważalnego zwiększenia energii adsorpcji molekuły do poziomu 2.61 eV. Przedstawione rozważania pokazują, że oddziaływania pomiędzy najbliższymi sąsiadami okupującymi ten sam rząd atomów tytanu prowadzą do zmniejszenia energii adsorpcji wskutek odpychającego oddziaływania pierścieni benzenowych, zaś tworzenie wiązań wodorowych pomiędzy molekułami z sąsiadujących rzędów tytanowych prowadzi do stabilizacji struktury.



Rysunek 4.2.2. Rysunek zoptymalizowanej struktury warstwy molekuł TPA na powierzchni $TiO_2(110)-(1 \times 1)$ z górnymi grupami karboksylowymi w pozycjach „lustrzanych” (symetria C_s), a) rysunek perspektywiczny, b) widok z góry, kodowanie kolorów: ciemnoszary – węgiel z pierścieni aromatycznych, szary – węgiel z grup karboksylowych, zielony – tlen z molekuły, kremowy – wodór, czerwony – tlen z podłoża, jasnoszary – tytan z podłoża

W rzeczywistej sytuacji tworzenia warstwy molekuł oba omówione oddziaływania odgrywają istotną rolę. W związku z tym, przy konstruowaniu modelu warstwy molekuł rozważone zostały dwie możliwe orientacje grup karboksylowych sąsiadujących ze sobą rzędów molekuł charakteryzujące się symetriami C_s i C_2 (w obliczeniach symulujących strukturę pełnej warstwy wykorzystano komórkę zawierającą 4 molekuły). W pierwszym przypadku otrzymano energię wiązania na poziomie 2.23 eV na molekułę, w warstwie doszło do obrotów pierścieni benzenowych, nie zostały natomiast utworzone wiązania wodorowe pomiędzy molekułami (rysunek 4.2.2).

Analiza zachowania w przypadku geometrii C_2 jest nieco bardziej złożona, gdyż poza rotacją pierścieni benzenowych zachodzi również tworzenie wiązań wodorowych pomiędzy sąsiadującymi rzędami molekuł.



Rysunek 4.2.3. Zoptymalizowane struktury warstwy molekuł TPA na powierzchni $TiO_2(110)-(1 \times 1)$ ze stabilizacją wynikającą z oddziaływań wodorowych górnych grup karboksylowych i różnymi ułożeniami pierścieni aromatycznych [panele a–d], wstawki ukazują wiązania wodorowe pomiędzy grupami karboksylowymi, kodowanie kolorów: ciemnoszary – węgiel z pierścieni aromatycznych, szary – węgiel z grup karboksylowych, zielony – tlen z molekuły, kremowy – wodór, czerwony – tlen z podłoża, jasnoszary – tytan z podłoża

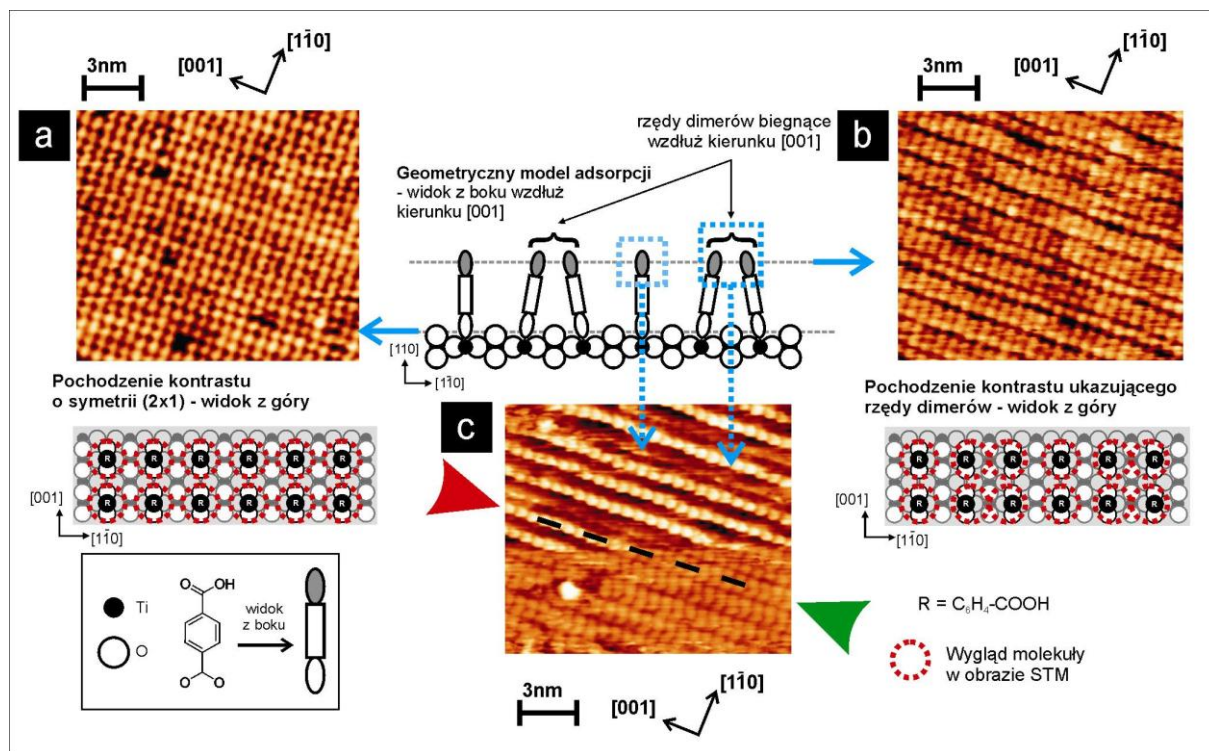
Rozważania różnych możliwych rotacji pierścieni benzenowych doprowadziły do kilku modeli struktury. Wszystkie charakteryzują się niemal identyczną energią adsorpcji wynoszącą odpowiednio 2.42 eV, 2.42 eV, 2.38 eV i 2.39 eV dla struktur obrazowo pokazanych na rysunku 4.2.3 (panele odpowiednio od a do d).

Struktura odpowiadająca symetrii C_s jest oddzielona barierą związaną z rotacją grupy karboksylowej wiodącą do transformacji pomiędzy strukturami C_s i C_2 , od czterech struktur należących do grupy C_2 . Wysokość tej bariery aproksymowana przy wykorzystaniu metody NEB [235] wynosi około 0.27 eV na molekułę. Pozwala to na relaksację układu ze struktury C_s do jednej ze struktur C_2 charakteryzujących się większą o około 0.2 eV na molekułę energią wiązania. Co więcej, biorąc pod uwagę zanedbywalnie małe różnice energii pomiędzy strukturami z grupy C_2 w rzeczywistości należy się spodziewać współistnienia wszystkich struktur uzupełnionych o pozostałe możliwe kąty obrotu pierścieni benzenowych. Przedstawione powyżej rozważania przekonują o istnieniu jednej struktury geometrycznej ze zdimerowanymi łańcuchami molekuł. Potwierdzają one tezę postawioną na podstawie obserwacji obrazu wyspy molekularnej obrazowanej podwójnym ostrzem STM, która wykluczyła możliwość indukowanego ostrzem mikroskopu przełączania pomiędzy strukturami zawierającymi i niezawierającymi rzędy dimerów.

Poza omówionymi dwoma najczęściej obserwowanymi kontrastami STM warstwy molekuł w trakcie pomiarów rzadziej obserwowano również dwa inne rodzaje kontrastów. Wszystkie obserwowane kontrasty STM przedstawione są na rysunku 4.2.4 (panele a, b, c). Obserwowano przypadkowe, powtarzające się zmiany kontrastów i mając na uwadze, iż wszystkie kontrasty odpowiadają tej samej strukturze warstwy molekuł oraz wszystkie zostały otrzymane przy niemal identycznych parametrach skanowania (obrazowanie stanów pustych, prąd tunelowy 2 pA, napięcie 1.8 - 2.0 V), można zmiany te przypisać modyfikacji końcówki ostrza mikroskopu. Istnieje kilka możliwych scenariuszy prowadzących do funkcjonalizacji ostrza STM. Wyróżnić można: (1) adsorpcję molekuły TPA, (2) reorientację już zaadsorbowanej molekuły, (3) transfer na ostrze protonu pochodzącego np. z dysocjacji molekuły TPA. Każdy z omówionych procesów może zachodzić wielokrotnie podczas skanowania warstwy, prowadząc do nagłych, niespodziewanych zmian kontrastu.

Dotychczasowe rozważania pozwalają zbudować model warstwy molekuł TPA i zinterpretować różne obserwowane kontrasty STM. Otóż warstwa zbudowana jest z molekuł zorientowanych pionowo i zaadsorbowanych w sposób dysocjacyjny na powierzchni. Każda molekuła wiąże się poprzez zdysocjowaną grupę karboksylową z dwoma pięciokrotnie skoordynowanymi atomami tytanu podłoża należącymi do jednego rzędu, przy czym

płaszczyzna wiązania O-C-O jest równoległa do kierunku rzędów podłoża (kierunek [001]). Tym samym jedna molekula zajmuje powierzchnię odpowiadającą dwóm komórkom elementarnym podłoża. Wyznaczona na podstawie obliczeń wartość energii wiązania wynosi około 2.4 eV, co sugeruje dość silne wiązanie z podłożem.



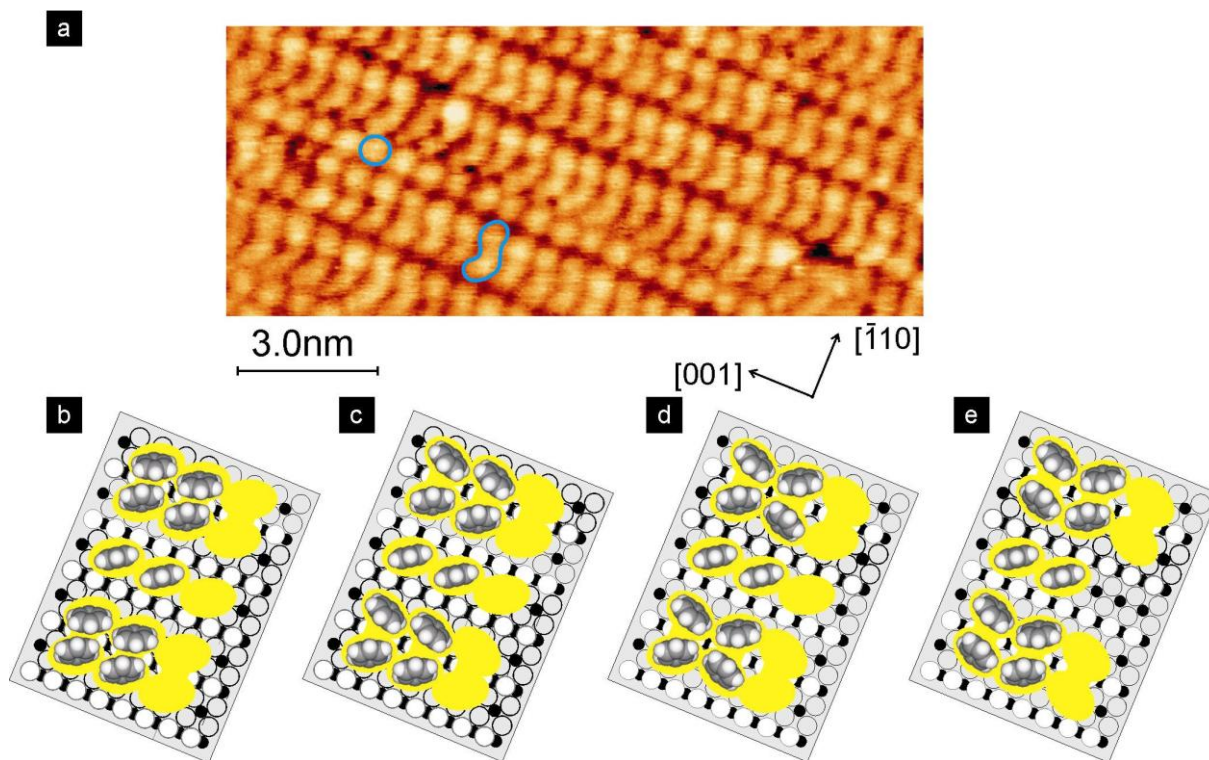
Rysunek 4.2.4. Schemat obrazowania warstwy TPA mikroskopem STM, a), b) i c) ukazują różne obserwowane kontrasty otrzymane przy identycznych parametrach skanowania (prąd tunelowy 2 pA, napięcie złącza tunelowego 2.0 V), wstawka w środkowej części rysunku pokazuje pochodzenie różnych kontrastów STM, strzałki w panelu c) ukazują rząd jasnych plamek (kolor strzałki czerwony) oraz S-kształtnych obiektów (kolor zielony)

Molekuły oddziałując ze sobą tworzą wiązania wodorowe pomiędzy górnymi grupami karboksylowymi molekuł należących do sąsiadujących rzędów molekularnych. Pomiedzy rzędami dimerów obserwuje się również pojedyncze rzędy molekuł, które nie zostały sparowane, przy czym obserwuje się przejścia rzędów monomerowych w dimery i odwrotnie. Przedstawiony na rysunku 4.2.4b kontrast odpowiadający dimerowo-monomerowym rzędom molekuł przypisać można strukturom elektronowym zlokalizowanym w obszarze górnej połowy molekuł (stąd widoczne dimery). Drugi z najczęściej obserwowanych kontrastów przedstawiony na rysunku 4.2.4a, charakteryzujący się regularnym wzorem o symetrii (2×1) przypisać można niżej położonym strukturom elektronowym molekuł zlokalizowanym wokół miejsc adsorpcji. Dodatkowe informacje o warstwie uzyskać można z analizy dwóch pozostałych, rzadziej obserwowanych

kontrastów, przedstawionych na rysunku 4.2.4c. Podczas, gdy górna część rysunku 4.2.4c pokazuje jasne kropki tworzące rzędy biegnące wzdłuż kierunku [001] (kierunek rzędów podłoża, czerwona strzałka na rysunku), dolna część ukazuje rzędy dimerów tworzące pary w kształcie litery S (zielona strzałka na rysunku). Porównanie położenia rzędów jasnych kropek i figur w kształcie litery S prowadzi do wniosku, że jasne plamki odpowiadają środkowej części dimerów molekuł TPA obrazowanych jako S - kształtne obiekty (czarna przerywana linia). Tego rodzaju zmiany w kontraście STM obserwowane były w czasie pomiarów wielokrotnie. Można stąd wnioskować, że opisane zmiany kontrastu mają swoje źródło w spontanicznej modyfikacji igły mikroskopu, co pozwala wyraźniej obrazować grupy -COOH z warstwy molekularnej. Tego rodzaju rozpoznawanie grupy -OH bądź -COOH poprzez chemiczną funkcjonalizację ostrza mikroskopu STM zademonstrowali wcześniej Ito i współpracownicy [236] na przykładzie samoorganizujących się tiolowych monowarstw (SAM) na podłożu grafitu (HOPG). W pracy tej wzmocnienie kontrastu STM na grupach -OH bądź -COOH przypisane zostało tworzeniu wiązania wodorowego pomiędzy sfunkcjonalizowanym ostrzem mikroskopu i próbką. Podobny efekt wzrostu kontrastu obserwowany był również dla igieł modyfikowanych polimerami [237]. W przypadku warstwy molekuł TPA obserwowane wzmocnienie kontrastu pochodzi najprawdopodobniej z adsorpcji molekuly TPA na ostrzu i formowania wiązań wodorowych pomiędzy udekorowanym molekulą ostrzem oraz molekulami w warstwie lub wskutek adsorpcji protonu na igle mikroskopu, podobnie jak zaproponowano we wcześniejszych pracach dotyczących obrazowania samej powierzchni ditlenku tytanu [108]. Co ciekawe znaczne wzmocnienie kontrastu obserwuje się jedynie na molekułach tworzących dimery, dokładny powód takiego stanu rzeczy nie jest znany. Warto jednak wspomnieć, że podobny efekt znacznego wzmocnienia kontrastu obserwowany był przez Ito w warstwie molekuł, gdzie dwie grupy -OH bądź -COOH były w kontakcie, analogicznie jak w przypadku dimerów molekuł TPA związanych oddziaływaniami wodorowymi pomiędzy górnymi grupami -COOH [236].

Inny rodzaj kontrastu - widoczny w dolnej części rysunku 4.2.4c - ukazany jest bardziej szczegółowo na rysunku 4.2.5a. W obrazie tym molekuly TPA wchodzące w skład rzędów monomerów zachowują okrągły kształt podobnie do obserwowanych w pomiarach zaprezentowanych na rysunkach 4.2.4a i 4.2.4b. Natomiast rzędy dimerów składają się z S-kształtnych struktur z nieco owalnym, wydłużonym obrazem molekuł (niebieskie znaczniki na rysunku 4.2.5a). Można wnioskować, że różnice te są odzwierciedleniem rotacji pierścieni benzenowych oraz pochylenia molekuł tworzących wiązania wodorowe. Jednakże rozmycie

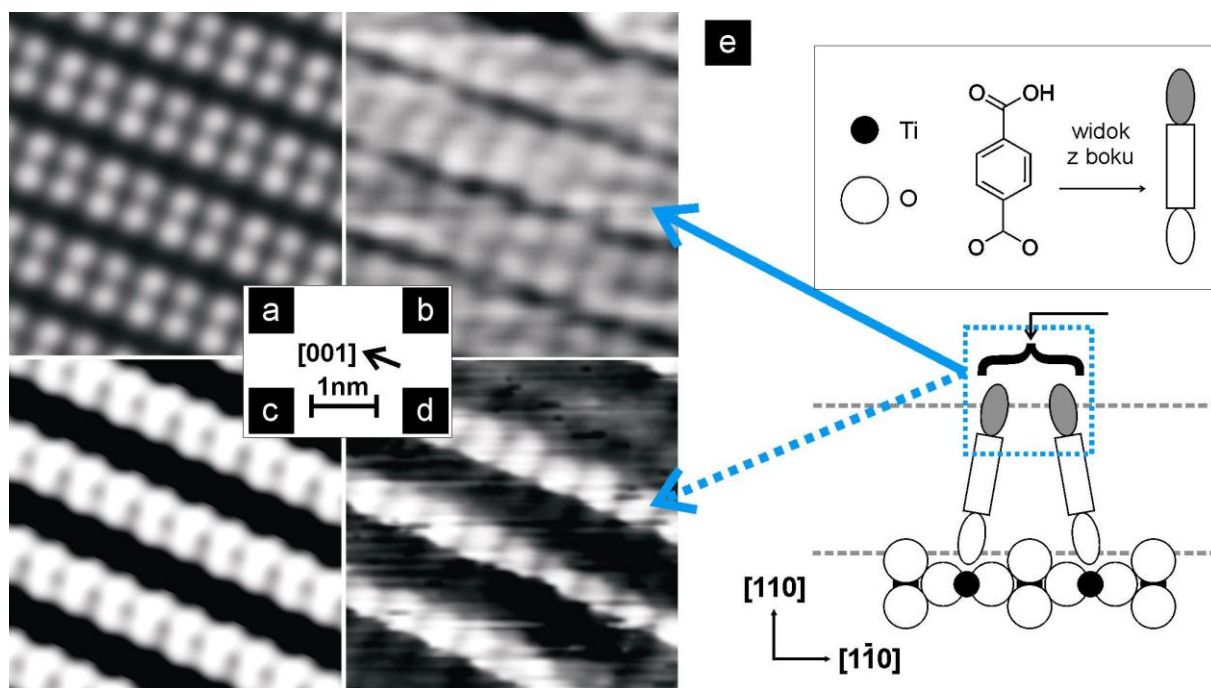
obrazu STM molekuł mogące wynikać zarówno ze wzbudzeń termicznych w temperaturze pokojowej (temperatura pomiarów), jak i wielkości i właściwości elektronowych igły nie pozwala na przypisanie obserwowanego kontrastu STM do żadnej z czterech modelowych struktur (patrz rysunki 4.2.3 panele a, b, c, d oraz 4.2.5 panele b, c, d, e).



Rysunek 4.2.5. Warstwa molekuł TPA, a) obraz STM ukazujący rzędy S-kształtnych obiektów, panele b)-e) ukazują geometrię pierścieni benzenowych w zoptymalizowanych strukturach (rysunek 4.2.3) wraz z zaznaczeniem na żółto obrazu STM danej struktury

By potwierdzić zaproponowaną interpretację obrazów STM wykonane zostało modelowanie teoretyczne obrazów STM (na podstawie przybliżenia Tersoffa-Hamanna [42, 44]) struktur otrzymanych w wyniku obliczeń metodą funkcjonału gęstości. Mając na uwadze wspomniane rozmycie obrazu STM w eksperymencie, by umożliwić porównanie wyników obliczeniowych z danymi doświadczalnymi, otrzymane obrazy z symulacji poddane zostały splutowi z funkcją Gaussa. Szerokość połówkowa funkcji Gaussa dobrana została (w pikselach) do średnicy koła odpowiadającego rozmiarowi obrazu STM molekuły, zaś obszar całkowania ograniczony został przez obszar o średnicy równej dwóm szerokościom połówkowym. Na rysunku 4.2.6 przedstawione jest porównanie symulowanych obrazów STM z obrazami uzyskanymi w pomiarach. Otrzymana została bardzo dobra zgodność symulowanych obrazów STM z wynikami doświadczalnymi w przypadku kontrastów przedstawiających rzędy dimerów oraz wzmocniony kontrast pochodzący od grup

karboksylowych zdimeryzowanych molekuł. W tym drugim przypadku obraz zasymulowany został przy nieco innych parametrach skanowania od otrzymanego w eksperymencie (napięcie 3.0 V w symulacji wobec 2.0 V w doświadczeniu). Zmiany w modelowanym obrazie mogą pochodzić od poszerzenia okna energetycznego dostępnego dla tunelujących elektronów i dodania do procesu tunelowania nowych stanów. Mogą być również wynikiem zwiększenia odległości igła-próbka pod wpływem zwiększenia napięcia i w tym kontekście mogą dobrze modelować efekty związane z adsorpcją molekuly na igle i zmianą jej właściwości.



Rysunek 4.2.6. Porównanie otrzymanych w symulacjach (panele a i c) obrazów STM warstwy molekuł TPA z obrazami eksperymentalnymi (panele b i d), e) schemat pochodzenia kontrastu STM, parametry skanowania: prąd tunelowy 2 pA (wszystkie panele), napięcie złącza tunelowego 2.0 V (panele a, b i d), 3.0 V (panel c)

Przeprowadzone obliczenia oparte o przybliżenie Tersoffa-Hamanna nie są natomiast wystarczające do uzyskania obrazu odpowiadającego miejscom adsorpcji molekuł (rysunek 4.2.4a). Wymagałoby to teoretycznego modelowania właściwości igły, co wykraczało poza ramy prowadzonych symulacji. Tym niemniej przeprowadzone eksperymenty i obliczenia potwierdziły tworzenie warstwy molekuł zorientowanych pionowo i formowanie rzędów dimerów (wskutek tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy górnymi grupami karboksylowymi molekuł TPA) biegnących wzdłuż kierunku (001). Ten ostatni aspekt – tworzenie wiązań wodorowych pomiędzy grupami karboksylowymi – jest niezwykle istotny z punktu widzenia właściwości warstwy i jej potencjalnych zastosowań. Otóż Martin i współpracownicy sugerowali na podstawie wcześniejszych badań warstwy pionowo zorientowanych molekuł TPA na powierzchni Cu(110) [141], że tworzenie wiązań

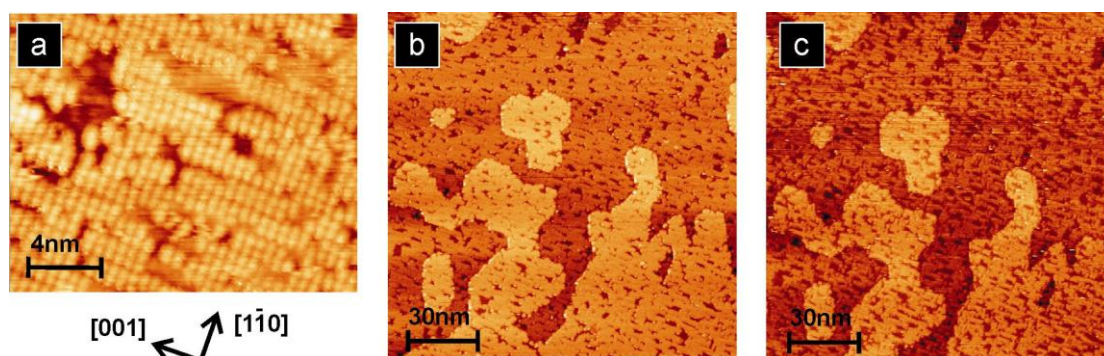
wodorowych pomiędzy molekułami może uniemożliwić funkcjonalizację powierzchni (wyposażenie jej w aktywne chemicznie grupy -COOH na wierzchu). Przedstawione tu rozważania wykazały, że tworzenie wiązań wodorowych istotnie ma miejsce w warstwie molekuł TPA na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$. Dla zbadania możliwości osiągnięcia chemicznej funkcjonalizacji powierzchni i zasymulowania możliwości oddziaływania jonów cynku będących jednym z podstawowych składników MOF-5 [238] ze zdimeryzowanymi molekułami TPA, przeprowadzono również obliczenia adsorpcji jonu mrówczanu cynku. Symulacje wykazały, że najbardziej stabilną geometrię uzyskuje się poprzez zerwanie wiązań wodorowych i związanie kowalencyjne jonu cynku w konfiguracji tetraedrycznej, co wskazuje że możliwości wykorzystania sfunkcjonalizowanej powierzchni TPA/ TiO_2 nie powinny być zaburzone poprzez tworzenie wiązań wodorowych pomiędzy molekułami TPA.

4.3 Defekty struktury i stabilność warstwy

W tej części pracy opisane zostaną podstawowe defekty warstwy molekularnej, stabilność warstwy względem obrazowania mikroskopem STM oraz odporność na wpływ środowiska atmosferycznego. Ta ostatnia właściwość ma kluczowe znaczenie w kontekście możliwych aplikacji praktycznych układu np. tworzenia podkładu do wzrostu struktur sieci metaloorganicznych (MOF), których formowanie nie następuje w warunkach próżniowych.

4.3.1 Stabilność warstwy wobec skanowania

Zagadnienie stabilności struktur wobec skanowania i wpływu skanującej igły ma zasadnicze znaczenie w prowadzeniu pomiarów. Dotychczas zaprezentowane skany STM uzyskane zostały przy bardzo małej wartości prądu tunelowego wynoszącej 2 pA oraz przy relatywnie wysokich wartościach napięć polaryzujących złącze tunelowe z zakresu 1.8 - 2.0 V. Generalnie z rezultatów pomiarów wynika, że warstwa molekuł jest odporna na skanowanie nawet przy prądach większych o dwa rzędy wielkości (i niezmiennym napięciu). Jednak uwaga ta prawdziwa jest tylko w odniesieniu do pełnej warstwy molekularnej. Z analizy skanów zaprezentowanych na rysunku 4.3.1.1 wynika, że nieinwazyjne obrazowanie niepełnej warstwy molekularnej możliwe jest jedynie w warunkach bardzo niskiej wartości prądu tunelowego. Uwidoczniony na rysunku 4.3.1.1a wysokorozdzielczy obraz próbki zawierającej 0.6 monowarstwy molekuł wykonany został przy prądzie tunelowym o wartości 2 pA i napięciu polaryzującym 2.0 V (duża wartość oporu złącza tunelowego).



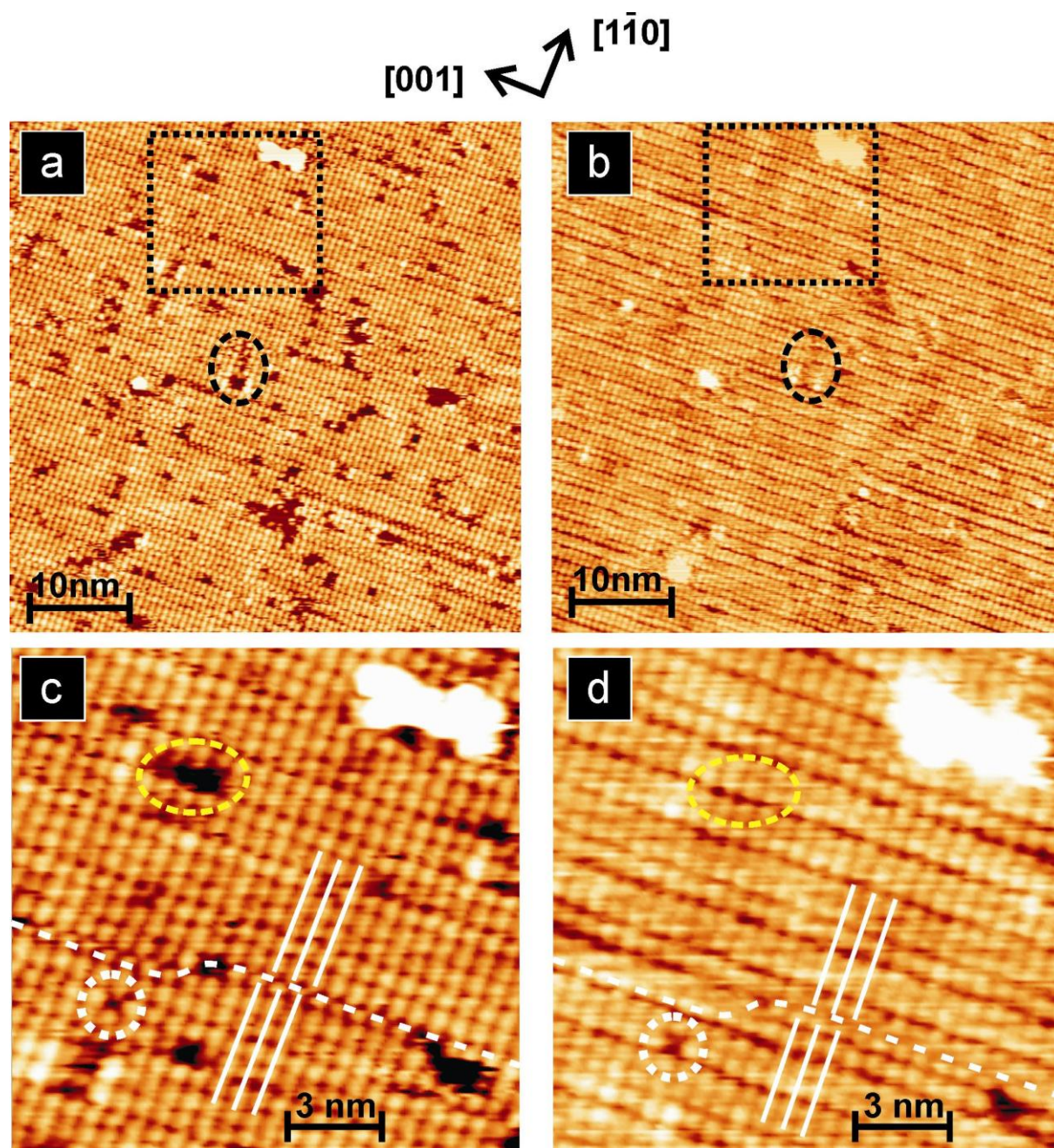
Rysunek 4.3.1.1. Obrazy STM niepełnej warstwy molekuł TPA, a) wysokorozdzielczy obraz STM ukazujący pokrycie 0.6 monowarstwy z wyraźnie widocznymi rzędami dimerów, b) i c) dwa kolejno zarejestrowane obrazy STM tego samego obszaru próbki ukazujące redukcję pokrycia podłoża z około 0.7 monowarstwy (panel b) do około 0.5 monowarstwy (panel c), parametry skanowania: a) prąd tunelowy 2 pA, napięcie złącza tunelowego 2.0 V, b) prąd tunelowy 20 pA, napięcie złącza tunelowego 2.0 V, c) prąd tunelowy 20 pA, napięcie złącza tunelowego 2.0 V

W przypadku zwiększenia wartości prądu tunelowego do poziomu 20 pA obrazowanie mikroskopem STM zasadniczo zmienia strukturę warstwy – dochodzi bowiem do wyrywania molekuł i obszary niepokryte molekułami zajmują w kolejnych skanach coraz większy obszar. W omawianym przypadku nastąpiła zmiana pokrycia próbki z około 0.7 do 0.5 monowarstwy. Dokumentuje to sekwencja dwóch następujących po sobie skanów zaprezentowanych na rysunkach 4.3.1.1b i 4.3.1.1c. Z przedstawionych tu rozważań płynie niezwykle istotny wniosek o konieczności doboru takich parametrów obrazowania, aby miało ono charakter nieinwazyjny, co w przypadku niepełnej warstwy molekuł TPA oznacza konieczność obrazowania przy bardzo małej wartości prądu tunelowego (duży opór złącza tunelowego).

4.3.2 Podstawowe defekty strukturalne

Podstawowymi defektami struktury warstwy molekuł obserwowanymi w eksperymencie są wakancje molekularne, przy czym sposób ich obrazowania zależy od konfiguracji ostrza STM. Inaczej mówiąc, wygląd wakancji w obrazach STM otrzymanych przy różnej terminacji igły mikroskopu (a co za tym idzie dającej różne kontrasty) nie jest jednakowy. W szczególności w obrębie dwóch najczęściej rejestrowanych kontrastów, obrazy wakancji wykazują zasadnicze różnice. Rysunek 4.3.2.1 pokazuje ten sam obszar próbki pokrytej warstwą molekuł TPA, który był wielokrotnie obrazowany i wskutek spontanicznych zmian terminacji igły zarejestrowane zostały dwa typowe kontrasty (przy jednakowych parametrach napięcia polaryzującego złącze tunelowe i wartości prądu tunelowego). Na obrazie wykazującym symetrię (2×1) widoczne są ciemne zagłębienia w niektórych obszarach próbki. Można by je było interpretować jako rzeczywiste wakancje molekularne, gdyby nie fakt, że na drugim z zarejestrowanych obrazów ukazującym rzędy dimerów obszary te mogą odpowiadać zarówno rzeczywistym wakancjom molekularnym (białe kółka na rysunkach 4.3.2.1c i 4.3.2.1d), jak i obszarom, w którym molekuły są wciąż obecne (żółte elipsy na rysunkach 4.3.2.1c i 4.3.2.1d). Warto przy tym zaznaczyć, że obraz 4.3.2.1a wykazujący obecność „dziur” został zarejestrowany wcześniej niż obraz 4.3.2.1b, co wyklucza możliwość wyrywania molekuł z warstwy podczas skanowania pomiędzy rejestracją tych dwóch skanów. Tym niemniej, w przypadku obecności defektów warstwy, skanowanie może mieć wpływ na wygląd tych defektów. Na przykład igła skanując może oddziaływać z molekułami będącymi na granicy warstwy (w sąsiedztwie wakancji), pochylając je w kierunku obszaru niepokrytego

molekułami, jednak bez zrywania wiązań z podłożem. Tym samym niektóre obszary niezawierające molekuł wykazują w obrazie STM rozmyty charakter (patrz biały okrąg na rysunku 4.3.2.1d). Co więcej, niektóre ciemne obszary zarejestrowane na rysunku 4.3.2.1c odpowiadają wciąż dobrze uporządkowanej warstwie molekularnej (porównaj obszary zaznaczone żółtymi elipsami na rysunkach 4.3.2.1c i 4.3.2.1d).



Rysunek 4.3.2.1. Obrazy STM warstwy molekuł TPA, a) i b) dwa obrazy ukazujące ten sam obszar próbki zarejestrowane z dwoma różnymi kontrastami STM, czarne kwadraty odpowiadają obszarom ukazanym w powiększeniu odpowiednio w panelach c i d. Białe przerywane okręgi i linie w panelach c i d ukazują pojedynczą wakancję oraz granicę domen. Czarne i żółte przerywane elipsy oznaczają defekty obrazowane na różne sposoby (zobacz tekst), wszystkie obrazy zarejestrowane z prądem tunelowym 2 pA i napięciem złącza tunelowego 2.0 V

Można to zrozumieć biorąc pod uwagę, że kontrast o symetrii (2×1) odpowiada strukturom elektronowym dolnej części warstwy molekuł, a co za tym idzie, sprawia wrażenie występowania wakancji zarówno wtedy gdy molekuł w obszarze nie ma, jak i wtedy gdy są one inaczej związane z podłożem. Taka sytuacja może mieć miejsce np. wtedy, gdy molekuły nie są związane z podłożem poprzez podwójne wiązanie z dwoma atomami tytanu, ale adsorbują tworząc tylko jedno wiązanie z jednym atomem tytanu podłoża (np. wskutek defektów struktury podłoża). W takiej sytuacji molekuły te mogą nadal tworzyć dobrze zorganizowaną warstwę i dlatego w obrazach STM wykazujących charakter dimerowy nie są obserwowane żadne zaburzenia (porównaj elipsy na rysunkach 4.3.2.1c i 4.3.2.1d).

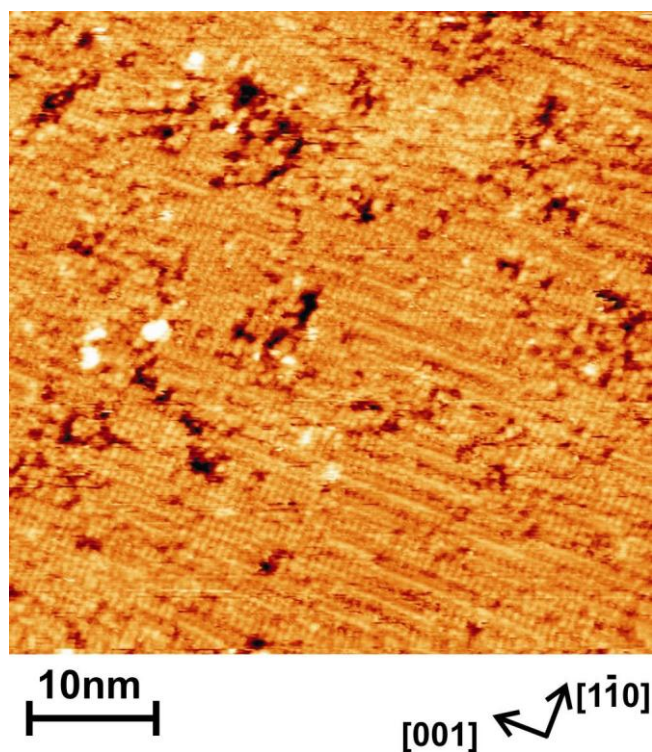
Innym typem defektów, często obserwowanym w warstwie molekuł, są translacyjne granice domenowe pomiędzy domenami przesuniętymi o pojedynczą stałą sieci ($2.96 \text{ \AA}$) w kierunku $[001]$ zaznaczone na rysunku 4.3.2.1 białą linią przerywaną.

4.3.3 Stabilność warstwy w powietrzu

Jak już wspomniano wcześniej, stabilność wytworzonej warstwy molekuł w warunkach powietrznych ma kluczowe znaczenie w kontekście jej zastosowań jako podłoża do wzrostu struktur sieci metaloorganicznych (MOF). Jest to związane z procesem wzrostu sieci, mającym miejsce w warunkach roztworu zawierającego jony metali i łączniki (linkery) organiczne. Tymczasem sama powierzchnia $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$, której preparatyka przebiega (podobnie jak i tworzenie warstwy molekuł) w warunkach próżniowych, nie może zostać wystawiona na działanie powietrza. By zbadać odporność powierzchni próbki pokrytej warstwą molekuł na działanie czynników atmosferycznych wykonany został eksperyment polegający na wyjęciu próbki z układu próżniowego, a następnie ponownym umieszczeniu (po okresie godziny) w układzie próżniowym. Przed przeprowadzeniem pomiarów mikroskopem STM próbka pozostawiona została na kilka godzin (bez podgrzewania), by umożliwić desorpcję wody z powierzchni kryształu oraz nośnika próbek. Uzyskany obraz struktury próbki przedstawiony jest na rysunku 4.3.3.1 ukazującym, że warstwa molekularna nie doznała znaczących zniszczeń.

Otrzymane wyniki dowodzą możliwości przygotowania próbki $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ pokrytej wysokiej jakości warstwą molekuł, a następnie transportu w środowisku powietrznym do dalszej obróbki. Podobne procesy pasywacji powierzchni ditlenku tytanu

z zaadsorbowaną warstwą molekuł były również obserwowane wcześniej dla innych molekuł [239, 240].



Rysunek 4.3.3.1. Obraz STM warstwy molekuł TPA na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ po wystawieniu na okres jednej godziny na działanie warunków atmosferycznych, prąd tunelowy 2 pA, napięcie złącza tunelowego 2.0 V

4.4 Wnioski

Samoorganizacja pełnej warstwy molekuł TPA na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ przebadana została przy użyciu skaningowego mikroskopu tunelowego (STM). Eksperymenty pokazały, że molekuły tworzą dobrze zorganizowaną warstwę zbudowaną z pionowo zorientowanych molekuł. Proces wzrostu ma charakter samoograniczający się, gdyż nie obserwuje się tworzenia drugiej warstwy molekuł. Każda molekula z warstwy wiąże się z podłożem w sposób dysocjacyjny zajmując powierzchnię dwóch komórek elementarnych podłoża i tworząc dwa wiązania kowalencyjne pomiędzy atomami tytanu z powierzchni próbki oraz atomami tlenu ze zdysocjowanej grupy karboksylowej. Prowadzone we współpracy z Wydziałem Chemii UJ obliczenia na bazie teorii funkcjonału gęstości potwierdziły opisany sposób adsorpcji molekuł i wykazały dobrą zgodność symulowanych teoretycznie obrazów STM warstwy molekularnej z obserwowanymi doświadczalnie. Zaproponowany został mechanizm powstawania czterech różnych kontrastów obrazów STM obserwowanych w eksperymencie potwierdzających możliwości obrazowania różnych fragmentów struktury elektronowej układu. Jednocześnie wyjaśniony został mechanizm tworzenia rzędów dimerów molekuł biegnących wzdłuż kierunku $[001]$ podłoża, które powstają wskutek oddziaływania górnych grup karboksylowych sąsiadujących molekuł. Prowadzi to do tworzenia wiązań wodorowych i formowania dimerów molekularnych. Ponadto symulacje wykazały, że odpychanie pierścieni aromatycznych sąsiadujących molekuł prowadzi do ich rotacji. W kontekście potencjalnych zastosowań otrzymanego układu jako podkładu do wzrostu struktur sieci metaloorganicznych (MOF) niezwykle istotną kwestią okazała się wykazana stabilność warstwy w warunkach powietrznych, gdyż wzrost warstw MOF następuje poza układami ultra-wysokiej próżni. Co więcej, symulacje adsorpcji jonu miedzi na powierzchni warstwy potwierdziły słaby charakter oddziaływań wodorowych górnych grup karboksylowych niezapobiegający funkcjonalizacji powierzchni warstwą molekularną. Daje to potencjalne możliwości uporządkowanego wzrostu struktur MOF na wytworzonym podkładzie.

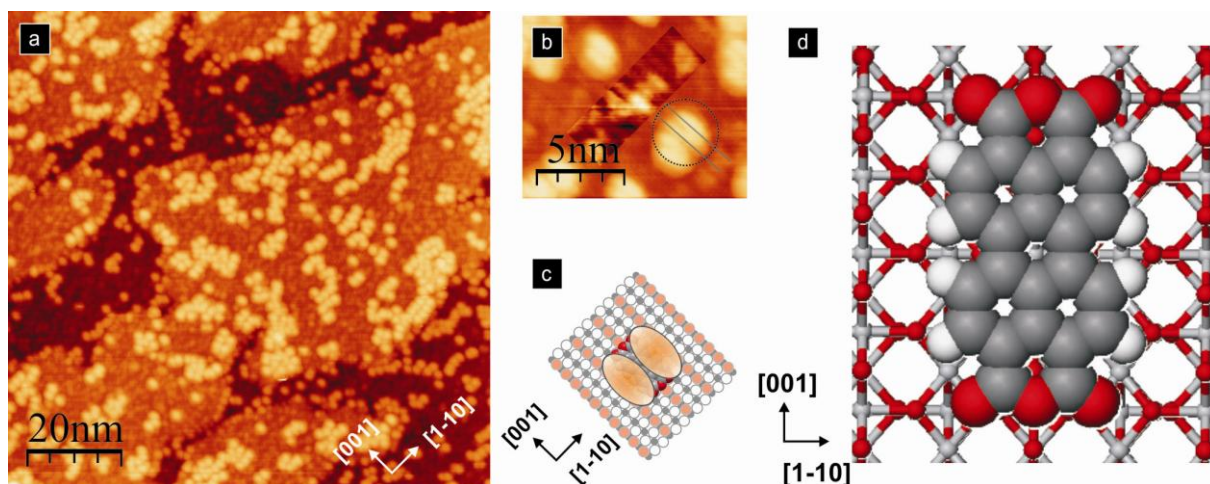
Rozdział 5

Struktury zbudowane z molekuł PTCDA – wpływ temperatury podłoża

W rozdziale niniejszym opisane zostaną wyniki badań molekuł PTCDA na dwóch powierzchniach ditlenku tytanu, $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ i $\text{TiO}_2(011)-(2\times 1)$. Eksperymenty prowadzone były z wykorzystaniem mikroskopu STM, w większości przypadków w warunkach obniżonej temperatury (około $-170\text{ }^\circ\text{C}$) w celu zmniejszenia mobilności molekuł. Wybór molekuł PTCDA podyktowany został ich modelowym charakterem i faktem, że są jednymi z najlepiej przebadanych organicznych molekuł w kontekście struktur tworzonych na powierzchniach krystalicznych. Dzięki dostępowi do pokaźnych zasobów wyników badań na wielu podłożach możliwe było przeprowadzenie szczegółowej analizy porównawczej. Tym niemniej, pomimo modelowego charakteru molekuł PTCDA, prace dotyczące organizacji struktur molekularnych na powierzchniach tlenków dotychczas nie były prowadzone. Przeprowadzone przeze mnie eksperymenty wykazały możliwości tworzenia uporządkowanych struktur na obu powierzchniach ditlenku tytanu. Okazało się jednak, że zachowanie molekuł na obu powierzchniach jest diametralnie różne. Wskazuje to na fakt, że istotnie różniące się powierzchnie krystalograficzne danego kryształu wykazują odmienne właściwości. W badaniach zaobserwowano szereg ciekawych zjawisk, między innymi możliwości tworzenia dobrze uporządkowanej warstwy molekuł na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$. Udało się również w specyficznych warunkach wytworzyć kwazi-jednowymiarowe łańcuchy molekularne na powierzchni $\text{TiO}_2(011)-(2\times 1)$. Adsorpcja i samoorganizacja molekuł PTCDA na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ była również, w ramach współpracy z Wydziałem Chemii UJ (F. Zasada, W. Piskorz, Z. Sojka), modelowana teoretycznie.

5.1 Molekuły PTCDA na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$

Wszystkie pomiary, których wyniki przedstawiono w niniejszym rozdziale wykonane zostały w temperaturze obniżonej do około $-170\text{ }^\circ\text{C}$. Typowy obraz STM małej ilości molekuł (na poziomie około 0.1 monowarstwy) zaadsorbowanych na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ przedstawiony jest na rysunku 5.1.1. Na rysunku tym w panelach a i b dobrze widoczna jest znacząca koncentracja powierzchniowych grup hydroksylowych powstałych podczas depozycji molekuł, gdy próbka wystawiona jest na działanie niekorzystnych czynników podwyższonego ciśnienia gazów resztkowych. Ponadto zwraca uwagę niemal całkowite pokrycie krawędzi tarasów molekułami oraz tworzenie klastrów molekularnych wskazujące na wysoką mobilność molekuł umożliwiającą osiągnięcie najkorzystniejszych energetycznie położań. Tym niemniej układ okazał się stabilny względem skanowania mikroskopem STM i nie zaobserwowano żadnych przypadków niezamierzonej manipulacji molekuł ostrzem STM.



Rysunek 5.1.1. Molekuły PTCDA na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ naparowane w ilości około 0.1 monowarstwy, a) obraz STM ukazujący miejsca adsorpcji molekuł, b) wysokorozdzielczy obraz STM ukazujący molekuły STM z rozdzielczością submolekularną widziane jako dwa charakterystyczne maksima (molekuła zaznaczona czarnym okręgiem), niebieskie linie wskazują położenie rzędów atomów tytanu, c) schematyczny model geometrii przyjmowanej przez molekułę PTCDA wraz z jej obrazem STM, kodowanie kolorów: szary – węgiel, biały – tlen z podłoża, czerwony – tlen z molekuły i tlen mostkowy z podłoża, czarny – tytan, d) zoptymalizowana geometria adsorpcji molekuły PTCDA, kodowanie kolorów: ciemnoszary – węgiel, jasnoszary – tytan, czerwony – tlen, biały - wodór; parametry skanowania w obrazach STM: prąd tunelowy 2 pA, napięcie złącza tunelowego 2.0 V

Każda molekuła obrazowana jest jako pojedyncze maksimum bez widocznych szczegółów struktury submolekularnej (rysunek 5.1.1a). W większości przypadków molekuły znajdują się centralnie ponad wystającym rzędem atomów tlenu, pozostałe przyjmują różne niepowtarzające się geometrie, które można przypisać unieruchomieniu przez defekty

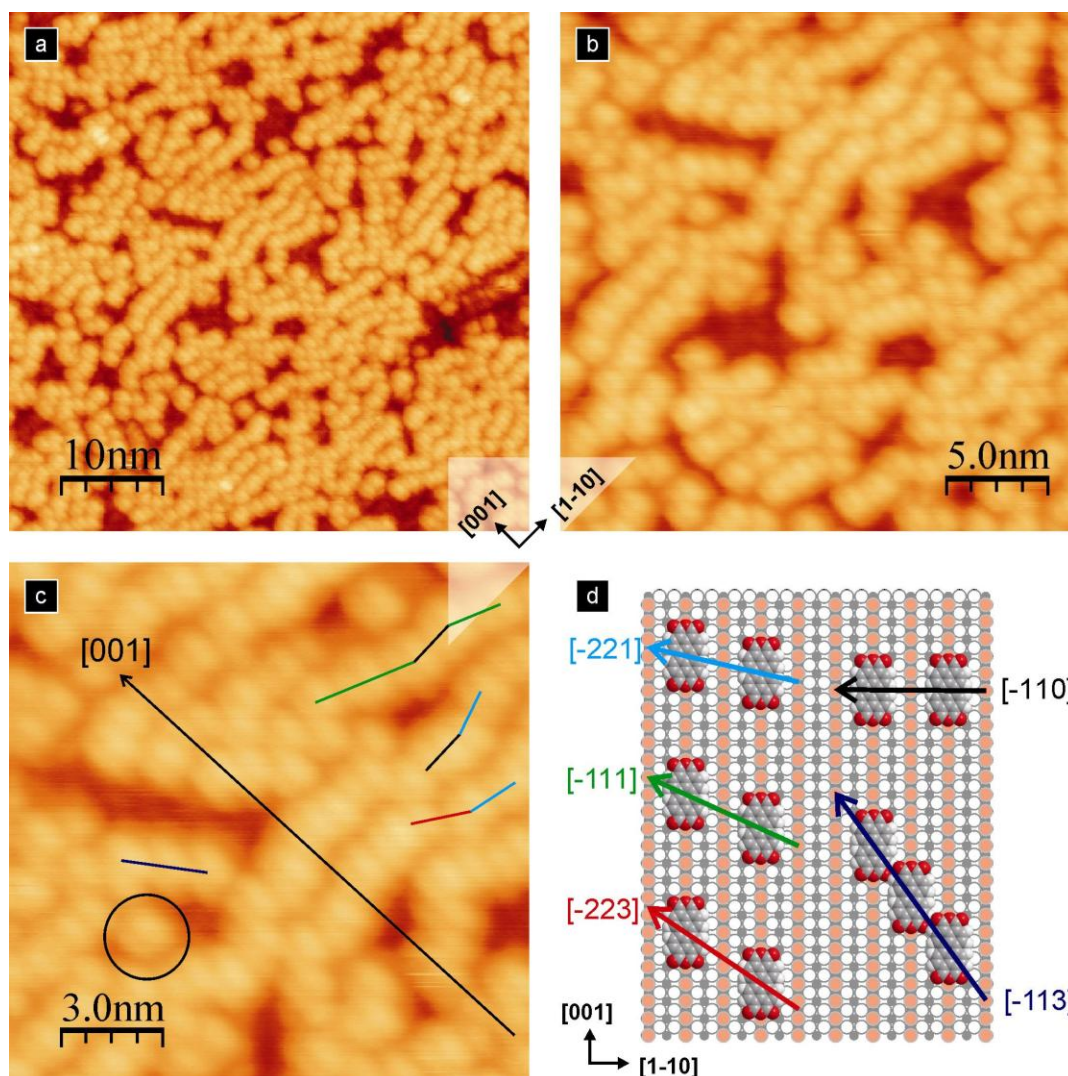
struktury podłoża. Jednakże w pewnych przypadkach, gdy osiągnięta była wyższa zdolność rozdzielcza, molekuly obrazowane były jako charakterystyczne dwa maksima, co zaznaczono czarnym okręgiem na rysunku 5.1.1b. Obserwacja ta pozwala opisać orientację molekuly na powierzchni. Podobnie jak w przypadku wcześniejszych pomiarów na innych powierzchniach (np. na powierzchni Ag/Si(111) [241]) położenie dwóch maksimów w obrazie STM molekuly przypisać można obszarom po obu stronach dłuższej osi molekuly, co oznacza, że większość molekuł adsorbuje w pozycji, w której dłuższa oś molekuly zwrócona jest wzdłuż rzędów podłoża, tj. kierunku [001], co schematycznie ilustruje rysunek 5.1.1c.

Prowadzone we współpracy z Wydziałem Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego obliczenia na gruncie teorii funkcjonału gęstości potwierdziły, że molekuly PTCDA adsorbują z dłuższą osią molekuly zorientowaną wzdłuż kierunku [001] podłoża i rdzeniem molekuly ustawionym płasko, centralnie ponad rzędem tlenów mostkowych. Geometria adsorpcji pojedynczej molekuly przedstawiona jest na rysunku 5.1.1d. W odróżnieniu jednak od molekuł TPA molekuly PTCDA nie tworzą wiązań chemicznych z powierzchnią. Oddziaływanie molekula-powierzchnia ma charakter wiązania van der Waalsa indukowanych dipoli (tzw. oddziaływanie dyspersyjne). Oddziaływania dyspersyjne obliczone zostały przy zastosowaniu metody zaproponowanej przez S. Grimme [101, 102]. Uzyskana wartość energii wiązania molekuly z podłożem wynosi 1.59 eV. Przeprowadzone obliczenia wykazały występowanie niskiej bariery na dyfuzję molekuly wzdłuż rzędów rekonstrukcji podłoża na poziomie około 0.15 eV oraz znacznie wyższą barierą przy przemieszczaniu molekuł w kierunku poprzecznym do rzędów. Potwierdza to możliwości dyfundowania molekuł wzdłuż kierunku [001] i jest zgodne z obserwacjami mikroskopem STM ukazującymi unieruchomienie molekuł na krawędziach tarasów podłoża.

5.1.1 Wpływ ilości molekuł na samoorganizację

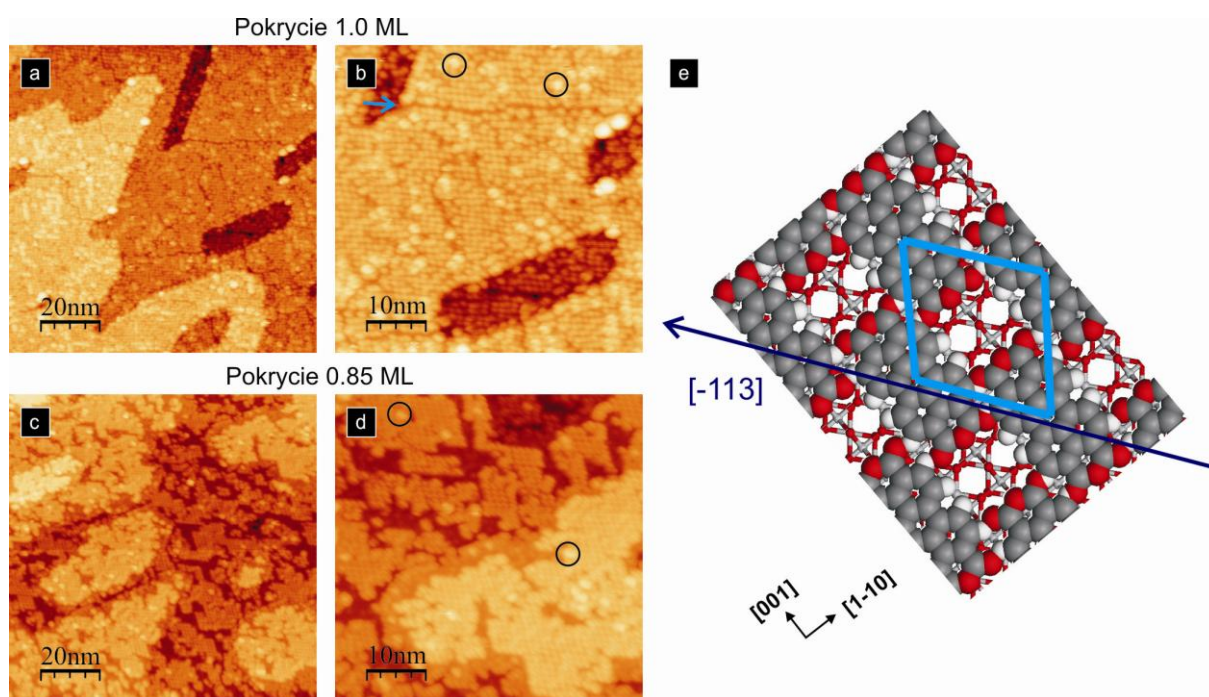
Gdy na powierzchnię próbki napyłona zostaje większa ilość molekuł dochodzi do formowania struktur supramolekularnych wskutek oddziaływań międzymolekularnych. Pierwszy przykład takiej struktury przedstawiony jest na rysunku 5.1.1.1, gdzie ukazane są meandrujące łańcuchy molekularne tworzone podczas adsorpcji ograniczonej ilości molekuł (~ 0.7 monowarstwy) w temperaturze pokojowej. Rozważenie wewnętrznej struktury molekuly PTCDA, która charakteryzuje się niejednorodnym rozkładem ładunku elektrycznego i istnieniem niezerowego kwadrupolowego momentu elektrycznego daje możliwości wyjaśnienia prawdopodobnego mechanizmu formowania tych łańcuchów. Są one

zbudowane z przyciągających się elektrostatycznie molekuł okupujących co drugi wystający rząd atomów tlenu podłoża. Pozycje sąsiadujących molekuł są często przesunięte wzdłuż kierunku $[001]$, tj. kierunku rzędów molekularnych o wielokrotność stałej sieci, tak że sąsiadujące molekuly zaadsorbowane są w identycznych położeniach. Wartości przesunięć sąsiadów wydają się być przypadkowe i nie obserwuje się korelacji pomiędzy przesunięciami sąsiadujących par molekuł. W efekcie obserwuje się pary przesunięte o jedną (linia niebieska), dwie (linia zielona), bądź trzy stałe sieci (linia czerwona), a także nieprzesunięte (linia czarna) – wszystkie pary ukazane są na rysunku 5.1.1.1. Prowadzi to do chaotycznego, meandrującego obrazu łańcuchów molekularnych.



Rysunek 5.1.1.1. Struktury wytworzone przez molekuly PTCDA podczas adsorpcji 0.7 monowarstwy molekularnej w temperaturze pokojowej, a) b) i c) łańcuchy molekularne, okrąg wskazuje pojedynczą molekulę obrazowaną jako charakterystyczne dwa maksima, d) model strukturalny różnych konfiguracji sąsiadujących ze sobą molekuł ukazanych w panelu c), kodowanie kolorów: szary – węgiel, biały – tlen z podłoża, czerwony – tlen z molekuly i tlen mostkowy z podłoża, jasnoszary – wodór, czarny – tytan; parametry skanowania: prąd tunelowy 2 pA, napięcie złącza tunelowego 2.0 V.

W nielicznych przypadkach molekuly umiejscowione są ponad sąsiadującymi rzędami atomów tlenu i poza oddziaływaniami elektrostatycznymi dochodzi również do formowania wiązań wodorowych pomiędzy atomami wodoru i bocznymi atomami tlenu grup bezwodnikowych sąsiadujących molekuł, podobnie jak w przypadku opisanym przez M. Mura [167]. Przykład takiej struktury zaznaczony jest na rysunku 5.1.1.1 kolorem fioletowym. Jako, że oddziaływania momentów kwadrupolowych sąsiadujących molekuł są relatywnie słabe utworzone struktury meandrujących łańcuszków molekularnych wykazują się termiczną niestabilnością. Zostanie to opisane w rozdziale 5.1.3.



Rysunek 5.1.1.2. Nanostruktury tworzone w temperaturze pokojowej, a) i b) pełna warstwa molekularna o symetrii $c(6 \times 2)$, c) i d) wyspy molekularne o symetrii $c(6 \times 2)$ utworzone wskutek adsorpcji 0.85 monowarstwy, czarne okręgi wskazują dodatkowe molekuly drugiej warstwy zaadsorbowane na defektach pierwszej warstwy molekularnej, e) model strukturalny pełnej warstwy molekularnej o symetrii $c(6 \times 2)$, kodowanie kolorów: ciemnoszary – węgiel, czerwony – tlen, biały – wodór, jasnoszary – tytan; parametry skanowania w obrazach STM: prąd tunelowy 2 pA, napięcie złącza tunelowego 2.0 V

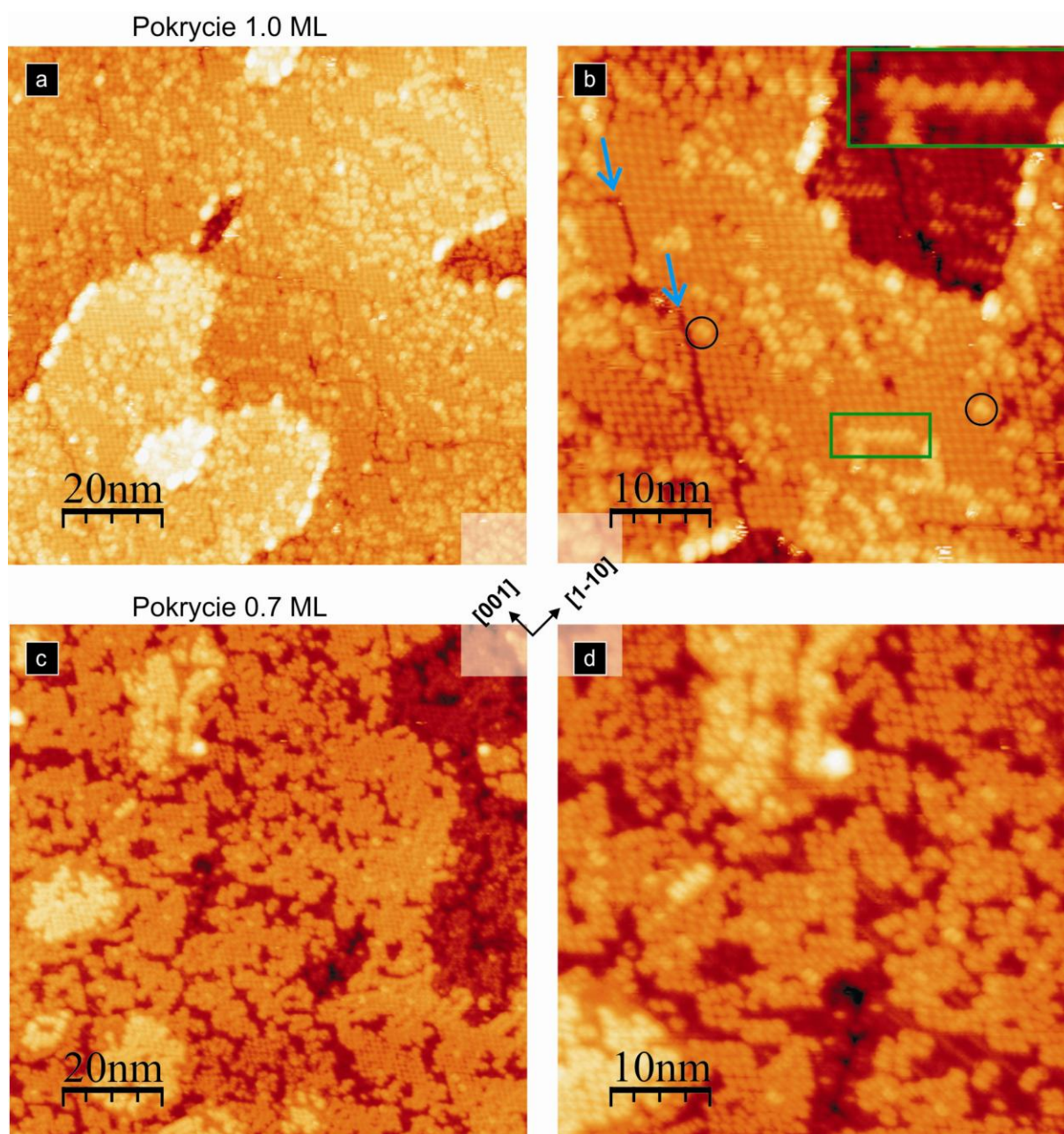
Zachowanie molekuł zmienia się zasadniczo wraz z dalszym wzrostem liczby napyłonych na powierzchnię molekuł. Molekuly tworzą dobrze uporządkowaną, gęsto upakowaną strukturę o charakterze cegiełki podobnie do obserwowanej wcześniej na powierzchniach Ag(110) [18] i KCl(001) [242]. Typowy przykład struktury cegiełki pokazuje rysunek 5.1.1.2, gdzie ukazana jest struktura zbudowana po napyleniu pełnej warstwy molekularnej (panele a i b) oraz około 0.85 monowarstwy (panele c i d). W obrazie STM molekuly w warstwie widziane są jako pojedyncze maksima bez detali struktury submolekularnej. Charakterystyczną cechą utworzonej struktury jest bardzo duża gęstość

upakowania molekuł, które adsorbują na sąsiadujących rzędach tlenowych, co prowadzi do niemalże stykania się molekuł narożami, gdzie formowane są wiązania wodorowe. W efekcie budowana jest współmierna z podłożem struktura o symetrii $c(6\times 2)$. Warstwa ta tworzona jest wskutek oddziaływań wodorowych sąsiadujących molekuł, podobnie jak w przypadku opisanym przez M. Mura i współpracowników [167]. Potwierdzenie tworzenia monowarstwy molekuł PTCDA o strukturze $c(6\times 2)$ przyniosły obliczenia teoretyczne wykonane w oparciu o teorię funkcjonału gęstości. Uzyskany model zoptymalizowanej struktury warstwy molekularnej przedstawiony jest na rysunku 5.1.1.2e. Całkowita energia adsorpcji wyznaczona na podstawie obliczeń wynosi 1.79 eV na molekułę i jest wyższa niż dla pojedynczej molekuły wskutek wiążących sąsiadów oddziaływań wodorowych.

Zwrócić należy uwagę na to, że w utworzonej warstwie przedstawionej na rysunku 5.1.1.2 dostrzec można wyraźnie oddzielone od siebie domeny rozciągające się na odległość rzędu kilkudziesięciu nanometrów. Inny rodzaj defektów struktury stanowią przesunięcia molekuł wzdłuż rzędów podłoża. Wyraźnie widać, że periodyczność warstwy w poprzek rzędów jest bardzo dobrze zachowana natomiast w kierunku wzdłuż rzędów podłoża (kierunek [001]) obserwuje się znaczną ilość przesunięć. W efekcie sąsiadujące molekuły oddalone są od siebie nie o standardową odległość równą sześciokrotności komórki sieci podłoża, ale np. o odległość odpowiadającą siedmiokrotnej długości stałej sieci. Jeszcze inny rodzaj defektów stanowią dodatkowe molekuły ułożone zazwyczaj w wakancjach bądź granicach domen pierwszej warstwy i wyraźnie wystające powyżej powierzchni warstwy. Molekuły te obrazowane są w charakterystyczny sposób. Obraz STM każdej molekuły składa się dwóch maksimów i molekuły te obrócone są w stosunku do molekuł pierwszej warstwy o 90° , tak że dłuższa oś jest prostopadła do rzędów podłoża i wskazuje kierunek [1-10]. Przykłady takich molekuł oznaczone są czarnymi okręgami na rysunku 5.1.1.2.

5.1.2 Wpływ temperatury podłoża na otrzymane nanostruktury

By przetestować termiczną stabilność wytworzonych nanostruktur molekularnych wykonane zostało wygrzewanie próbek po nanoszeniu molekuł. Na rysunku 5.1.2.1, panele a i b, przedstawiony jest obraz STM warstwy molekuł poddanej wygrzewaniu w temperaturze 100°C . Uzyskana struktura nie różni się od tej sprzed wygrzewania.

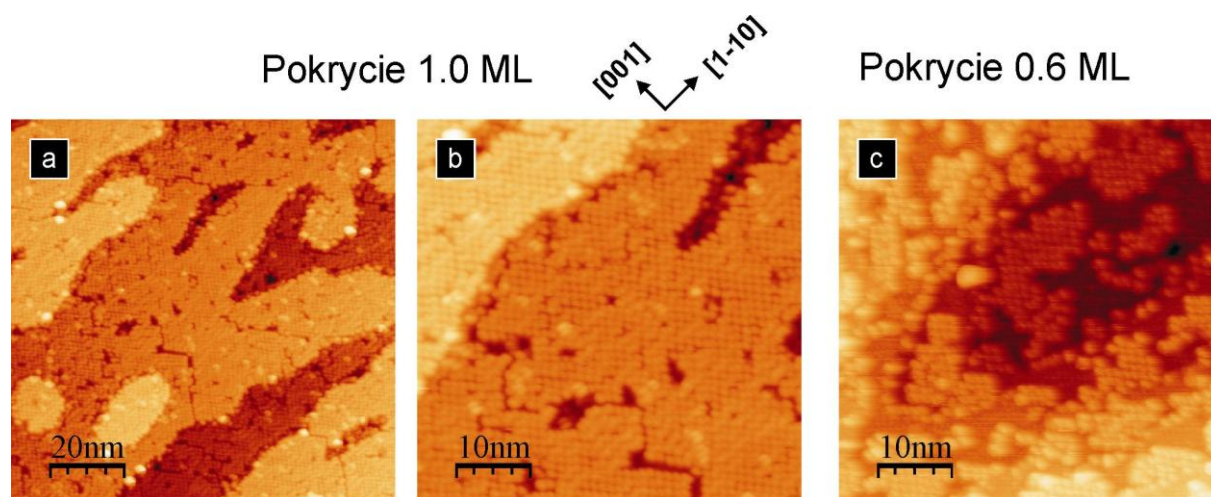


Rysunek 5.1.2.1. Struktury zbudowane z molekuł PTCDA wskutek termicznego wygrzewania w temperaturze 100 °C, a) i b) pełna warstwa molekularna, c) i d) wyspy molekularne uzyskane przy pokryciu na poziomie 0.7 monowarstwy, czarne okręgi wskazują dodatkowe molekuły z drugiej warstwy, zielony prostokąt ukazuje łańcuch molekuł z drugiej warstwy biegnący w kierunku $[-113]$, niebieskie strzałki uwidaczniają granice domen pierwszej warstwy molekularnej, parametry skanowania: prąd tunelowy 2 pA, napięcie złącza tunelowego 2.0 V

Nadal obserwuje się warstwę molekularną o symetrii $c(6 \times 2)$. Warto tutaj zwrócić uwagę na obecność dodatkowych molekuł w większości zlokalizowanych w defektach struktury warstwy. Są one zorientowane dłuższą osią molekuly w kierunku poprzecznym do rzędów podłoża. Jednakże z uwagi na nieznaczny nadmiar molekuł w stosunku do ilości odpowiadającej monowarstwie, dodatkowe molekuły obserwowane są również na

powierzchni monowarstwy, przykłady takich molekuł oznaczone są czarnymi okręgami. W nielicznych przypadkach te dodatkowe molekuly tworzą krótkie łańcuchy biegnące w kierunku $[-113]$. Na rysunku 5.1.2.1b łańcuch taki oznaczony jest zielonym prostokątem. Zupełnie inaczej zachowują się pod wpływem wygrzewania termicznego struktury molekularne uzyskane wskutek napyłania mniejszej ilości molekuł. Ukazane na rysunku 5.1.1.1 meandrujące łańcuchy molekularne uzyskane podczas napyłania około 0.7 monowarstwy molekuł ulegają pod wpływem wygrzewania w $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ przemianie w strukturę o symetrii $c(6\times 2)$ charakterystycznej dla pełnej warstwy molekularnej. Struktury molekularne uzyskane w efekcie wygrzewania łańcuchów molekularnych z rysunku 5.1.1.1 zaprezentowane są na rysunku 5.1.2.1, panele c i d. Przemiana ta wskazuje na metastabilny charakter wytworzonych w temperaturze pokojowej łańcuchów, które pod wpływem wygrzewania ulegają przeobrażeniu w wyspy molekularne o symetrii $c(6\times 2)$.

W kolejnym etapie eksperymentu wykonano nanoszenie molekuł PTCDA na powierzchnię próbki $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ utrzymywaną w temperaturze podwyższonej do $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. W efekcie niezależnie od pokrycia powierzchni zaobserwowano tworzenie struktury o symetrii $c(6\times 2)$. Przykład uzyskany dla pełnej warstwy molekularnej przedstawiony jest na rysunku 5.1.2.2, panele a i b. Podobnie dla mniejszej ilości molekuł uzyskuje się wyspy zbudowane z molekuł PTCDA tworzących strukturę o symetrii $c(6\times 2)$, co dla pokrycia około 0.6 monowarstwy obrazuje rysunek 5.1.2.2c.



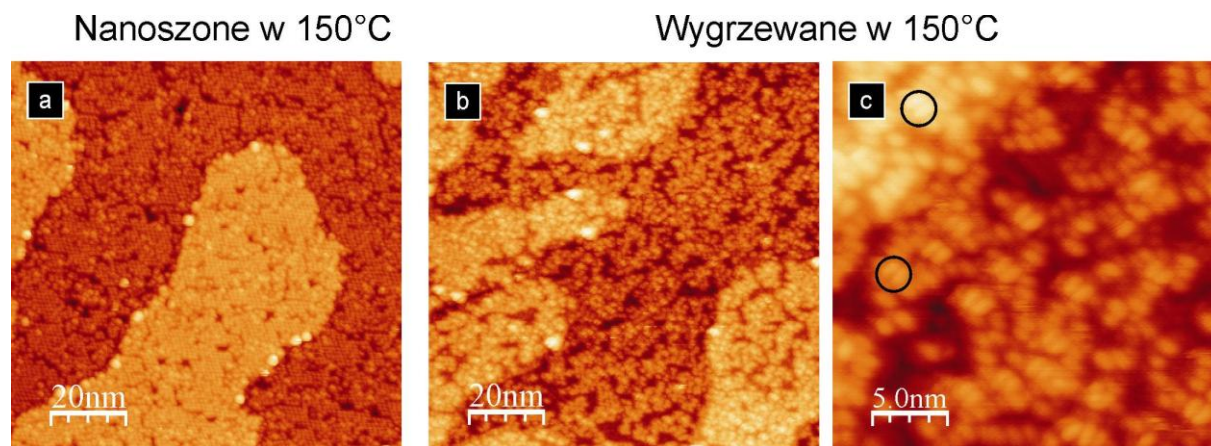
Rysunek 5.1.2.2. Struktury tworzone przez molekuly PTCDA wskutek adsorpcji na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ utrzymywanej w temperaturze $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, a) i b) pełna warstwa molekularna, c) wyspy molekularne charakteryzujące się symetrią $c(6\times 2)$, parametry skanowania: prąd tunelowy 2 pA , napięcie złącza tunelowego 2.0 V

Wyniki te sugerują, że najbardziej stabilną strukturą formowaną przez molekuly PTCDA na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ jest struktura o symetrii $c(6\times 2)$, która jest tworzona zarówno

w przypadku nanoszenia odpowiednio dużej ilości molekuł (powyżej 0.85 monowarstwy) w temperaturze pokojowej, jak i podczas nanoszenia dowolnej ilości molekuł w podwyższonej temperaturze. Jedynie podczas napyłania mniejszej ilości molekuł w temperaturze pokojowej formowane są meandrujące łańcuchy, które jednak wykazują metastabilny charakter i znikają wskutek późniejszego wygrzewania w temperaturze 100 °C.

5.1.3 Destrukcja nanostruktur

Okazuje się, że wytworzone struktury o symetrii $c(6\times 2)$ charakteryzują się niską odpornością termiczną. Nanoszenie molekuł na powierzchnię utrzymywaną w temperaturze 150 °C prowadzi wciąż do formowania struktur o symetrii $c(6\times 2)$, co obrazuje rysunek 5.1.3.1a. Tymczasem wygrzewanie próbki pokrytej molekułami w temperaturze 150 °C skutkuje zniszczeniem otrzymanych struktur. Obrazują to panele b i c na rysunku 5.1.3.1, gdzie wciąż widoczne są pojedyncze molekuly obrazowane jako charakterystyczne podwójne maksima (przykład takiej molekuly oznaczony jest czarnym okręgiem), jednak molekuly nie tworzą już żadnej uporządkowanej struktury. Trudno określić jakie procesy prowadzą do tak drastycznych zmian w obserwowanych nanostrukturach. Możliwe że dochodzi do reakcji chemicznych pomiędzy powierzchnią i zaadsorbowaną warstwą, jednak weryfikacja tej hipotezy wykracza poza ramy niniejszej pracy.



Rysunek 5.1.3.1. Struktury zbudowane z molekuł PTCDA, a) wskutek nanoszenia na powierzchnię utrzymywaną w temperaturze 150 °C, b) i c) w efekcie wygrzewania w temperaturze 150 °C, czarne okręgi wskazują obrazy pojedynczych molekuł, parametry skanowania: prąd tunelowy 2 pA, napięcie złącza tunelowego 2.0 V

5.2 PTCDA/TiO₂(011)-(2×1) – ograniczona samoorganizacja

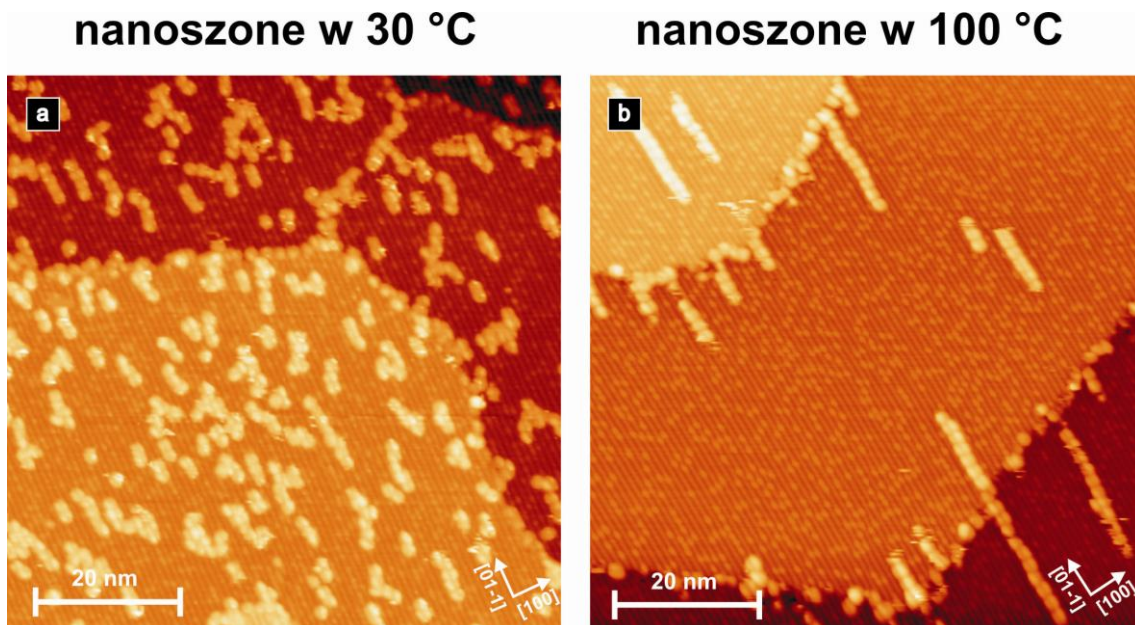
W przypadku molekuł PTCDA na powierzchni TiO₂(011)-(2×1) nie były prowadzone obliczenia teoretyczne adsorpcji. Nie ma również opublikowanych danych dotyczących adsorpcji innych bezwodników kwasów karboksylowych na tej powierzchni. Z tego względu nie ma możliwości odniesienia się do wyników innych eksperymentów bądź obliczeń pozwalających ocenić możliwości zachodzenia reakcji chemicznych pomiędzy molekułami PTCDA i powierzchnią TiO₂(011)-(2×1). Dlatego też rozważania dotyczące adsorpcji molekuł PTCDA na powierzchni TiO₂(011)-(2×1) prowadzone były bez zagłębiania się w szczegóły oddziaływania molekuł z powierzchnią. Szczególny nacisk położony został natomiast na dokładny opis tworzonych struktur supramolekularnych.

5.2.1 PTCDA/TiO₂(011)-(2×1) – jednowymiarowe łańcuchy molekularne

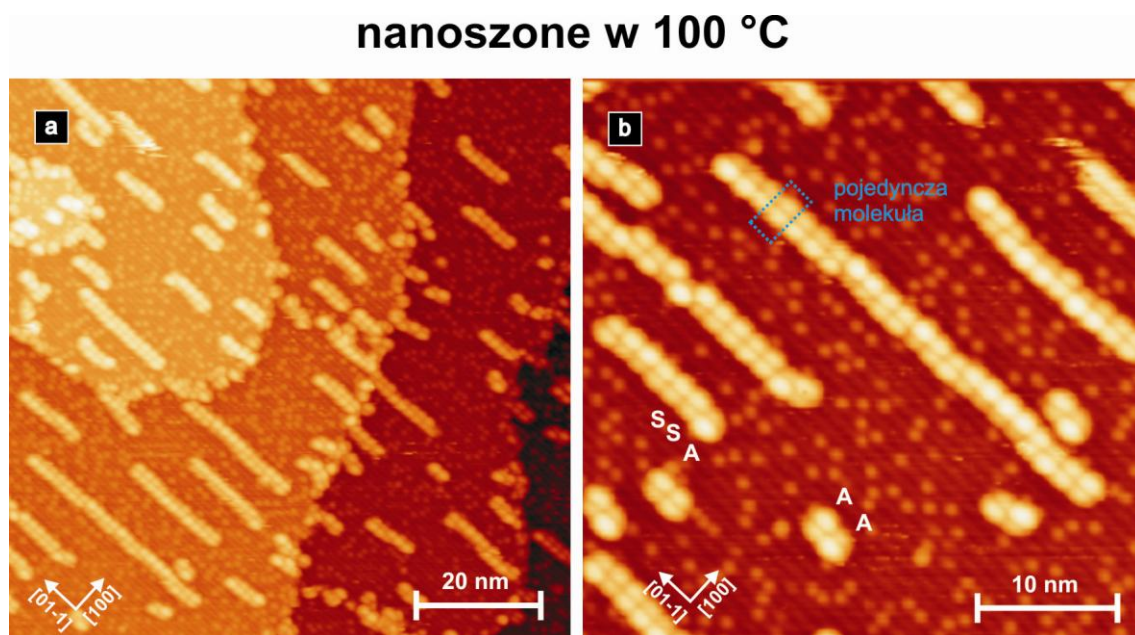
Prowadzone pomiary wykazały, że w temperaturze pokojowej molekuly charakteryzują się wysoką mobilnością. Powoduje to utrudnienia w prowadzeniu pomiarów mikroskopem STM, które można pokonać wykonując bądź obrazowanie w niskiej temperaturze, bądź też doprowadzając do odsunięcia igły mikroskopu od powierzchni poprzez zmniejszenie wartości prądu tunelowego i zwiększenie napięcia. W prezentowanych tutaj pomiarach submonowarstwowych pokryć podłoża zastosowana została ta druga metoda. Aby uniknąć przesuwania molekuł po powierzchni podczas skanowania, pomiary wykonywano przy prądzie tunelowym o natężeniu 1 pA oraz stosunkowo wysokim napięciu osiągającym wartość 3.8 V. Na rysunku 5.2.1.1a przedstawiony jest typowy obraz molekuł naniesionych na powierzchnię podłoża w temperaturze pokojowej. Molekuly tworzą agregaty wydłużone w kierunku [01-1], tj. wzdłuż rzędów podłoża. Obraz każdej molekuly składa się z dwóch charakterystycznych maksimów zazwyczaj znajdujących ponad sąsiadującymi rzędami atomów tlenu, ze środkiem molekuly zajmującym pozycję pomiędzy rzędami podłoża. Wskazuje to na jednorodną orientację molekuł na powierzchni.

Zupełnie inne rezultaty osiąga się po napyleniu molekuł na powierzchnię utrzymywaną w temperaturze około 100 °C. Typowy obraz uzyskanych struktur pokazuje rysunek 5.2.1.1b. Molekuly organizują się w łańcuchy molekularne rozciągające się wzdłuż kierunku [01-1]. Dokładniejszy wgląd w tworzone struktury dają rysunki 5.2.1.2a i 5.2.1.2b ukazujące łańcuchy molekularne na obrazach o mniejszych rozmiarach. Ponownie każda

molekuła obrazowana jest jako dwa maksima. Należy jednak zwrócić uwagę na to, że maksima te nie zawsze wyglądają jednakowo. W niektórych przypadkach oba maksima należące do obrazu jednej molekuly są symetryczne względem siebie, w innych są one wyraźnie asymetryczne.



Rysunek 5.2.1.1. a) Submonowarstwa molekul PTCDA naniesionych w temperaturze pokojowej. Molekuly tworzą agregaty nieco wydłużone w kierunku $[01-1]$, b) Submonowarstwa molekul PTCDA naniesionych w temperaturze 100 °C, w warunkach, w których preferowane jest tworzenie łańcuchów molekularnych; prąd tunelowy 1 pA, napięcie złącza tunelowego 3.8 V



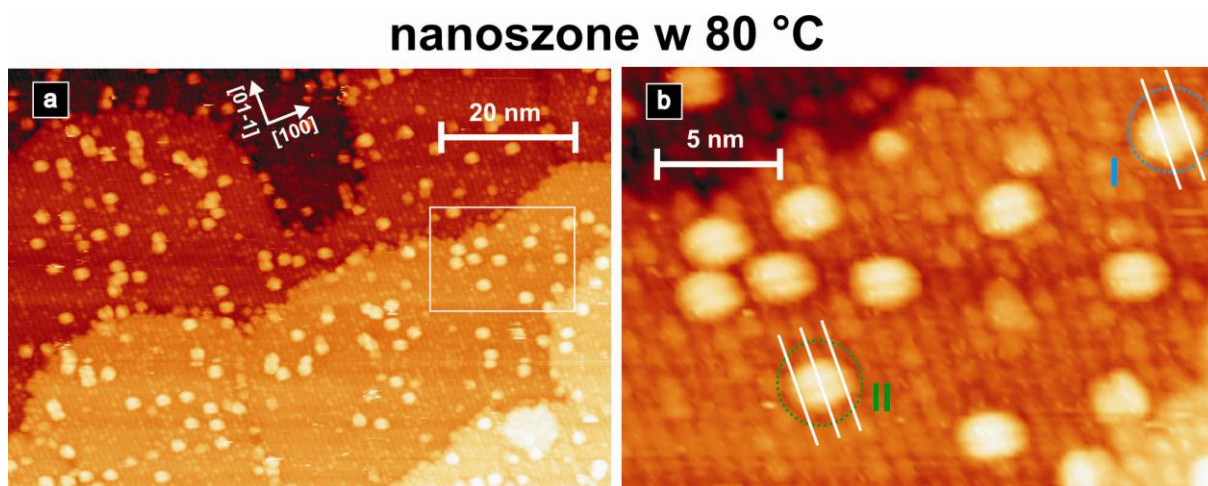
Rysunek 5.2.1.2. Łańcuchy molekul PTCDA naniesionych w temperaturze 100 °C na powierzchnię $\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$, obraz STM każdej molekuly składa się z dwóch maksimów zlokalizowanych ponad sąsiadującymi rzędami atomów tlenu. Wyróżnić można dwa rodzaje kontrastów: symetryczny (S) i asymetryczny (A); prąd tunelowy 1 pA, napięcie złącza tunelowego 3.8 V

Oba przypadki są oznaczone na rysunku 5.2.1.2b. Niezależnie jednak od tego czy uzyskany obraz jest symetryczny czy też nie, to opisane maksima ulokowane są ponad rzędami atomów tlenu, zaś środek molekuly znajduje się pomiędzy tymi rzędami. Z uwagi na słabą korelację pomiędzy kontrastami sąsiadujących molekuł, zmiany kontrastu wzdłuż łańcucha molekuł nie wykazują uporządkowanego charakteru i wyglądają na przypadkowe. Prowadzi to do zmodulowanego obrazu łańcucha molekuł, który wydaje się pofałdowany, pomimo tego że sąsiadujące molekuly ulokowane są dokładnie ponad tą samą parę rzędów atomów tlenu. W przypadku niektórych łańcuchów wyraźnie widoczne jest ich zakrzywienie. Spowodowane jest ono rzeczywistym przesunięciem sąsiadujących molekuł w kierunku poprzecznym do rzędów podłoża o odległość 0.92 nm odpowiadającą separacji rzędów podłoża. Pomiary odległości pomiędzy molekułami w obrębie łańcucha prowadzą do wniosku o jednorodnym rozłożeniu molekuł wzdłuż łańcucha ze średnią odległością pomiędzy molekułami na poziomie około (pomiar dla 30 par): 1.66 ± 0.06 nm. Wartość ta jest bardzo bliska potrojonej długości komórki elementarnej podłoża wynoszącej $3 \times 0.545 \text{ nm} = 1.635 \text{ nm}$. Sugeruje to, że otrzymana struktura może być współmierna z podłożem. Tym niemniej aktualnym pozostaje pytanie o pochodzenie modulacji kontrastu obrazu molekuł wzdłuż łańcuchów, która w przypadku niewspółmiernej struktury może mieć źródło w nieekwiwalentnych miejscach adsorpcji poszczególnych molekuł. Wracając do otrzymanych łańcuchów molekularnych stwierdzić możemy, że orientacja molekuł względem podłoża jest w nich identyczna, jak w przypadku molekuł nanoszonych w temperaturze pokojowej (rysunek 5.2.1.1a). Uwzględnienie charakterystycznego obrazu molekuly, który składa się z dwóch maksimów, pozwala określić orientację molekuł. Obraz taki jest bowiem dość typowy i wielokrotnie był obserwowany (np. na powierzchni Ag/Si(111) [241]). Obserwacje na powierzchni $\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$ prowadzą do wniosku, że dłuższa oś molekuly zorientowana jest wzdłuż kierunku rzędów podłoża. Wniosek taki jest również zgodny z najprostszymi rozważaniami dotyczącymi oddziaływania molekuly z powierzchnią uwzględniającymi jedynie elektrostatykę. Otóż powierzchnia TiO_2 ma dość silnie jonowy charakter z ujemnie naładowanymi rzędami tlenowymi i dodatnim ładunkiem zgromadzonym na atomach tytanu pomiędzy rzędami tlenowymi. Molekuła zaś posiada ładunek ujemny zgromadzony na końcowych grupach bezwodnikowych oraz ładunek dodatni na bokach. W efekcie, w myśl zaproponowanej geometrii z dłuższą osią molekuly biegnącą wzdłuż kierunku [01-1] i umiejscowioną pomiędzy sąsiadującymi rzędami tlenowymi, możliwe jest oddziaływanie atomów tlenu pochodzących z molekuly z atomami tytanu podłoża i równoczesne wiązanie wystających z powierzchni rzędów atomów tlenu z atomami wodoru pierścieni

aromatycznych. Są one jednak słabo spolaryzowane i takie oddziaływania nie powinny odgrywać kluczowej roli.

Dużo trudniej jest zrozumieć i wytłumaczyć powód tworzenia łańcuchów molekuł składających się, w myśl przeprowadzonego powyżej rozumowania, z molekuł sąsiadujących ze sobą grupami bezwodnikowymi. Gdyby dla uproszczenia zaniedbać oddziaływanie z podłożem i uwzględnić jedynie oddziaływania trwałych momentów kwadrupolowych molekuł, to należałoby w obserwowanej geometrii oczekiwać silnego odpychania. Struktura łańcuchów nie może być zatem efektem jedynie takich oddziaływań. Formowanie podobnych kwazi-jednowymiarowych łańcuchów molekuł PTCDA sąsiadujących grupami bezwodnikowymi pokazali również Mendez i współpracownicy na powierzchni Au(111) [243], przy czym struktura łańcuchów powstawała wskutek umieszczania pomiędzy molekułami atomów żelaza pełniących rolę mediatorów oddziaływań. Rozważając mechanizm powstawania łańcuchów na powierzchni $\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$ warto przypomnieć, że poza najczęściej obserwowaną i najbardziej naturalną dla molekuł PTCDA strukturą jodełki, w przypadku silniejszego oddziaływania molekuła-podłoże obserwowano również formowanie struktury cegiełki, na przykład na powierzchniach Ag(110) [18] i KCl(001) [242], która to struktura jest znacznie bliższa łańcuchom molekularnym przypominając łańcuchy ułożone obok siebie. Ponadto oddziaływania międzymolekularne zawierają nie tylko człon pochodzący od trwałych momentów elektrycznych molekuł prowadzący do struktury jodełki, ale również oddziaływania van der Waalsa indukowanych momentów. Rozenbaum i współpracownicy pokazali [244], że dla układu niepolarnych molekuł i ogólnych oddziaływań zawierających człony pochodzące od trwałych momentów kwadrupolowych i momentów indukowanych możliwe jest tworzenie szeregu różnych konfiguracji, przy czym najbardziej korzystna geometria zależy od szczegółów oddziaływań międzymolekularnych oraz wzajemnej odległości molekuł. Przykładowo możliwe jest, że dla molekuł PTCDA, w przypadku ich małej separacji, preferowane jest tworzenie struktury jodełkowej. Natomiast przy nieco większej odległości pomiędzy molekułami i obecności wiązań z podłożem, oddziaływania prowadzą do geometrii równoległej. Ogólnie struktura łańcuchów molekularnych jest z pewnością efektem finezyjnego współzawodnictwa oddziaływań między molekułami oraz wiązania molekuł z podłożem, co prowadzi również do opisanego modulowanego wyglądu łańcuchów.

Dalsze eksperymenty, w których napyłanie molekuł wykonywane było w zakresie innych temperatur podłoża pokazały, że tworzenie łańcuchów zachodzi jedynie w wąskim zakresie temperatur.

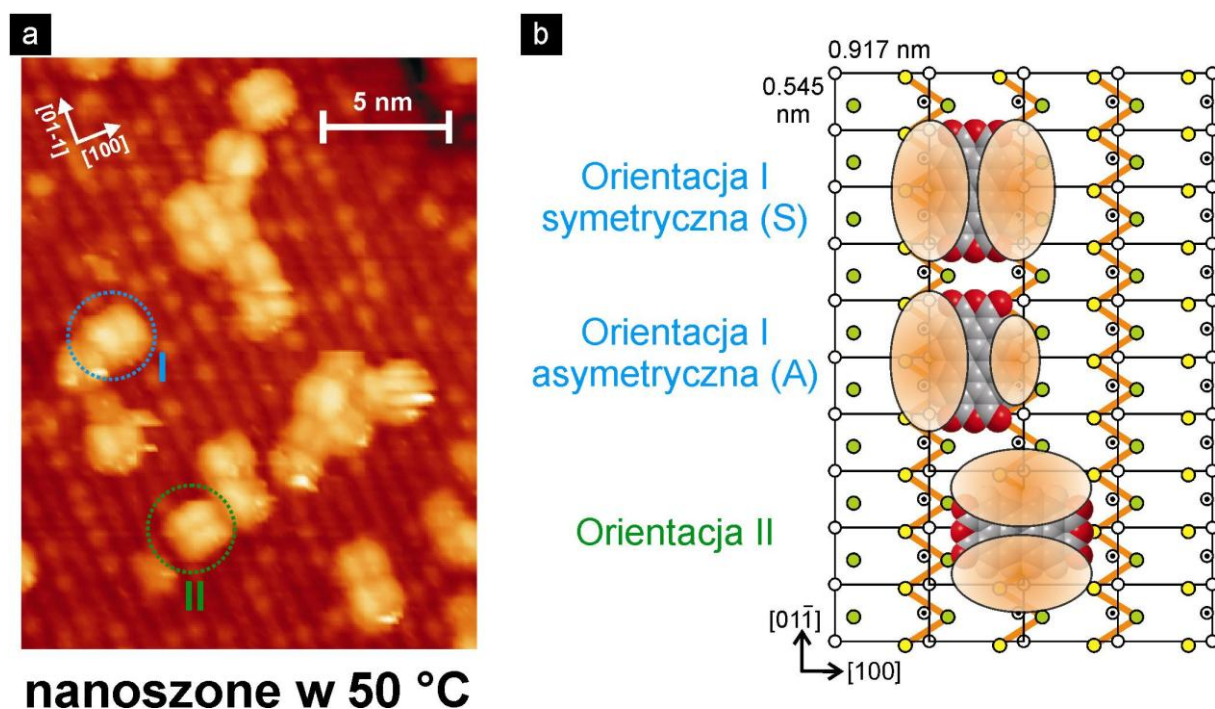


Rysunek 5.2.1.3. Submonowarstwa molekuł PTCDA naniesionych w temperaturze 80 °C, molekuły adsorbują pojedynczo w większości w konfiguracji II z dłuższą osią molekuły prostopadłą do rzędów podłoża, część molekuł obserwowana jest w konfiguracji I z dłuższą osią molekuły równoległą do rzędów podłoża, prąd tunelowy 1 pA, napięcie złącza tunelowego 3.8 V

Na rysunku 5.2.1.3 przedstawiony jest obraz submonowarstwy molekuł PTCDA napyłonych w temperaturze 80 °C, poniżej temperatury prowadzącej do tworzenia łańcuchów molekularnych. Efekty tego eksperymentu pokazują znaczne różnice zarówno w stosunku do struktur tworzonych w temperaturze pokojowej, jak i w 100 °C. Po pierwsze molekuły adsorbują pojedynczo i nie tworzą żadnych agregatów, po drugie zaś, co jest szczególnie dobrze widoczne na zbliżeniu ukazanym w panelu b, molekuły przyjmują zupełnie inną konfigurację - z dłuższą osią prostopadłą do kierunku rzędów podłoża (oznaczona jako konfiguracja II, rysunek 5.2.1.3b). Co więcej, środek molekuły również umieszczony jest w innym miejscu, ponad rzędem atomów tlenu (tylko bardzo nieliczne molekuły przyjmują konfigurację z dłuższą osią równoległą do rzędów taką, jak przy nanoszeniu w 100 °C i w temperaturze pokojowej, konfiguracja I, rysunek 5.2.1.3b). Nanoszenie molekuł na podłoże utrzymywane w pośredniej temperaturze, tj. około 50 °C (rysunek 5.2.1.4a) pokazuje tworzenie krótkich agregatów rozciągających się wzdłuż rzędów z molekułami zaadsorbowanymi w konfiguracji I (podobnie jak w temperaturze pokojowej). Widoczne są jednak pojedyncze molekuły w konfiguracji II z dłuższą osią w poprzek rzędów podłoża, podobnie jak przy nanoszeniu w temperaturze 80 °C.

Powyższe obserwacje wskazują na bardzo skomplikowany mechanizm oddziaływań molekuł w opisanym układzie. Formowanie łańcuchów molekuł jest nie tylko efektem aktywacji dyfuzji molekuł, ale również zmiany konfiguracji adsorpcji molekuł. Wyniki zaprezentowane na rysunku 5.2.1.3 pokazują, że wraz ze wzrostem temperatury podłoża do 80 °C podczas napyłania molekuł zwiększa się ilość molekuł zaadsorbowanych

w konfiguracji II z dłuższą osią prostopadłą do rzędów podłoża. Tym niemniej w temperaturze 80 °C łańcuchy molekularne nie są tworzone. Może być to spowodowane tym, że w temperaturze 80 °C preferowana jest konfiguracja II, w której: (1) dyfuzja molekuł nie zachodzi lub zachodzi bardzo powoli lub (2) konfiguracja ta uniemożliwia zachodzenie procesu nukleacji. Dalszy wzrost temperatury podczas nanoszenia molekuł do wartości 100 °C może prowadzić zarówno do zwiększenia dyfuzji molekuł, jak i umożliwiać spotykającym się dwóm molekułom reorientację do konfiguracji I i tworzenie łańcucha. Tworzenie stabilnych par molekuł jest najprawdopodobniej pierwszym krokiem w formowaniu dłuższych łańcuchów molekularnych. Opisane tu procesy prowadzą do tworzenia dłuższych i bardziej regularnych łańcuchów niż w przypadku nanoszenia w temperaturze od pokojowej do 50 °C. W reżimie niższych temperatur, w którym pojedyncze molekuly preferują konfigurację I, mobilność molekuł nie jest wystarczająca do utworzenia długich łańcuchów.



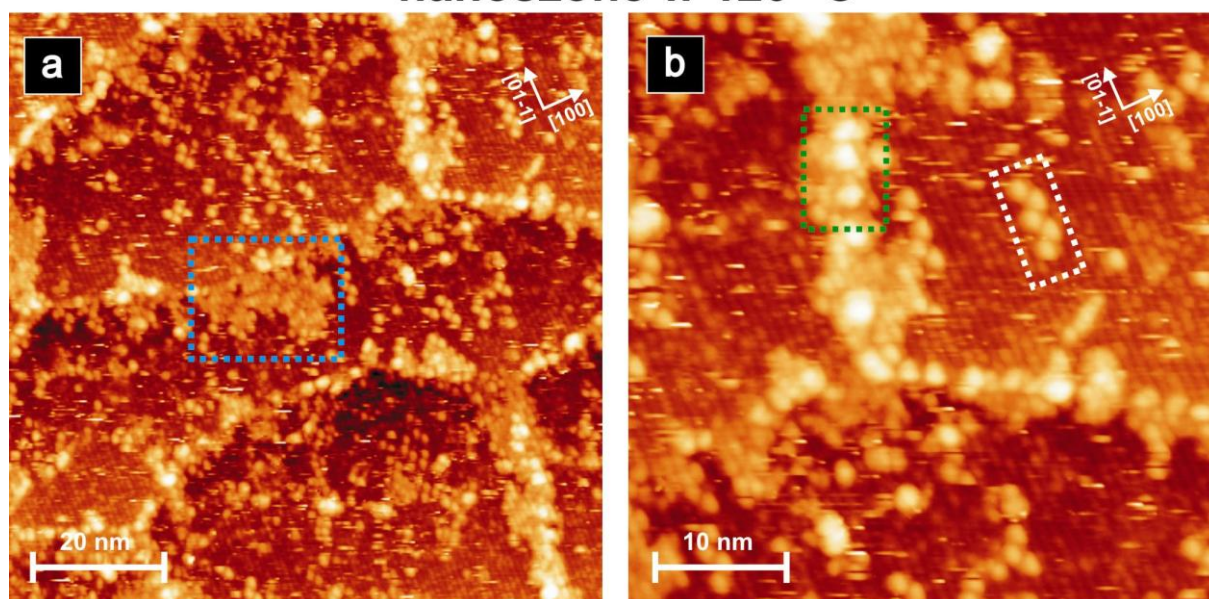
nanoszone w 50 °C

Rysunek 5.2.1.4. a) Obraz STM molekuł PTCDA naniesionych na powierzchnię $\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$ w temperaturze 50 °C, większość molekuł obserwowanych jest w aglomeratach w konfiguracji I z dłuższą osią molekuly równoległą do rzędów podłoża, część molekuł adsorbuje w konfiguracji II z dłuższą osią molekuly prostopadłą do rzędów podłoża, b) strukturalny model geometrii adsorpcji molekuly PTCDA połączony ze schematem obrazu STM, kodowanie kolorów: szary – węgiel, biały, żółty, zielony – tlen z podłoża, czerwony – tlen z molekuly; parametry pomiaru: prąd tunelowy 1 pA, napięcie złącza tunelowego 3.8 V

Dalszy wzrost temperatury podłoża podczas nanoszenia molekuł powyżej 100 °C prowadzi do powstawania dwuwymiarowych, a nawet trójwymiarowych nieuporządkowanych klastrow. Tym samym formowanie łańcuchów możliwe jest tylko

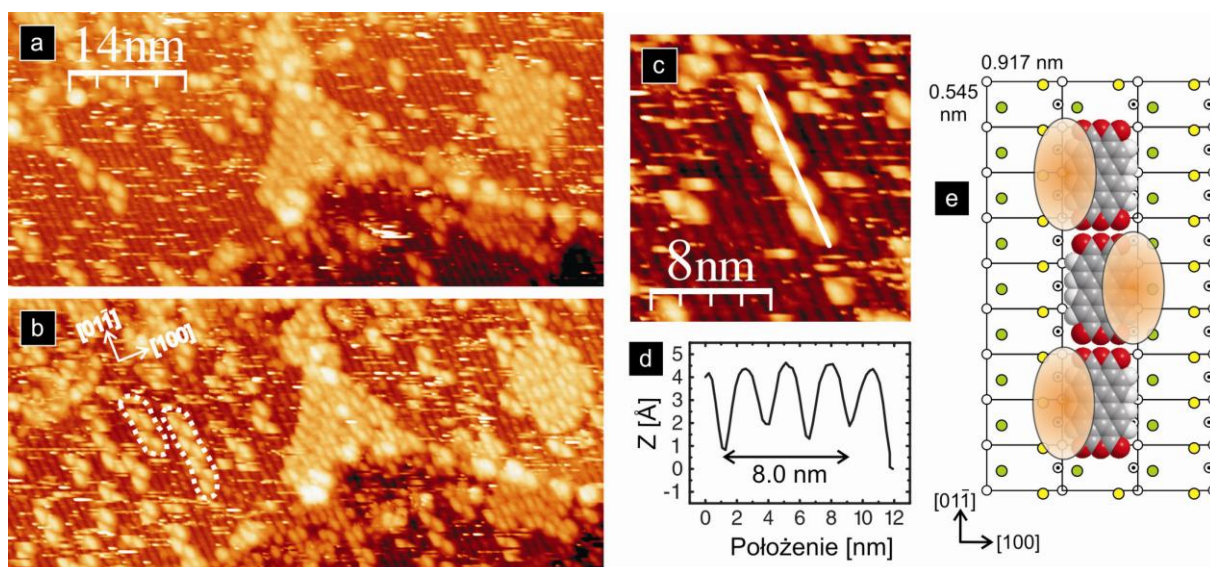
w wąskim oknie temperaturowym. Typowy obraz struktur otrzymanych przy nanoszeniu molekuł w temperaturze 120 °C pokazuje rysunek 5.2.1.5.

nanoszone w 120 °C



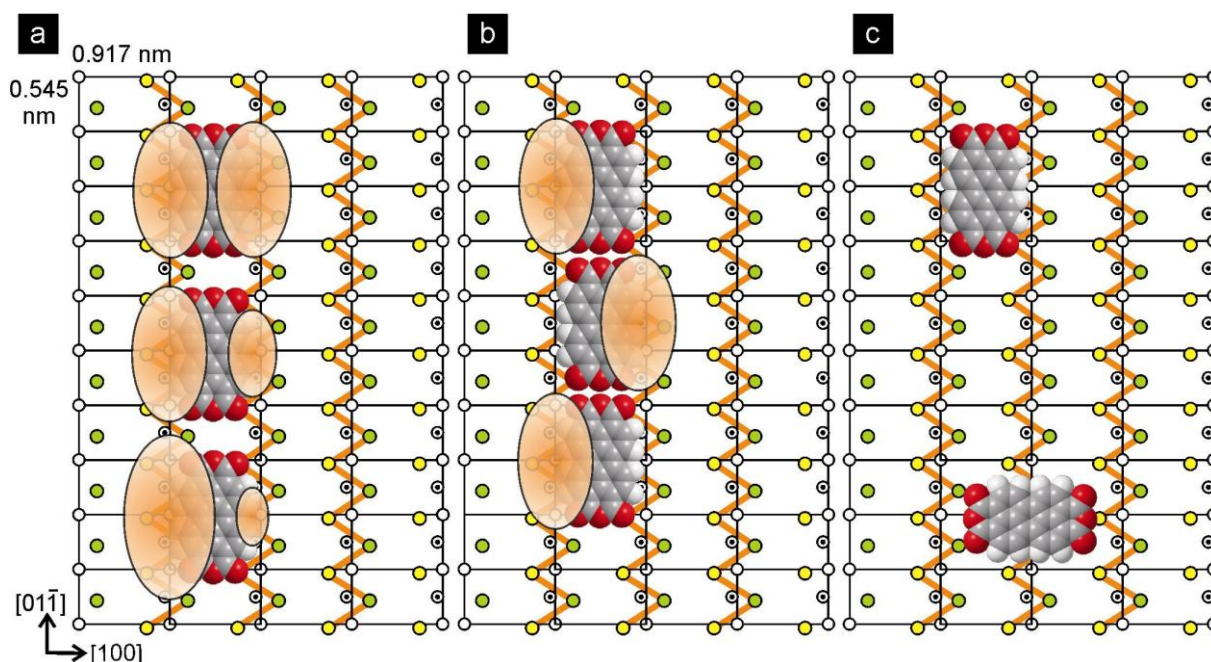
Rysunek 5.2.1.5. Molekuły PTCDA naniesione na powierzchnię $\text{TiO}_2(011)-(2\times 1)$ w temperaturze 120 °C, widoczne dwuwymiarowe wyspy (niebieski prostokąt) oraz krótkie łańcuchy molekularne (biały prostokąt), a także trójwymiarowe agregaty (zielony prostokąt); prąd tunelowy 1pA, napięcie złącza tunelowego 3.8 V

Wzrost liczby napylnych molekuł prowadzi do niestabilności układu względem skanowania w temperaturze pokojowej. Na rysunku 5.2.1.6 pokazany jest przykład ewolucji struktury w efekcie oddziaływania z ostrzem mikroskopu. Na powierzchni próbki, na którą molekuły zostały napyłone w temperaturze około 120 °C widać dwuwymiarowe płaskie wyspy molekularne oraz pojedyncze molekuły rezydujące na powierzchni tarasów. Panele a i b pokazują następujące po sobie skany STM, na których wyraźnie widać formowanie łańcuchów molekularnych. Obraz molekuly tym razem przyjmuje zupełnie asymetryczną formę i każda molekula widziana jest jako pojedyncze maksimum, przy czym sąsiadujące molekuły obrazowane są jako maksima umieszczone po przeciwnych stronach osi molekuly. Bliższe spojrzenie na zbudowany, poprzez manipulację molekuł, łańcuch pokazane jest na rysunku 5.2.1.6c. Przekrój wykonany wzdłuż łańcucha pokazuje, że odległość sąsiadujących molekuł wynosi około 1.3 nm i jest znacząco inna niż dla łańcuchów uformowanych wskutek samoorganizacji w temperaturze 100 °C, dla których najbliżsi sąsiedzi są odsunięci o około 1.7 nm. Otrzymana średnia odległość wynosząca 1.3 nm jest bardzo bliska długości stałej sieci podłoża pomnożonej przez czynnik 2.5 ($2.5 \times 0.545 \text{ nm} \cong 1.36 \text{ nm}$).



Rysunek 5.2.1.6. Przykład zmian struktur molekularnych wywołanych skanowaniem mikroskopem STM. Panele a) i b) przedstawiają ten sam obszar przed i po wykonaniu 4 skanów STM, na biało zaznaczono łańcuchy molekularne uformowane wskutek oddziaływania z igłą mikroskopu STM; panele c) i d) przedstawiają łańcuch molekularny w powiększeniu wraz z przekrojem wzdłuż rzędów podłoża; panel e) ukazuje model strukturalny łańcucha, kodowanie kolorów: szary – węgiel, biały, żółty, zielony – tlen z podłoża, czerwony – tlen z molekuly, jasnoszary - wodór; parametry skanowania: prąd tunelowy 1 pA, napięcie złącza tunelowego 3.8 V

Nie oznacza to jednak, że sąsiadujące molekuly usytuowane są w różnych, nieekwiwalentnych pozycjach. Uwzględniając symetrię podłoża (symetria odbiciowa z poślizgiem) dojść można do wniosku, że translacja o połowę długość komórki elementarnej wzdłuż rzędów podłoża prowadzi do pozycji, która jest odbiciem lustrzanym wyjściowego centrum adsorpcji. W związku z tym, w przypadku symetrycznej molekuly zaadsorbowanej ponad osią odbicia, opisane pozycje adsorpcji są ekwiwalentne, przy czym maksima odpowiadające sąsiadującym molekułom ułożone są po przeciwnych stronach osi odbicia. Sugeruje to, że obraz molekuly składający się z symetrycznych bądź asymetrycznych dwóch maksimów lub w sytuacji skrajnie asymetrycznej ukazujący zanik jednego z maksimów jest raczej efektem oddziaływania molekuly z podłożem niż wpływu powierzchniowych defektów struktury, takich jak wakancje tlenowe, bądź grupy hydroksylowe. W rezultacie zmiany wyglądu molekuly związane są z adsorpcją w różnych, nieekwiwalentnych miejscach. Możliwa jest również inna sytuacja, w której defekty struktury powierzchni odgrywają znaczącą rolę. Biorąc pod uwagę możliwości restrukturyzacji powierzchni przez adsorbujące molekuly, jak to było obserwowane w przypadku warstwy molekuly PTCDA na powierzchni Cu(110) [147], bądź też pojedynczych molekuly Violet Lander na powierzchni Cu(110) [226], rozważyć należy również możliwość bardziej złożonych procesów, w których istotną rolę odgrywają oddziaływania molekuly PTCDA z defektami powierzchni.



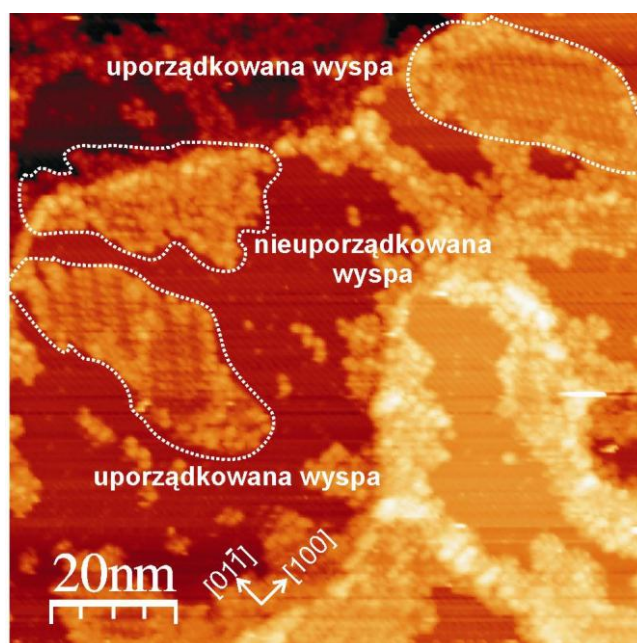
Rysunek 5.2.1.7. Modele nanostruktur zbudowanych z molekuł PTCDA, a) łańcuchy uzyskiwane poprzez samoorganizację podczas nanoszenia w temperaturze 100 °C, b) łańcuchy uzyskiwane wskutek oddziaływania z igłą mikroskopu oraz podczas nanoszenia w temperaturze 120 °C, c) geometrie adsorpcji pojedynczych molekuł; w panelach a i b dodatkowo pokazany jest schemat obrazu STM molekuł, kodowanie kolorów: szary – węgiel, biały, żółty, zielony – tlen z podłoża, czerwony – tlen z molekuły, jasnoszary - wodór

W takim wypadku mogłoby dochodzić do przemieszczania defektów wspólnie z molekułami bądź też formowania struktur zbudowanych z defektów związanych ze strukturami molekularnymi. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów rozstrzygnięcie tego zagadnienia nie jest jednak możliwe. Dla pełności opisu, na rysunku 5.2.1.7 przedstawione są modele obrazowanych łańcuchów molekuł PTCDA oraz geometrie I i II adsorpcji pojedynczych molekuł.

5.2.2 Większe pokrycia PTCDA/TiO₂(011)-(2×1) – ograniczenia samoorganizacji

Jak pokazano w poprzednim paragrafie, depozycja większej ilości molekuł prowadzi do zakłócenia procesu skanowania wykonywanego w temperaturze pokojowej. W związku z tym pomiary dotyczące formowania dwuwymiarowych struktur molekularnych prowadzone były w temperaturze obniżonej do około –170 °C. Na rysunku 5.2.2.1 pokazany jest obraz powierzchni po napyleniu około 0.5 monowarstwy molekuł PTCDA w temperaturze 100 °C. Widać, że krawędzie tarasów pokryte są trójwymiarowymi agregatami molekuł. Natomiast na

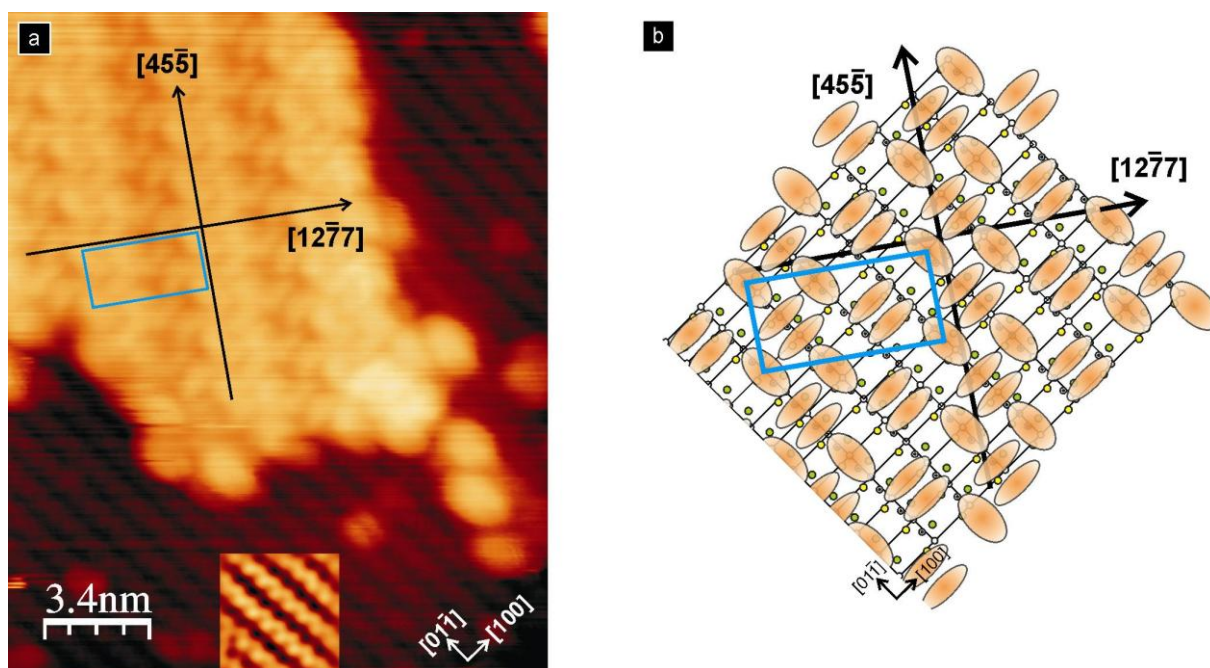
powierzchni tarasów wyróżnić można dwa rodzaje płaskich wysp molekularnych. Pierwszy rodzaj obejmuje uporządkowane struktury występujące w dwóch symetrycznych wersjach. Drugi rodzaj, to również płaskie wyspy, jednak nie wykazują one uporządkowania. Pomimo identycznych warunków jak w przypadku formowania łańcuchów molekularnych (poza ilością molekuł), tym razem nie obserwuje się łańcuchów. Jest to związane z oddziaływaniami międzymolekularnymi prowadzącymi w przypadku większej liczby molekuł do formowania wysp dwuwymiarowych oraz trójwymiarowych agregatów na krawędziach.



Rysunek 5.2.2.1. Dwuwymiarowe struktury zbudowane z molekuł PTCDA naniesionych na powierzchnię $\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$ w temperaturze 100°C , prąd tunelowy 2 pA, napięcie złącza tunelowego 2.0 V

Struktura uporządkowanej wyspy molekularnej dobrze widoczna jest na rysunku 5.2.2.2 ukazującym ją w powiększeniu, na którym widać charakterystyczną modulację obrazu występującą w postaci pasków. Wstawka w rysunku, z kontrastem dobranym do powierzchni podłoża, pokazuje, że na obrazie STM widoczne są nie tylko rzędy rekonstrukcji, ale również modulacja wzdłuż rzędów ujawniająca się jako charakterystyczny zygzak. Pozwala to precyzyjnie skorygować zniekształcenia obrazu STM wynikające z dryfu termicznego skanera i niedokładności jego kalibracji. W ten sposób możliwe stało się ustalenie parametrów, takich jak charakterystyczne kierunki krystalograficzne obserwowanego obrazu wyspy. Przykładowo, jasne paski biegną w kierunku $[45-5]$ podłoża. Precyzyjna korekta odległości na zarejestrowanym skanie pozwala na pomiar okresu modulacji obserwowanego obrazu wyspy, który w kierunku rzędów podłoża jest jedenastokrotnością podstawowej długości komórki

sieci ($11 \times 0.545 \text{ nm} \cong 6.0 \text{ nm}$). Wszystkie charakterystyczne elementy obrazu wyspy oddalone są od siebie o wielokrotności połowy długości komórki elementarnej ($0.5 \times 0.545 \text{ nm} \cong 0.27 \text{ nm}$) w kierunku $[01-1]$ oraz wielokrotności całkowitej długości komórki elementarnej (0.917 nm) w kierunku prostopadłym do rzędów, tj. $[100]$. Pozwala to zbudować model dwuwymiarowej wyspy, która jest współmierną strukturą o stosunkowo dużej komórce elementarnej. Zaznaczona na rysunku 5.2.2.2 kolorem niebieskim komórka elementarna odnosi się tylko do struktury warstwy molekuł bez uwzględnienia podłoża.



Rysunek 5.2.2.2. a) Dwuwymiarowa wyspa zbudowana z molekuł PTCDA naniesionych w temperaturze 100°C . Fragment obrazu ukazuje dobrze widoczny zygzak odpowiadający rzędom tlenowym podłoża; b) schemat kontrastu STM molekuł, część molekuł obserwowana jest jako pojedyncze maksima, część jako podwójne maksima; parametry skanowania: prąd tunelowy 2 pA , napięcie złącza tunelowego 2.0 V

Opisana komórka elementarna rozpięta jest wektorami $(45-5)$ i $(12-77)$, zaś strukturę opisać można następującym wyrażeniem macierzowym:

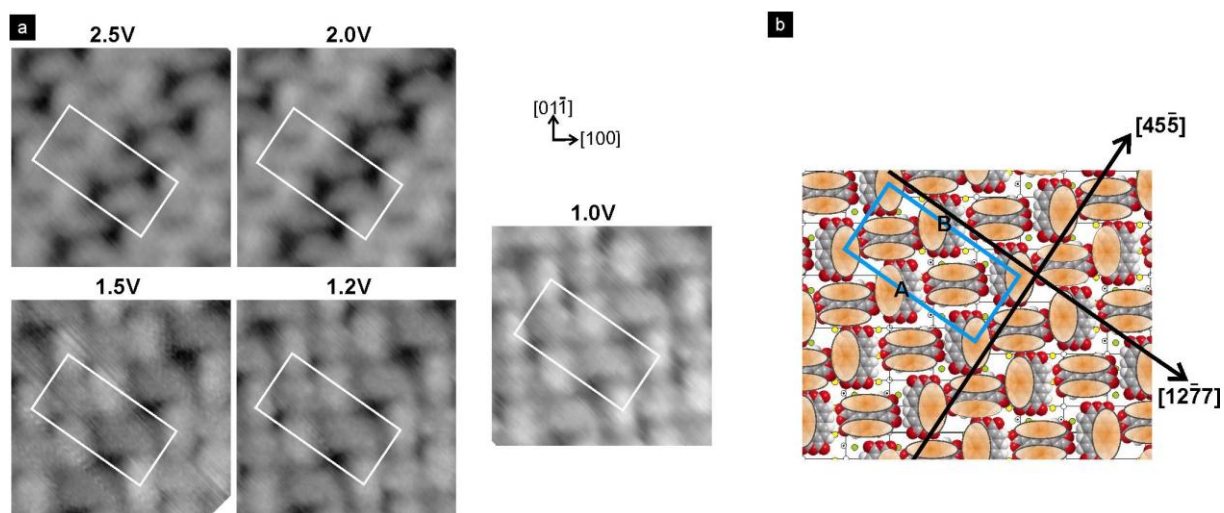
$$\begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 & 4 \\ -7 & 12 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vec{a}_{[011]} \\ \vec{b}_{[100]} \end{pmatrix},$$

gdzie wektory $\vec{a}_{[011]}$ i $\vec{b}_{[100]}$ odnoszą się do wektorów sieci niezrekonstruowanej powierzchni $\text{TiO}_2(011)$.

Dodatkowych informacji na temat rozmieszczenia molekuł wewnątrz komórki elementarnej dostarczają obrazy STM uzyskane przy różnych wartościach napięcia polaryzującego złącze tunelowe. Okazuje się bowiem, że zmiany napięcia prowadzą do znaczących różnic w wyglądzie warstwy molekuł.

Jak pokazuje rysunek 5.2.2.3 zasadnicza zmiana kontrastu następuje przy napięciach rzędu 1.5 V i niższych. W tych warunkach obserwowany kontrast STM ulega znacznemu uproszczeniu - wszystkie molekuly widoczne są jako jednakowe prostokątne obiekty, co pozwala sądzić, iż odzwierciedlają rzeczywiste położenie geometryczne molekuł.

Rysunek 5.2.2.3b zawiera połączenie obrazu ukazanego jako charakterystyczne maksima, uzyskanego przy napięciu 2.5 V, z położeniem molekuł wyodrębnionym ze skanów uzyskanych przy obniżonym napięciu. Warto zwrócić w tym miejscu uwagę na przesunięcie obrazu molekuły widzianej jako pojedyncze maksimum w stosunku do jej rzeczywistego położenia, podobnego jak w przypadku łańcuchów molekularnych.



Rysunek 5.2.2.3. Struktura obrazu STM dwuwymiarowej wyspy molekuł PTCDA; a) sekwencja obrazów STM wyspy molekularnej zarejestrowanych z różnymi napięciami złącza tunelowego; b) model strukturalny wyspy molekularnej z zaznaczonym kontrastem STM molekuł PTCDA; molekuly oznaczone jako A i B obrazowane są jako pojedyncze maksima, choć zajmują różne, nieekwiwalentne miejsca adsorpcji; wartość prądu tunelowego w obrazach STM 2 pA

Na rysunku 5.2.2.3b widać, że molekuly w wyspie ułożone są w formie zniekształconej jodełki, z długimi osiami molekuł ustawionymi równolegle bądź też prawie równolegle do kierunków $[01\bar{1}]$ oraz $[100]$ w poszczególnych przypadkach.

Oddziaływanie z podłożem prowadzi do asymetrii obrazu STM niektórych molekuł. W rezultacie pojawia się dodatkowa paskowana modulacja na obrazie wyspy uzyskiwanym przy napięciu wyższym niż 1.5 V. Formowanie struktury o charakterze jodełki nie dziwi, gdyż – jak wyjaśniłem we wstępie – jest to struktura najbardziej zbliżona do struktury warstwy w kryształach molekularnych i wielokrotnie była obserwowana na innych powierzchniach.

Powyższa dyskusja analizy periodycznej struktury dwuwymiarowych wysp molekularnych pozwala na dokładne określenie położenia poszczególnych molekuł

w warstwie i powiązania z obserwacjami poczynionymi dla mniejszych pokryć. W obu przypadkach zwraca uwagę występowanie zarówno symetrycznych, jak i asymetrycznych obrazów molekuly, przy czym w wyspach i łańcuchach utworzonych wskutek manipulacji modulacja kontrastu ma charakter periodyczny, natomiast w łańcuchach formowanych w procesach samoorganizacji modulacja nie ma charakteru uporządkowanego. Różny sposób obrazowania molekuł PTCDA może mieć swoje źródło w innym charakterze oddziaływań tych molekuł z powierzchnią z powodu nieekwiwalentnych pozycji adsorpcji bądź też występowania defektów struktury powierzchni. Jednakże periodyczny charakter omówionej modulacji w wyspach sugeruje raczej wpływ centrów adsorpcji i wyklucza wpływ przypadkowo rozmieszczonych defektów powierzchni. Biorąc pod uwagę możliwości rekonstruowania podłoża w efekcie oddziaływania z molekułami (jak np. w przypadku PTCDA na Cu i Violet Lander na Cu) nie można odrzucić hipotezy istotnego wpływu defektów powierzchniowych, które w wyniku sprzężenia z adsorbującymi molekułami mogą migrować i tworzyć zorganizowane struktury powiązane ze strukturami molekularnymi. Hipoteza taka mogłaby również wyjaśnić mocno ograniczony rozmiar uporządkowanych wysp molekuł PTCDA. W przypadku pojawienia się czynników uniemożliwiających swobodne formowanie współistniejących ze strukturą molekularną uporządkowanych struktur defektów powierzchni, dalszy wzrost wyspy molekuł PTCDA mógłby przebiegać w sposób nieuporządkowany, jak w istocie obserwuje się w eksperymencie. Poczynione obserwacje formowania klastrów trójwymiarowych na krawędziach tarasów, a także mocno ograniczonego wzrostu uporządkowanych wysp czynią badany układ warstwy molekularnej (w przeciwieństwie do łańcuchów) raczej nieprzydatny w potencjalnych zastosowaniach optoelektronicznych.

Podsumowując warto dodać, że żadnych z wytworzonych struktur nie można uzyskać poprzez wygrzewanie próbki po naniesieniu molekuł, co podobnie jak w przypadku molekuł Violet Lander (rozdział 7) może sugerować zmiany zachodzące na powierzchni próbki w momencie napyłania molekuł w temperaturze pokojowej, gdy próbka wystawiona jest na działanie niekorzystnych czynników podwyższonego ciśnienia gazów resztkowych. Równocześnie utrzymywanie próbki w podwyższonej temperaturze, uniemożliwiające adsorpcję np. pary wodnej, może prowadzić do zachowania jej oryginalnych właściwości i umożliwić tworzenie obserwowanych nanostruktur molekularnych.

5.3 Wnioski

Przeprowadzone eksperymenty wykazały możliwości tworzenia uporządkowanych nanostruktur molekularnych na powierzchniach ditlenku tytanu. Zaobserwowano tworzenie meandrujących łańcuchów molekularnych na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ wykazujących metastabilny charakter. Łańcuchy te pod wpływem wygrzewania termicznego w temperaturze 100°C ulegają reorganizacji tworząc dobrze zorganizowaną strukturę o charakterze cegiełki. Formowanie stabilnej warstwy gęsto upakowanych molekuł o symetrii $c(6 \times 2)$ tworzących strukturę cegiełki zostało również zaobserwowane podczas nanoszenia większych (powyżej około 0.85 ML) ilości molekuł w temperaturze pokojowej. Identyczne struktury uzyskuje się również wygrzewając próbkę po naniesieniu molekuł oraz prowadząc nanoszenie na powierzchnię podkładu utrzymywanego w podwyższonej temperaturze do $100^\circ\text{C} - 150^\circ\text{C}$. Prowadzone z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości obliczenia wykazały występowanie silnego oddziaływania dyspersyjnego pomiędzy molekułami bezwodnika oraz powierzchnią podłoża. Wyjaśniony został mechanizm powstawania warstwy, która składa się z płasko zaadsorbowanych molekuł połączonych wiązaniami wodorowymi pomiędzy sąsiadującymi molekułami. Pokazano, że wygrzewanie struktur w temperaturze 150°C prowadzi do ich zniszczenia.

Na powierzchni $\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$ zaobserwowano formowanie kwazi-jednowymiarowych łańcuchów molekularnych zbudowanych z molekuł ustawionych wzdłuż rzędów podłoża, które zachodzi jedynie w bardzo wąskim zakresie temperatur podłoża podczas nanoszenia molekuł na próbkę utrzymywaną w temperaturze około 100°C . Obserwowane dla innych temperatur podłoża różne geometrie adsorpcji dowodzą, że formowanie nanostruktur zachodzi wskutek niezwykle finezyjnego współzawodnictwa pomiędzy oddziaływaniem molekuł z podłożem, a wiązaniami międzymolekularnymi. Podczas nanoszenia molekuł na powierzchnię utrzymywaną w temperaturze do około 50°C dochodzi do formowania agregatów molekularnych rozciągających się wzdłuż kierunku rzędów rekonstrukcji podłoża. Gdy molekuły nanoszone są na powierzchnię utrzymywaną w temperaturze około 80°C obserwuje się adsorpcję pojedynczych molekuł zorientowanych w poprzek rzędów rekonstrukcji. Z obserwacji poczynionych dla większych ilości molekuł wynika, że mogą być tworzone uporządkowane struktury (wyspy) jedynie o bardzo ograniczonych rozmiarach. Prowadzone eksperymenty z wygrzewaniem próbek po naniesieniu molekuł wykazały, że nie zachodzi żadna reorganizacja wytworzonych struktur.

Rozdział 6

CuPc/TiO₂(011)-(2×1): Kontrolowana reorientacja struktury

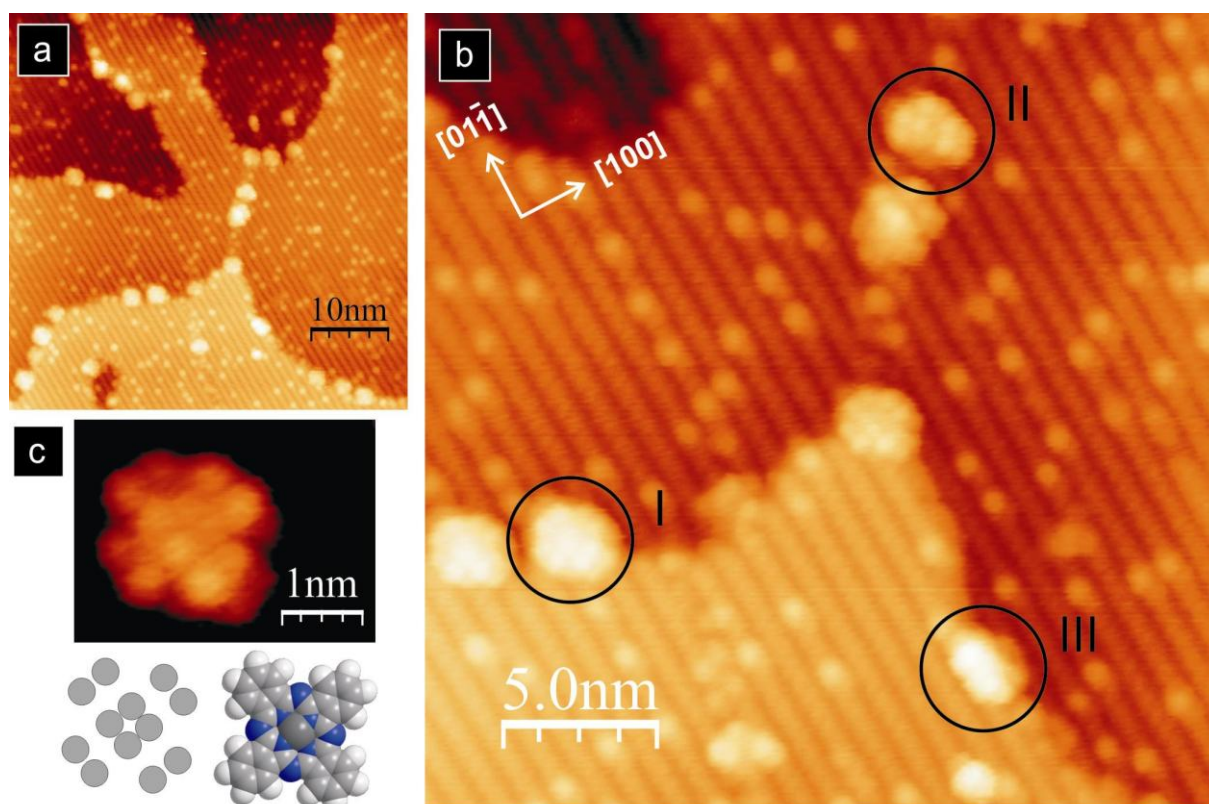
W rozdziale niniejszym przedstawione zostaną wyniki badań molekuł CuPc na powierzchni TiO₂(011)-(2×1). Eksperymenty prowadzone były z wykorzystaniem mikroskopu STM w warunkach niskiej temperatury (około –170 °C). Wybór molekuł CuPc podyktowany był z jednej strony ich uniwersalnością objawiającą się w bardzo szerokim spektrum zastosowań, z drugiej zaś modelowym charakterem tej płaskiej molekuly zawierającej pierścienie izoindolowe. Co więcej, zarówno molekuly ftalocyjanin jak i kryształy ditlenku tytanu znajdują zastosowanie w produkcji ogniw słonecznych. Jednak dotychczas nie udało się wytworzyć zorganizowanych warstw lub innych uporządkowanych struktur molekularnych zbudowanych z ftalocyjanin na powierzchniach tlenków. Przeprowadzone przeze mnie eksperymenty pokazały, że zachowanie molekuł na powierzchni TiO₂(011)-(2×1) znacząco różni się od dotychczas obserwowanego na innych powierzchniach ditlenku tytanu i daje możliwości tworzenia uporządkowanej warstwy molekularnej. Udało się również zaobserwować wzrost zorganizowanych struktur drugiej warstwy molekularnej, a także po raz pierwszy zaobserwować możliwości kompletnej reorientacji geometrycznej molekuł w uporządkowanej strukturze pod wpływem wygrzewania termicznego. Uzupełnieniem pomiarów było wykonanie badań na powierzchni TiO₂(110)-(1×1), które jednak zgodnie z oczekiwaniami, nie potwierdziło możliwości budowy nanostruktur. Udało się jedynie zaobserwować, że tworzona warstwa molekularna, choć płaska, jest nieuporządkowana.

6.1 Pojedyncze molekuly – złamanie czterokrotnej symetrii

Typowy obraz STM bardzo małej ilości molekuł CuPc (około 0.025 monowarstwy) przedstawia rysunek 6.1.1, panele a i b. W początkowej fazie wzrostu molekuly nanoszone na powierzchnię podłoża utrzymywaną w temperaturze pokojowej są na tyle mobilne, że dyfundują w kierunku stopni podłoża, gdzie ulegają unieruchomieniu. W efekcie molekuly obserwowane są na krawędzi stopni (pozycje I i III). Część molekuł znaleźć można również na powierzchni tarasów, gdzie związane zostają na defektach struktury podłoża, przede wszystkim na granicach domen (pozycja II). Zdecydowana większość molekuł znajduje się na krawędziach tarasów biegnących w poprzek rzędów podłoża (pozycja I), a tylko bardzo niewielka część okupuje pozycje na krawędziach rozciągających się w kierunku [01-1]. Świadczy to o tym, że albo (1) dyfuzja molekuł na powierzchni ma charakter silnie anizotropowy z zasadniczą dominacją w kierunku rzędów podłoża, albo (2) krawędzie biegnące w różnych kierunkach istotnie różnią się właściwościami i odgrywają różną rolę jako centra nukleacji. Jak wykazały pomiary z większą ilością molekuł (przedstawione w dalszej części rozdziału), dyfuzja molekuł wykazuje silnie anizotropowy charakter i molekuly mogą dość swobodnie dyfundować wzdłuż rzędów podłoża, podczas gdy ruch w kierunku prostopadłym jest utrudniony. Najprawdopodobniej to jest właśnie przyczyną dominacji adsorpcji na krawędziach biegnących w poprzek rzędów podłoża. Jedyne molekuly które znaleźć można na krawędziach tarasów biegnących wzdłuż kierunku [01-1] (pozycja III) ulokowane są na brzegach tarasów tworzących figury wklęsłe. Można to wytłumaczyć następująco: molekuly dyfundują po powierzchni wzdłuż rzędów podłoża i w momencie, gdy napotykają na krawędź biegnącą wzdłuż kierunku [01-1] zostają unieruchomione zsuwając się częściowo w kierunku dolnego tarasu. Sytuacja taka możliwa jest jedynie, gdy fragment krawędzi górnego tarasu charakteryzuje się wklęsłą krzywizną. W konfiguracji III płaszczyzna molekuly jest przechylona i w obrazie STM widoczne są tylko dwa pierścienie izoindolowe. Podobny efekt obserwowany był wcześniej przez Wanga na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ „cross-linked” [215].

Molekuly unieruchomione na krawędziach tarasów znaleźć można zarówno na powierzchni dolnego tarasu jak i na powierzchni górnego (rzadziej), przy czym centralna część molekuly (atom Cu) umiejscowiona jest ponad jasnymi rzędami podłoża odpowiadającymi podwójnemu, wystającemu z powierzchni rzędowi atomów tlenu. Dokładna geometria adsorpcji (m. in. kąt obrotu wokół własnej osi) zależy od kierunku krawędzi

podłoża. Molekuły zaadsorbowane na krawędziach wykazują się dużą stabilnością i nawet zwiększenie prądu o trzy rzędy wielkości nie prowadziło do żadnych procesów manipulacji molekułami. Submolekularna mapa molekuly składa się z dwunastu maksimów (rysunek 6.1.1c) z czterema widocznymi grupami izoindolowymi. Obraz ten jest zgodny z konturem orbitalu LUMO molekuly wskazując na słabe oddziaływanie z podłożem prowadzące do jedynie drobnych modyfikacji struktury elektronowej molekuly. Na tej podstawie można sądzić, że molekuly wiążą się z podłożem na drodze fizysorpcji bądź też ewentualnie formowane są bardzo słabe wiązania chemiczne. Przemawia za tym również fakt, że podgrzanie próbki do temperatury około 300 °C powoduje całkowitą desorpcję molekuł.



Rysunek 6.1.1. Obraz STM molekuł CuPc przy bardzo niskim pokryciu około 0.05 monowarstwy, a) molekuly dekorujące krawędzie tarasów, b) obraz STM uzyskany z submolekularną rozdzielczością pokazujący trzy typowe geometrie adsorpcji: (I) na powierzchni dolnego tarasu przy krawędzi, (II) na granicy domenowej, (III) ukośnie na krawędzi tarasu, c) submolekularny obraz STM molekuly CuPc ukazujący typowy obraz składający się z 12 maksimów, parametry skanowania: prąd tunelowy 2 pA, napięcie złącza 2.0 V

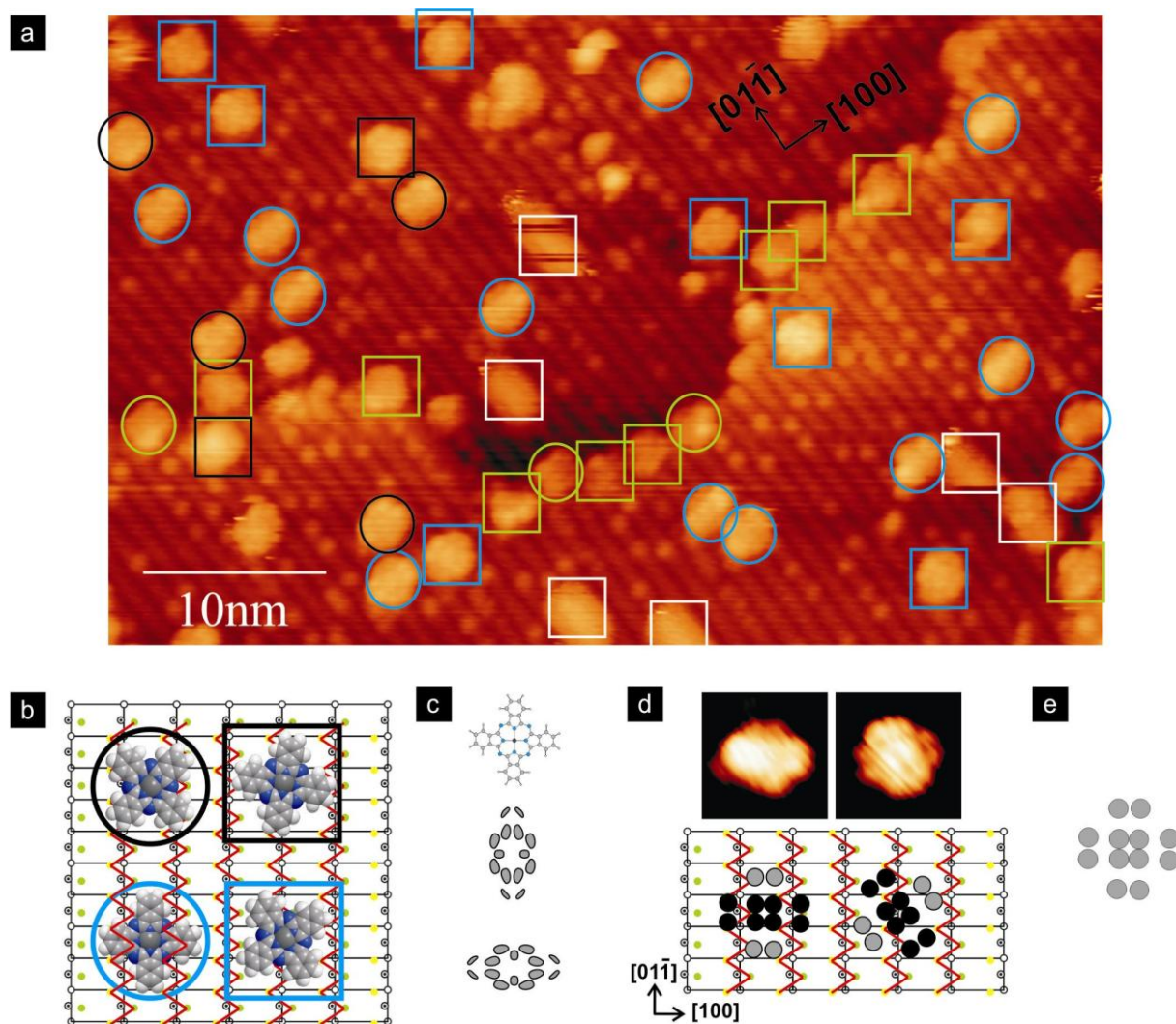
Wzrost liczby naparowanych molekuł prowadzi do pojawienia się znacznej ich liczby na powierzchni tarasów. Tym niemniej część molekuł wciąż obserwowana jest na krawędziach. Z uwagi na wysoką mobilność molekuł na powierzchni tarasów, dla dokładnego zbadania ich geometrii adsorpcji, konieczne okazuje się prowadzenie pomiarów z bardzo niską wartością prądu tunelowego. Na rysunku 6.1.2a przedstawiony jest obraz STM molekuł

CuPc zaadsorbowanych na powierzchni tarasu. Koniecznie trzeba w tym miejscu podkreślić, że zazwyczaj osiągnięcie wysokiej rozdzielczości na molekułach okupujących tarasy jest niezwykle trudne ze względu na mobilność tych molekuł. Na przedstawionym rysunku wyróżnić można kilka geometrii adsorpcji molekuł. By opis uczynić bardziej przejrzystym najpierw podzielimy wszystkie molekuły na dwie grupy. Molekuły oznaczone na rysunku 6.1.2 kwadratami ulokowane są swoją centralną częścią (atom Cu) ponad rzędami atomów tlenu (jasne rzędy na skanach). Około 55% molekuł należy do tej grupy. Drugą kategorię, oznaczoną okręgami, stanowią te molekuły, które są umieszczone na powierzchni w taki sposób, że centralny atom Cu zlokalizowany jest pomiędzy rzędami tlenowymi. Molekuły z tej grupy stanowią około 45% ogółu.

Mając na uwadze dalsze różnice w konfiguracji molekuł możemy poddać je bardziej szczegółowej analizie nie zapominając oczywiście o podziale na „okręgi” i „prostokąty”. Na zielono zaznaczono molekuły umiejscowione na krawędziach tarasów. Oznacza to, że molekuły te były na tyle mobilne, by dotrzeć do krawędzi, gdzie zostały uwięzione. Większość z nich ulokowana jest centralną częścią ponad rzędami tlenowymi (kwadraty). Potwierdzeniem mobilności molekuł zaadsorbowanych ponad rzędami tlenowymi jest rejestracja ich samoistnego przesuwania po powierzchni objawiająca się rozmytymi, rozciągniętymi obrazami. Przykłady takich mobilnych molekuł oznaczone są białymi kwadratami na rysunku 6.1.2.

Pozostałe molekuły umiejscowione na powierzchni tarasów mogą zostać jeszcze posegregowane ze względu na rotację wokół własnej osi. Wyróżnić możemy molekuły oznaczone kolorami: niebieskim i czarnym. Dla przejrzystości dokładna pozycja i kąt rotacji molekuł należących do tych grup ukazana jest na rysunku 6.1.2. Najciekawszą grupę stanowią molekuły oznaczone kolorem niebieskim. Bliższe spojrzenie na typowe obrazy STM ukazuje złamanie symetrii molekuły. Istotnie, typowy obraz STM molekuły CuPc charakteryzującej się 4-krotną osią symetrii ma symetrię obniżoną do 2-krotnej. Objawia się to wyraźnie jaśniejszym kontrastem dwóch leżących naprzeciw siebie grup bocznych w porównaniu z pozostałymi dwiema. Generalnie, obserwowane obrazy STM dobrze odpowiadają konturom orbitalu LUMO swobodnej molekuły. Składa się on z dwóch zdegenerowanych orbitali o 2-krotnej osi symetrii. Redukcja symetrii obrazu STM odpowiada zniesieniu degeneracji tych dwóch orbitali wskutek oddziaływania z podłożem. Zmiany w symetrii obrazów STM molekuły uwidocznione są na rysunku 6.1.2d, gdzie kontrast został dostosowany do płaszczyzny molekuły. Dla jasności 2-krotna symetria obrazów STM molekuły jest schematycznie przedstawiona na rysunku 6.1.2d. Podobny efekt redukcji symetrii obrazu

molekuły CuPc obserwowany był również wcześniej na powierzchni Cu(111) przez Karacubana [203].

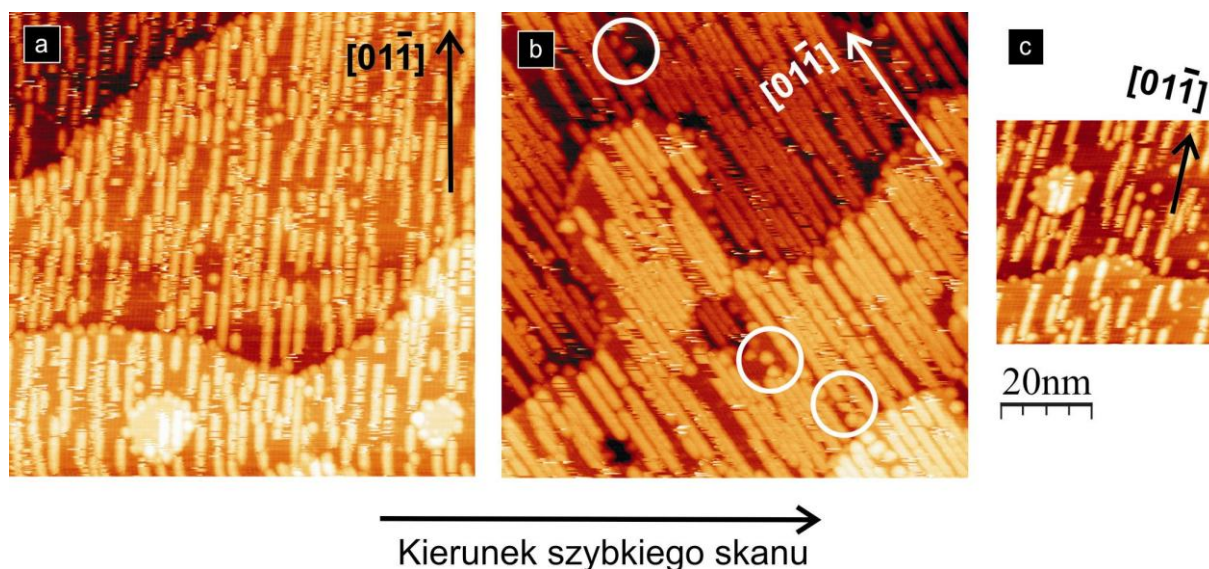


Rysunek 6.1.2. Molekuły CuPc na powierzchni $\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$ przy pokryciu około 0.15 monowarstwy, a) obraz STM uzyskany z rozdzielczością submolekularną, kwadraty i okręgi wyróżniają molekuły zaadsorbowane w różnych konfiguracjach (patrz tekst), b) schematyczna reprezentacja geometrii adsorpcji na tarasach, c) schemat molekuly CuPc wraz z dwoma orbitalami tworzącymi orbital LUMO, obrazy STM molekuł charakteryzujące się obniżoną dwukrotną osią symetrii, e) schematyczna ilustracja obrazu STM molekuly, kodowanie kolorów: szary – węgiel, biały, żółty, zielony – tlen z podłoża, jasnoszary – wodór, niebieski – azot, ciemnoszary - miedź; parametry skanowania: prąd tunelowy 2 pA, napięcie złącza tunelowego 2.0V

Z analizy oddziaływania molekuł z podłożem wynika, że prawdopodobnie zasadniczą rolę odgrywa wiązanie pierścieni izoindolowych z podłożem, podobnie jak w przypadku molekuł CuPc na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ „cross-linked” [215]. We wszystkich analizowanych przypadkach część z ośmiu atomów azotu przypadających na jedną molekułę znajduje się w pobliżu 5-krotnie skoordynowanych atomów tytanu podłoża zwiększając prawdopodobieństwo oddziaływań pomiędzy nimi. Jest natomiast mało prawdopodobne, by

istotną rolę odgrywały wiązania wodorowe pomiędzy atomami wodoru pochodzącymi z molekuly oraz atomami tlenu z podłoża. Wszystkie atomy wodoru pochodzą bowiem z pierścieni aromatycznych i są jedynie w bardzo małym stopniu spolaryzowane, co ogranicza możliwości tworzenia wiązań wodorowych.

Mobilność molekuł zaadsorbowanych ponad rzędami tlenowymi (pozycje adsorpcji oznaczone kwadratami) dobrze prezentuje rysunek 6.1.3 ilustrujący efekt przesuwania większości molekuł po powierzchni podłoża podczas skanowania.



Rysunek 6.1.3. Obraz STM molekuł CuPc przy pośrednim pokryciu około 0.3 monowarstwy. Molekuły charakteryzują się znaczną mobilnością, co prowadzi do przesuwania ich wzdłuż rzędów podłoża podczas skanowania mikroskopem STM. Wywołuje to fałszywe wrażenie występowania łańcuchów molekularnych. Część molekuł zaadsorbowanych w stabilnych konfiguracjach nie ulega przemieszczeniu (zaznaczone białymi okręgami); parametry skanowania: prąd tunelowy 2 pA, napięcie złącza tunelowego 3.0 V

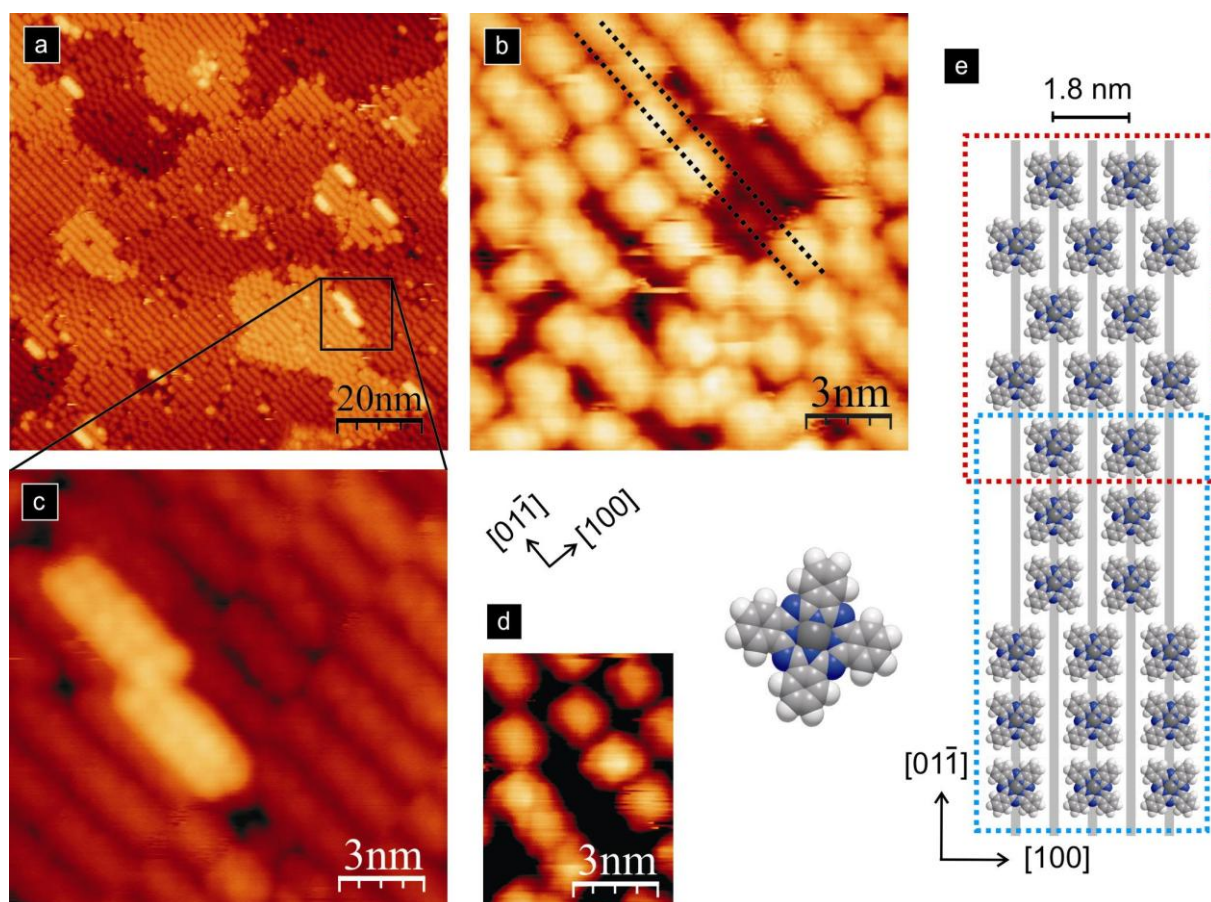
Jak widać, kierunek ruchu molekuł jest całkowicie zdeterminowany przez anizotropię podłoża i niezależnie od kierunku skanowania, molekuły poruszają się wzdłuż rzędów rekonstrukcji, tj. równoległe do kierunku [01-1]. Obrazują to panele a, b i c rysunku 6.1.3 pokazujące skany wykonywane dla różnych kierunków skanowania. Ponadto molekuły pozostają mobilne tak długo, aż w ruchu nie przeszkodzi im obecność sąsiadów, tj. dopiero stworzenie niemal pełnej warstwy pozwala unieruchomić molekuły. Sugeruje to, że oddziaływania międzymolekularne odgrywają decydującą rolę w stabilizacji molekuł.

6.2 Pełna warstwa molekularna

W poprzednim rozdziale ukazana została wysoka mobilność molekuł przy pośrednich powłokach powierzchni podłoża. W chwili, gdy na powierzchni próbki znajdzie się odpowiednio dużo molekuł, oddziaływania międzymolekularne prowadzą do stabilizacji i formowania kwazi-uporządkowanej warstwy. Sytuacja ta jest odmienna, niż w przypadku innych powierzchni TiO_2 , na których nie obserwowano dotychczas tworzenia uporządkowanych struktur. Z pewnością znaczącą rolę w możliwości uformowania warstwy molekularnej odgrywa mobilność pojedynczych molekuł, chociaż jest ona silnie anizotropowa. Na rysunku 6.2.1 przedstawiony jest obraz pełnej warstwy molekularnej. Panele b i c pokazują zbliżenie struktury warstwy z charakterystycznym obrazem molekuly CuPc zawierającym grupy boczne. Zbliżenia te pozwalają precyzyjnie określić położenie molekuł. Molekuły są umiejscowione na powierzchni w taki sposób, że grupy boczne wskazują kierunek obrócony o kąt 45° w stosunku do rzędów podłoża. Dzięki obecności zdefektowanych rejonów struktury warstwy w postaci wakancji, możliwe jest określenie położenia molekuł w odniesieniu do rzędów podłoża. Na rysunku 6.2.1b można zobaczyć, że molekuły w warstwie przyjmują pozycję z centralnym atomem Cu ponad rzędami atomów tlenu podłoża, które na obrazie STM widoczne są w postaci jasnych rzędów. Położenie to odpowiada geometrii o wysokiej mobilności pojedynczych molekuł, co zostało przedstawione w poprzednim rozdziale (położenia klasyfikowane kwadratami). Sąsiadujące łańcuchy molekuł odległe są o 1.8 nm. Oznacza to, że molekuły zajmują co drugi rząd rekonstrukcji podłoża. Poza biegnącymi prosto łańcuchami widoczne są również obszary przypominające strukturę szachownicy. We wszystkich przypadkach separacja molekuł wzdłuż kierunku rzędów podłoża nie jest jednorodna. Wykazuje ona pewien rozrzut, przyczyniając się do obniżenia stopnia uporządkowania warstwy. Średnia odległość pomiędzy molekułami wzdłuż kierunku rzędów podłoża wynosi około 1.65 nm. Odpowiada to trzykrotnej wartości długości komórki podłoża. Zbudowany z uwzględnieniem przytoczonych powyżej właściwości model monowarstwy przedstawiony jest na rysunku 6.2.1e.

Podczas formowania monowarstwy na krawędziach tarasów biegnących wzdłuż rzędów podłoża tworzą się dodatkowe łańcuchy molekuł o szerokości pojedynczej molekuly. Łańcuch taki przedstawia rysunek 6.2.1c. Badania wykazały, że charakteryzują się one wysoką stabilnością zarówno względem skanowania mikroskopem STM jak i w odniesieniu

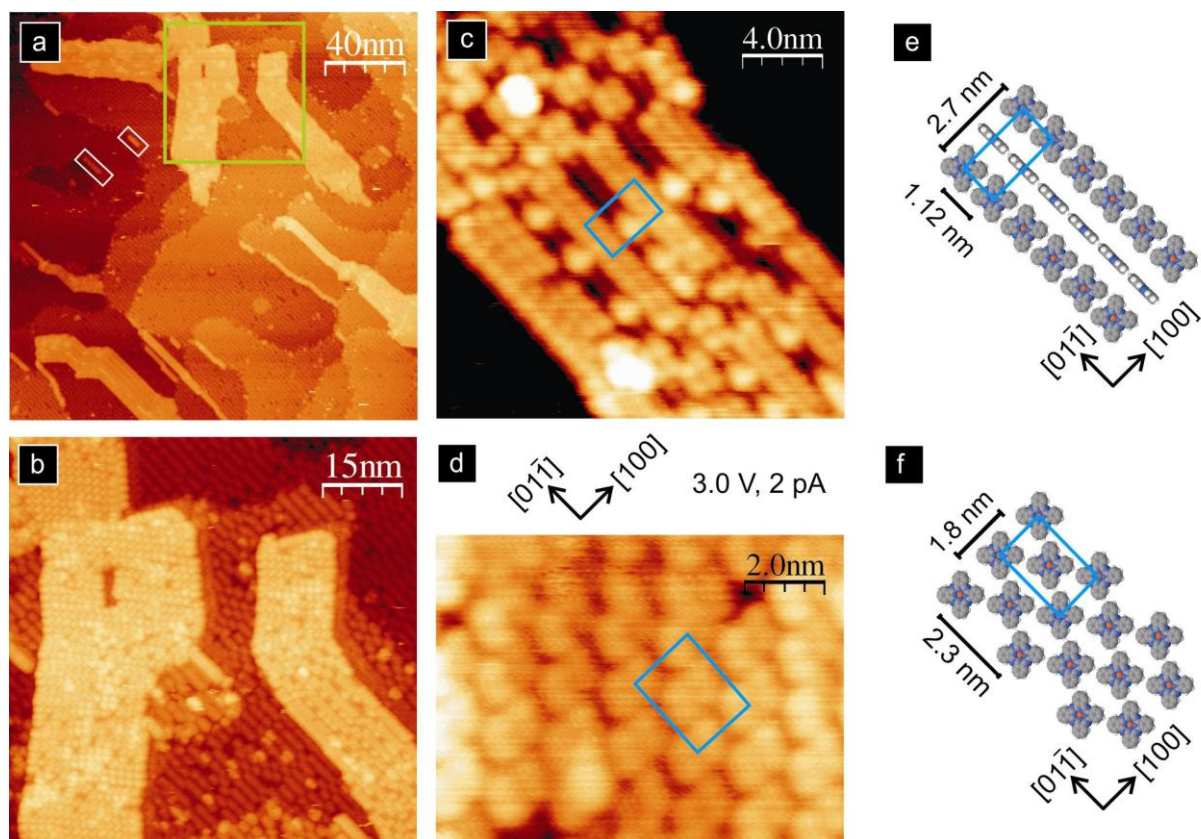
do termicznego wygrzewania aż do temperatur z zakresu 250-300 °C (w wyższej temperaturze następuje desorpcja molekul z powierzchni).



Rysunek 6.2.1. a) Obraz STM monowarstwy molekul CuPc na powierzchni $\text{TiO}_2(011)-(2\times 1)$, b) wysokorozdzielczy obraz STM warstwy molekul CuPc z dobrze widocznymi rzęдами rekonstrukcji podłoża (czarna linia przerywana), c) obraz STM łańcucha molekul CuPc na krawędzi tarasu, d) obraz STM molekul CuPc uzyskany z rozdzielczością submolekularną, e) model strukturalny warstwy molekul CuPc, kodowanie kolorów: szary – węgiel, niebieski - azot, jasnoszary – wodór, ciemnoszary - miedź; parametry skanowania: prąd tunelowy 2 pA, napięcie złącza tunelowego 3.0 V

Przy dalszym zwiększaniu ilości naparowywanych molekul łańcuchy znajdujące się na krawędziach tarasów odgrywają rolę centrów nukleacji, wokół których rozpoczyna się budowa uporządkowanych struktur drugiej warstwy molekul. Pomiar STM pokazały, że tworzą się dwie różne uporządkowane struktury. Pierwsza z nich, którą określam jako fazę I, tworzy obiekty rozciągające się wzdłuż kierunku rzędów podłoża, druga - faza II – składa się z wysp charakteryzujących się tzw. strukturą cegiełki. Wyspy zbudowane z molekul tworzących fazę II mają tendencję do wzrostu w kierunku tworzącym kąt około 45° w stosunku do kierunku rzędów podłoża. Wzrost liczby molekul prowadzi do stworzenia pełnej warstwy zawierającej domeny charakteryzujące się oboma typami uporządkowania oddzielnymi od siebie granicami faz. Wzrost obu typów struktur nie jest równouprawniony.

Wraz ze zwiększaniem pokrycia zawartość fazy I maleje (nigdy nie przekracza 10% pokrycia powierzchni). Można to oczywiście zrozumieć, gdy uwzględni się, iż wzrost struktur fazy I następuje jedynie w pobliżu krawędzi biegnących wzdłuż rzędów podłoża. Wzrost wysp charakteryzujących się strukturą fazy II również rozpoczyna się przy krawędziach tarasów, jednak ze wzrostem pokrycia wyspy te rozprzestrzeniają się również w obrębie tarasów.

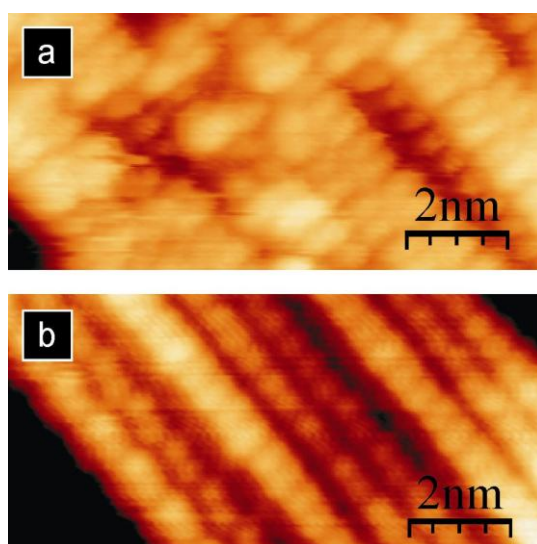


Rysunek 6.2.2. a) Wyspy molekuł CuPc uzyskane poprzez naparowanie w ilości powyżej monowarstwy, białe prostokąty oznaczają łańcuchy molekuł przy krawędzi tarasów, b) powiększenie obszaru zaznaczonego w panelu a) zielonym kwadratem, ukazujące uporządkowaną strukturę molekularną wysp, c) wysokiej rozdzielczości obraz fazy I, d) wysokiej rozdzielczości obraz fazy II, e) i f) modele strukturalne odpowiednio fazy I i II; parametry skanowania: prąd tunelowy 2 pA, napięcie złącza tunelowego 3.0 V

Obrazy STM wysokiej rozdzielczości ukazane na rysunku 6.2.2 pozwalają nieco dokładniej przyjrzeć się formowanym strukturom drugiej warstwy molekularnej. Faza II zbudowana jest z płasko leżących molekuł tworzących strukturę cegiełki. Odległość sąsiadujących molekuł w kierunku [100] wynosi 1.8 nm, co odpowiada podwojonej długości komórki elementarnej podłoża. Separacja molekuł wzdłuż rzędów rekonstrukcji osiąga wartość około 1.15 nm, co również pokrywa się z podwojoną stałą sieci podłoża. W efekcie molekuly tworzą strukturę o symetrii $c(4 \times 4)$ (w stosunku do komórki $\text{TiO}_2(011)$). Jest ona nieznacznie różna od dotychczas obserwowanych uporządkowanych struktur tworzonych przez płasko leżące molekuly ftalocyjanin na szeregu różnych powierzchni, CuPc na HOPG

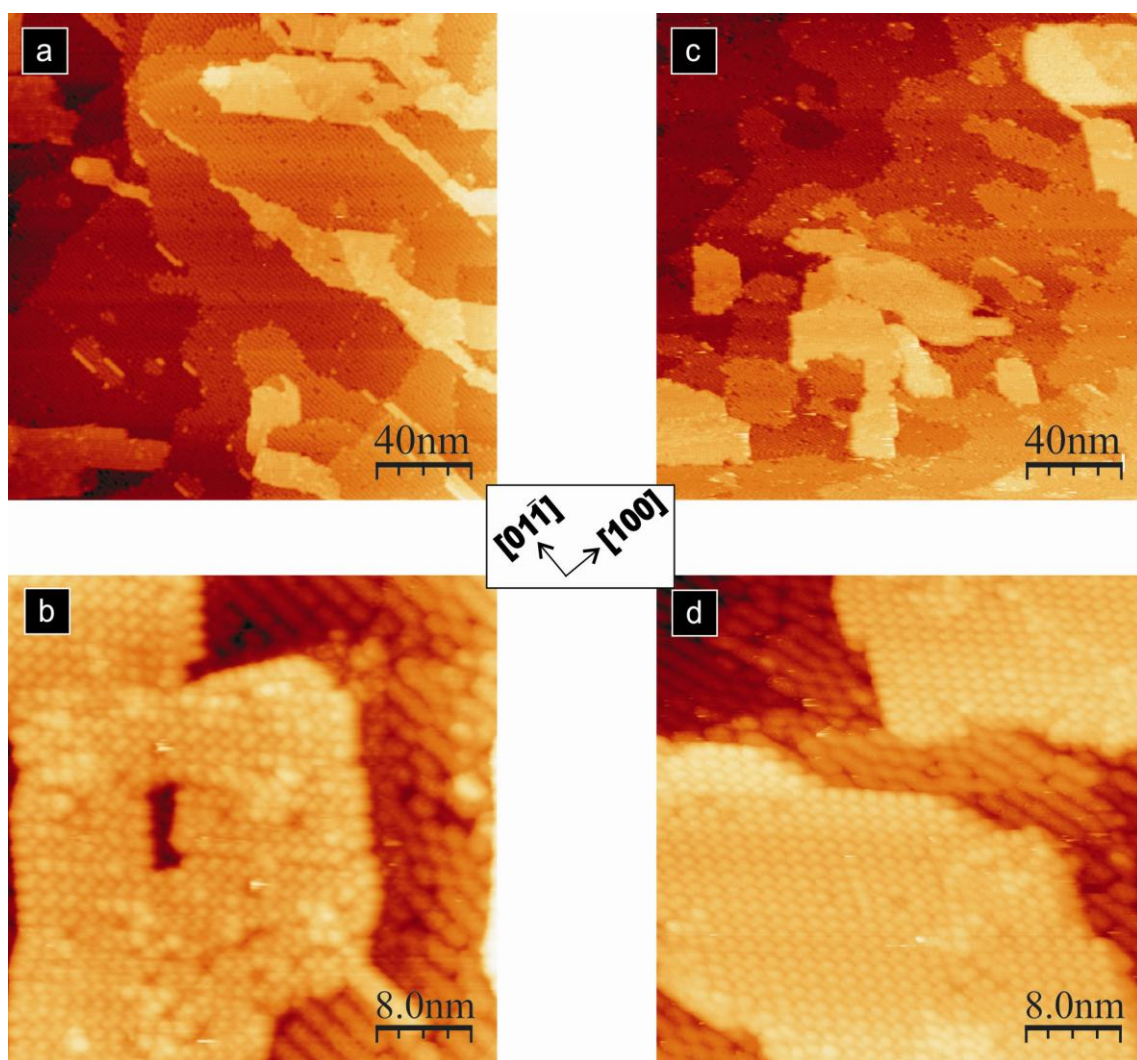
[204], CuPc na HOPG pokrytym warstwą alkanów [205], CuPc na Cu(111) [203], CuPc na Au(111) [206, 207, 245], VOPc na Au(111) [209]. Różnica ta polega głównie na nieco innych wartościach stałych sieciowych mających związek z rozmiarami struktury podłoża oraz na innej wartości kąta obrotu molekuł wokół własnej osi. W tym miejscu chciałbym zwrócić uwagę na występowanie w drugiej warstwie molekularnej szeregu defektów, takich jak, granice domen, dyslokacje molekuł, czy też wakancje. Model strukturalny fazy II przedstawiony jest na rysunku 6.2.2f.

Faza I zawiera łańcuchy płasko leżących molekuł biegnących wzdłuż rzędów tlenowych podłoża (model struktury na rysunku 6.2.2e). Molekuły te są nieco obrócone (o około 10°) w celu minimalizacji energii oddziaływania pomiędzy sąsiadami. Analogiczny efekt obrotu molekuł obserwowany był wcześniej na szeregu powierzchni [203-207, 209, 245]. Łańcuchy molekuł oddalone są od siebie o około 2.7 nm co odpowiada potrójnej stałej sieci podłoża.



Rysunek 6.2.3. Wysokorozdzielcze obrazy STM fazy I wykazującej dużą liczbę wakancji molekularnych (panel a) oraz brak wakancji (panel b), parametry skanowania: prąd tunelowy 2 pA, napięcie złącza tunelowego 3.0 V

Pomiędzy płasko leżącymi molekułami w łańcuchach dostrzec można rzędy molekuł zorientowanych pionowo, które w obrazach STM obserwowane są jako wyższe o około 0.3 nm. Przy tym w przeprowadzonych pomiarach równie często obserwowane były pełne rzędy pionowo zorientowanych molekuł (rysunek 6.2.3b), jak i takie, które wykazywały znaczny stopień zdefektowania i charakteryzowały się dużą ilością wakancji molekularnych (rysunek 6.2.3a).



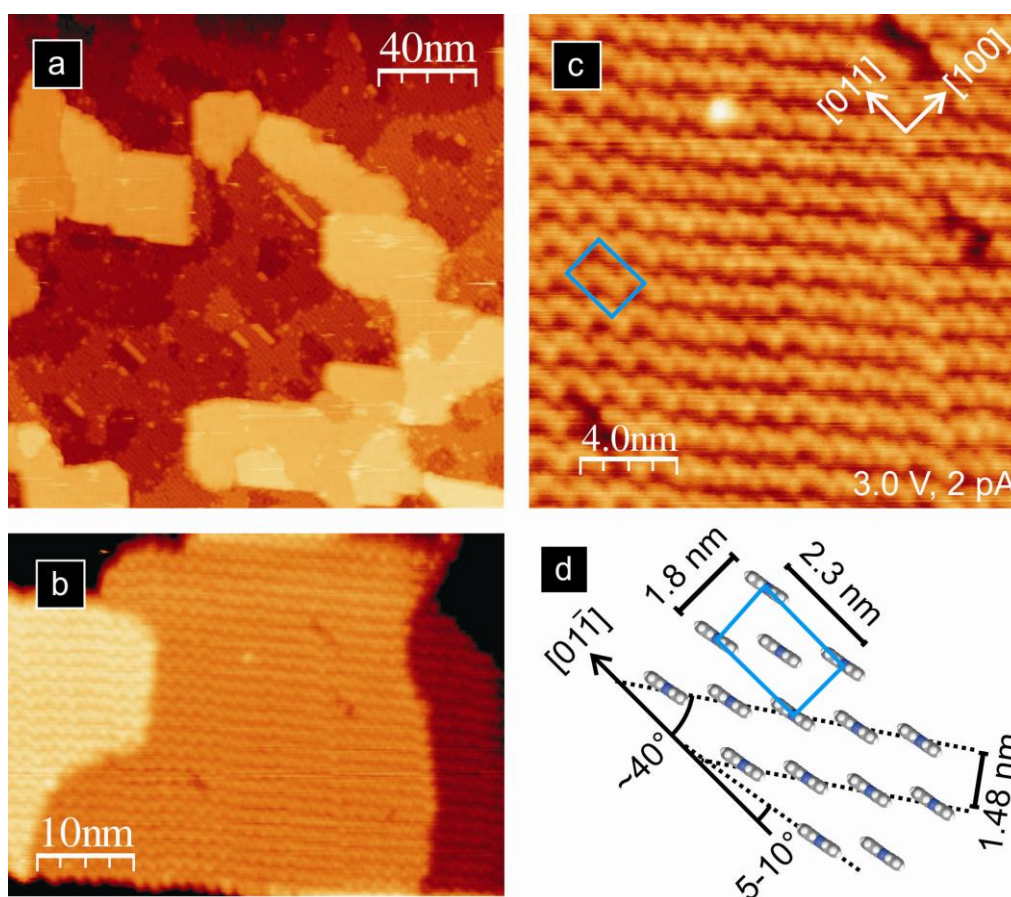
Rysunek 6.2.4. Obrazy STM nanostruktur zbudowanych z molekuł CuPc otrzymane po wygrzaniu próbki w temperaturze 100 °C (panele a i b), w temperaturze 150 °C (panele c i d); parametry skanowania: prąd tunelowy 2 pA, napięcie złącza tunelowego 3.0 V

W przypadku molekuł zorientowanych pionowo, w miejsce typowych oddziaływań π - π molekuł płasko leżących, pojawiają się stabilizujące strukturę oddziaływania orbitali π pierścieni aromatycznych z atomami wodoru sąsiadujących molekuł CuPc [211, 246]. Istnienie zarówno pełnych jak i niepełnych łańcuchów pionowo ustawionych molekuł sugeruje niewielką różnicę energetyczną obu konfiguracji. Daje to powody, by podejrzewać, że faza I nie jest w pełni stabilną energetycznie strukturą. I rzeczywiście, potwierdzeniem tego faktu są wyniki wygrzewania termicznego próbki już po napyleniu molekuł. Wygrzewanie w temperaturze 100 °C nie prowadzi do żadnych istotnych zmian (rysunek 6.2.4, panele a i b), jednak już podniesienie temperatury do 150 °C prowadzi do kompletnego zaniku fazy I na rzecz fazy II (w obu przypadkach wygrzewanie prowadzone było przez 2 godziny). Wygląd próbki poddanej wygrzewaniu w 150 °C zilustrowany jest na rysunku

6.2.4 (panele c i d). Porównanie obrazów STM przed wygrzewaniem i po wygrzewaniu do 150 °C poza zanikiem fazy I ujawnia również pewne dodatkowe różnice w wyglądzie fazy II. Struktura otrzymana po wygrzewaniu charakteryzuje się lepszym uporządkowaniem, co objawia się wyraźnie mniejszą liczbą defektów, redukcji ulega liczba wakancji i dyslokacji molekularnych i powiększa się rozmiar domen.

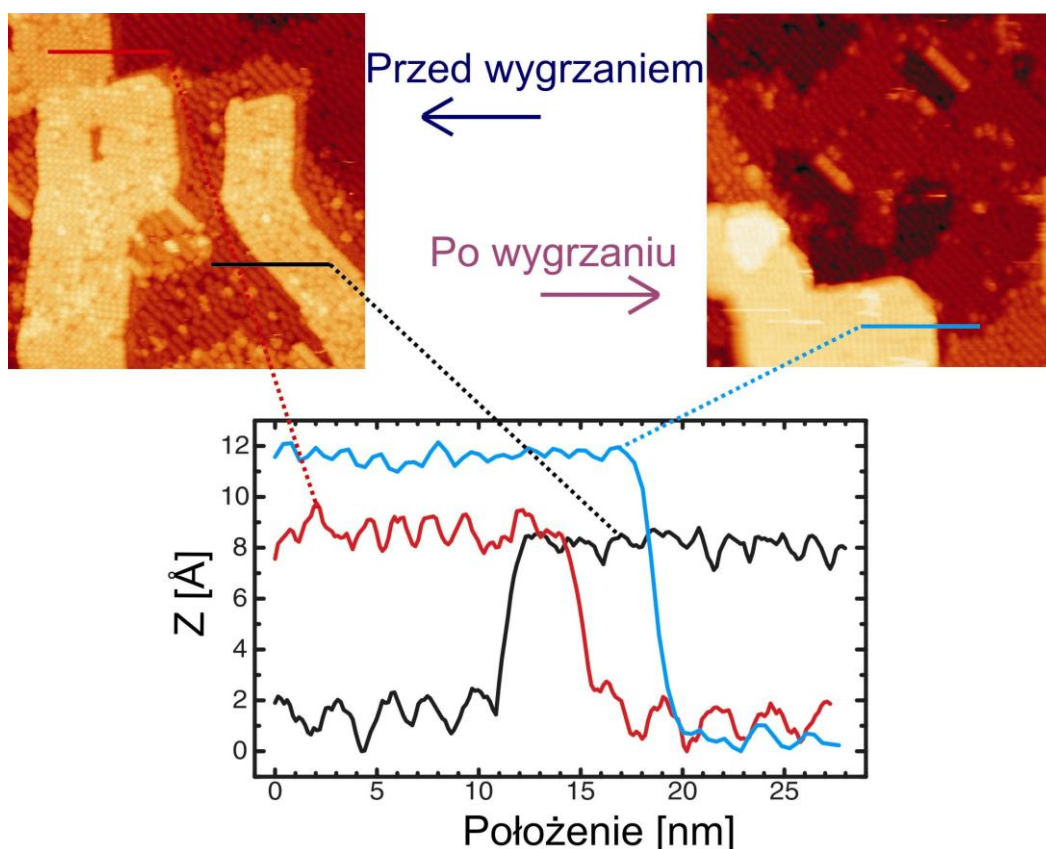
6.3 Kompletna reorientacja struktury molekularnej

W poprzednim rozdziale wykazałem, że wygrzewanie otrzymanych struktur prowadzi do polepszenia ich jakości i zwiększenia stopnia uporządkowania. Tymczasem wzrost temperatury wygrzewania próbki prowadzi do zupełnie nieoczekiwanego efektu. Otóż po przeprowadzeniu procesu 2-godzinnego wygrzewania w temperaturze 200 °C zaobserwowana została kompletna zmiana orientacji molekuł w drugiej warstwie i utworzenie zupełnie nowej fazy III. Na rysunku 6.3.1 przedstawiony jest obraz STM otrzymanej struktury. Wszystkie molekuly przyjmują pionową orientację. Wyróżnić można dwie domeny obrazowane jako łańcuchy molekularne odseparowane od siebie na odległość około 1.48 nm i obrócone w stosunku do kierunku rzędów podłoża o kąt około 40°. Obecność dwóch domen jest konsekwencją możliwości tworzenia dwóch symetrycznych struktur będących odbiciami wzdłuż kierunku [01-1].



Rysunek 6.3.1. Nanostruktury zbudowane z molekuł CuPc po wygrzaniu w temperaturze 200 °C, a) obraz STM ukazujący obecność uporządkowanych struktur drugiej warstwy molekularnej, b) wyspa molekularna z dobrze widocznymi rzędami molekuł, c) wysokorozdzielczy obraz STM drugiej warstwy molekuł pokazujący pionowo zorientowane molekuly, d) strukturalny model fazy III (jedna domena) z zaznaczoną komórką elementarną; parametry skanowania: prąd tunelowy 2 pA, napięcie złącza tunelowego 3.0 V

Mierzona mikroskopem STM wysokość wyspy drugiej warstwy molekuł jest przed wygrzewaniem niemal identyczna dla obu faz (fazy I i II) i wynosi około 0.65 nm. Tymczasem po wygrzaniu w temperaturze 200 °C wysokość wyspy (faza III) wynosi około 1.10 nm, tj. znacznie więcej niż dla faz I i II. Otrzymana wysokość obrazu molekuł z fazy III (rysunek 6.3.2) jest ponadto bardzo zbliżona do uzyskanej przez Huanga dla pionowo zorientowanych molekuł CuPc zaadsorbowanych na powierzchni Au(111) pokrytej fulerenami C60 [211]. Również obraz STM fazy III jest ładnie podobny do obserwowanej tam fazy α pionowo zorientowanych molekuł.



Rysunek 6.3.2. Przekrój przez krawędź wyspy drugiej warstwy molekuł ukazujący różnicę w wysokości struktur przed (faza I – linia czarna i II – linia czerwona) oraz po wygrzaniu w 200 °C (faza III – linia niebieska), parametry skanowania: prąd tunelowy 2 pA, napięcie złącza tunelowego 3.0 V

W przypadku tym geometria molekuł potwierdzona została również pomiarami techniką spektroskopii NEXAFS [211]. Powyższe obserwacje pozwalają wnioskować o pionowej orientacji molekuł CuPc w fazie III na powierzchni $\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$ po wygrzaniu. Taka orientacja nie jest zresztą obserwowana po raz pierwszy. Poza wspomnianą już pracą Huanga również Gardener i współpracownicy zarejestrowali stojące molekuly CuPc na powierzchni pasywowanego krzemu [212]. Jednakże nie obserwowano dotychczas możliwości reorientacji całej warstwy molekuł pod wpływem wygrzewania. Poczynione obserwacje wskazują, że faza

III otrzymana na drodze wygrzewania termicznego jest bardziej stabilna niż faza II. W tym wypadku wygrzewanie dostarcza płasko leżącym molekułom zorganizowanym w strukturę fazy II wystarczająco dużo energii, by umożliwić pokonanie bariery energetycznej związanej z reorientacją molekuł i prowadzi do stworzenia stabilnej, dobrze zorganizowanej struktury. Co prawda obraz STM fazy III wykazuje pewne nieregularności, jednak dokładna analiza obrazów prowadzi do wniosku, że nie są one wynikiem zaburzenia periodycznej struktury warstwy, a jedynie mają związek z rotacją molekuł. Otóż molekuły zajmują pozycje w dobrze zdefiniowanej periodycznej sieci i są jednakowo zorientowane w ramach pojedynczego łańcucha z płaszczyzną molekuły obróconą o kąt rzędu $5-10^\circ$ w stosunku do rzędów podłoża. Obserwowane nieregularności struktury warstwy wynikają z faktu, że kąt obrotu płaszczyzny molekuł należących do sąsiadujących łańcuchów może się nieznacznie różnić. Formowanie dwóch różnych domen jest efektem możliwości rotacji molekuł w dwóch przeciwnych kierunkach (rysunek 6.3.2). Tworzenie podobnych kolumn zawierających równoległe ustawione molekuły prezentowali Hoshino i współpracownicy w przypadku molekuł CuPc na powierzchni KCl [213, 214]. Warto podkreślić, że struktura ta różni się od struktury kryształu innych ftalocyjanin, w tym molekuł H_2 -Pc. W ostatnim przypadku molekuły należące do sąsiadujących kolumn charakteryzują się obróconą płaszczyzną (patrz rozdział 3.3.3). Obserwowana struktura fazy III zawierająca łańcuchy pionowo zorientowanych molekuł jest bardzo podobna do ułożonych horyzontalnie kolumn kryształu α -CuPc (a dokładniej faza III przypomina projekcję tego kryształu w kierunku [100]). Różni się od niej jedynie rozmiarami komórki elementarnej, które determinowane są przez strukturę powierzchni podłoża. Na rysunku 6.3.1d przedstawiony jest strukturalny model jednej domeny fazy III – drugą otrzymuje się przez odbicie względem kierunku rzędów podłoża. Utworzona struktura fazy III jest prawdopodobnie stabilizowana poprzez oddziaływania typu π - π pomiędzy sąsiadującymi molekułami i poprzez oddziaływania orbitali π molekuł z pierwszej warstwy z atomami wodoru molekuł stojących w warstwie drugiej. W kontekście możliwych zastosowań otrzymanych warstw warto wspomnieć, że wygrzewanie w temperaturze 200°C prowadzi nie tylko do reorientacji molekuł i utworzenia zupełnie nowej struktury fazy III, ale również zapewnia uzyskanie dużych, stabilnych, dobrze uporządkowanych domen o znacząco zmniejszonej ilości defektów strukturalnych w porównaniu do faz I i II. Wyeliminowanie tych defektów ma istotne znaczenie dla podniesienia efektywności układów optoelektronicznych.

6.4 Wnioski

Przeprowadzone eksperymenty po raz pierwszy wykazały możliwość tworzenia kwazi-uporządkowanej warstwy molekuł na powierzchni $\text{TiO}_2(011)-(2\times 1)$. Warstwa ta uzyskiwana jest wskutek oddziaływań międzymolekularnych stabilizujących molekuły, które charakteryzują się silnie anizotropową zdolnością do dyfuzji z wyraźnie preferowanym kierunkiem wzdłuż rzędów rekonstrukcji podłoża. Obserwacje obrazów pojedynczych molekuł uzyskane z submolekularną zdolnością rozdzielczą pokazują, że obrazy molekuł są zbieżne z konturem orbitali LUMO. W połączeniu z możliwościami zdesorbowania molekuł w temperaturze około 300 °C sugeruje to występowanie relatywnie słabego wiązania molekuł z podłożem. W toku prowadzonych eksperymentów udało się wytworzyć dobrze zorganizowane struktury drugiej warstwy molekularnej. Zaobserwowano tworzenie dwóch różnych faz, przy czym jedna z nich charakteryzuje się niestabilnością i znika na korzyść drugiej pod wpływem wygrzewania termicznego w temperaturze około 150 °C. Po raz pierwszy zaobserwowano również możliwość całkowitej reorientacji molekuł w drugiej warstwie wskutek wygrzewania w temperaturze 200 °C. W efekcie otrzymuje się dobrze uporządkowaną warstwę zbudowaną z pionowo zorientowanych molekuł, która charakteryzuje się niską koncentracją defektów. W kontekście możliwych aplikacji w urządzeniach optoelektronicznych ma to niezwykle istotne znaczenie dla ich wydajności. Nie udało się zaobserwować tworzenia jakichkolwiek zorganizowanych struktur na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$, co potwierdza wyniki wcześniejszych prób prowadzonych na tej powierzchni dla różnych odmian ftalocyjanin.

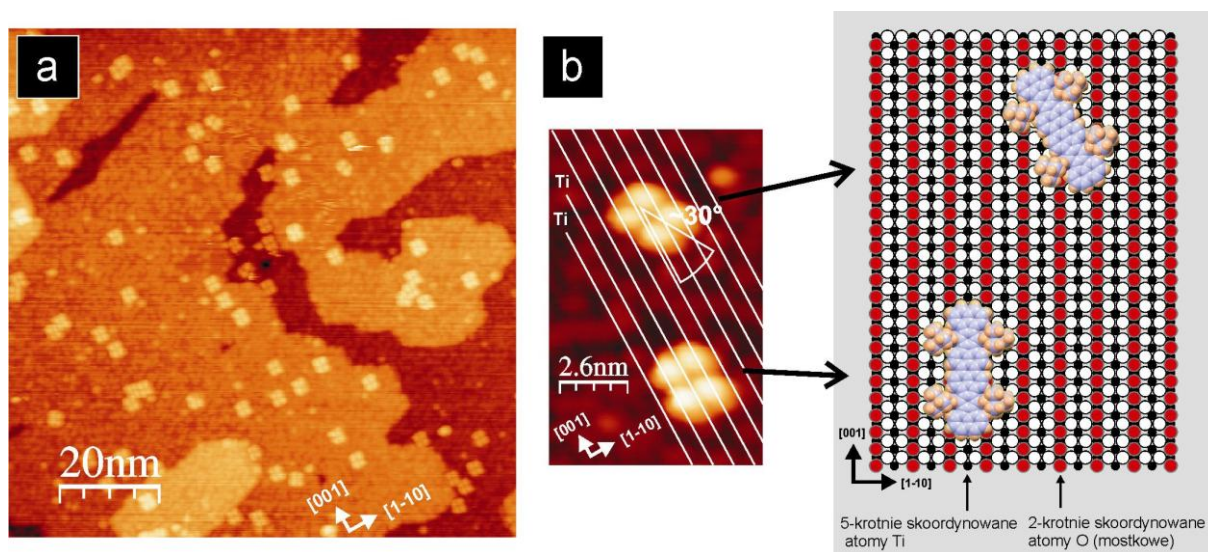
Rozdział 7

Violet Lander – chodząca molekula

W niniejszym rozdziale omówione zostanie zachowanie molekuł Violet Lander na dwóch powierzchniach ditlenku tytanu: $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ oraz $\text{TiO}_2(011)-(2\times 1)$. Jak już wspomniano w rozdziale 3.3.4 molekuly te, stworzone specjalnie z myślą o ich wykorzystaniu jako druty molekularne, były intensywnie badane na powierzchniach metalicznych. Nie były jednak badane, poza dwoma przypadkami (na powierzchni InSb [221], na częściowo utlenionej powierzchni Cu [220]) na powierzchniach półprzewodnikowych i izolujących, w tym na tlenkach metali. Zachowanie dużych molekuł organicznych wyposażonych w grupy boczne (nogi) na powierzchniach tlenków nie było jak dotychczas przedmiotem żadnych eksperymentów. Jest to zagadnienie o tyle ciekawe, że w postulowanych przyszłościowych urządzeniach elektronicznych znaczną rolę mogą odegrać tlenki metali. Poznanie mechanizmów adsorpcji wymaga badań w tym zakresie. Wypełniając tą lukę prowadziłem badania molekuł na dwóch powierzchniach ditlenku tytanu. Dało to możliwość porównania wpływu struktury geometrycznej podłoża na zachowanie molekuł, która - jak zostanie pokazane - ma niezwykle istotne znaczenie. Kolejnym ważnym aspektem przeprowadzonych eksperymentów – wcześniej nieporuszonym – jest kwestia możliwości wykonywania manipulacji molekuł ostrzem STM na powierzchniach ditlenku tytanu. Okazało się, że geometria atomów podłoża ma tutaj kluczowe znaczenie i może determinować zarówno możliwości jak i kierunkowość procesów. Fakt występowania silnej anizotropii podłoża i występowania rzędów atomów wystających z podłoża dał nowe możliwości prowadzenia badań nad manipulacją molekuł na powierzchni. Wszystkie opisane w niniejszym rozdziale pomiary wykonywane były w temperaturze obniżonej do około $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, by uniknąć niekontrolowanego przemieszczania molekuł po powierzchni w trakcie obrazowania.

7.1 Uporządkowana adsorpcja molekuł Violet Lander na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$

Typowy obraz STM małej ilości molekuł (około 0.1 monowarstwy) zaadsorbowanych na powierzchni (110) pokazuje rysunek 7.1.1. Wszystkie molekuły obrazowane są jako charakterystyczne cztery maksima, podobnie jak we wcześniejszych pracach [66, 220, 224-226, 228, 230, 232, 247, 248]. Ze względu na wysoką mobilność molekuł w temperaturze pokojowej, pomiary prowadzone były w niskich temperaturach (około -100°C) i przy bardzo niskich wartościach prądu tunelowego na poziomie 1-2 pA. Nanoszenie molekuł odbywało się natomiast w temperaturze pokojowej. Molekuły adsorbują na powierzchni tarasów pojedynczo (rysunek 7.1.1a), przy czym wyróżnić można dwie różne geometrie adsorpcji (rysunek 7.1.1b). Większość molekuł (około 90%) wiąże się z podłożem w takiej pozycji, w której rdzeń molekuły ustawiony jest równoległe do rzędów podłoża (kierunek [001]), a środek rdzenia umiejscowiony jest ponad rzędem 5-krotnie skoordynowanych atomów tytanu. Pozostałe molekuły przyjmują pozycję obróconą o około 30° , ze środkiem rdzenia ponad wystającymi rzędami mostkowych atomów tlenu.

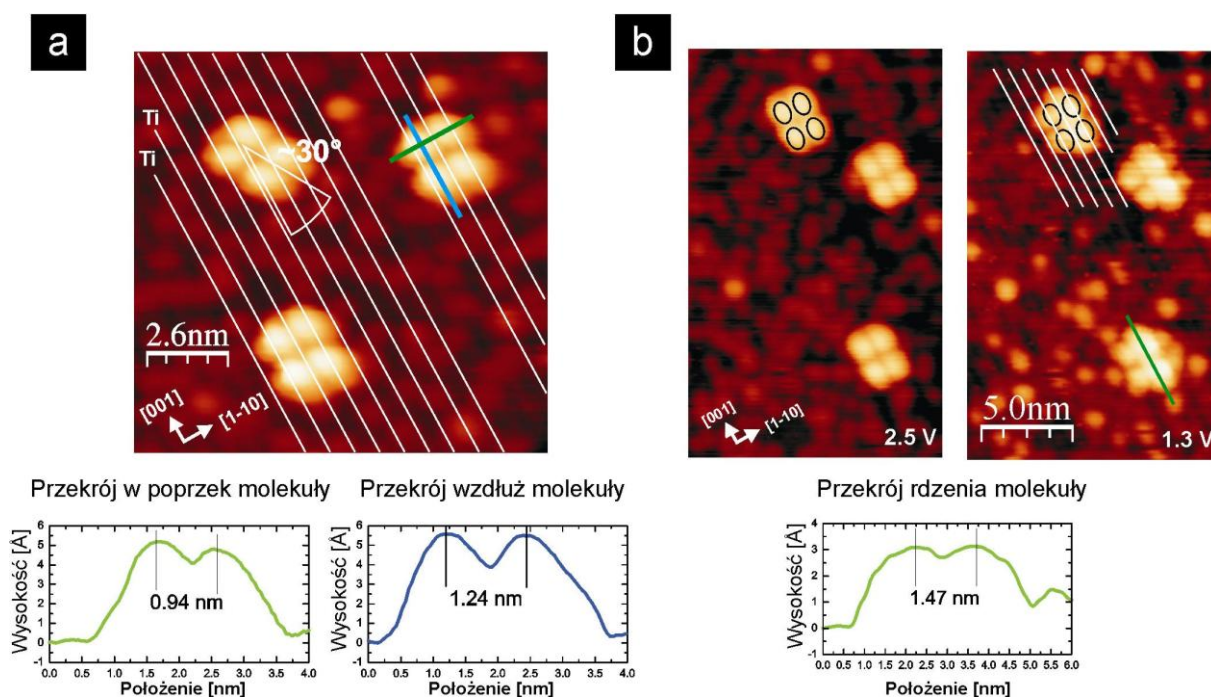


Rysunek 7.1.1. Molekuły Violet Lander na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$, a) typowy obraz małej ilości molekuł, b) obraz STM ukazujący dwie geometrie adsorpcji wraz ze schematem, kodowanie kolorów: biały – tlen, czerwony – tlen mostkowy, czarny – tytan, jasnoniebieski – węgiel, jasnoróżowy – wodór; parametry skanowania: prąd tunelowy 2 pA, napięcie złącza tunelowego: 2.5 V (panel a), 1.8 V (panel b)

Można to wyjaśnić, jeżeli przeanalizuje się geometrię podłoża i molekuł. Na przykład, gdy rdzeń molekuły zorientowany jest równoległe do rzędów podłoża, rozstaw nóg molekuły wynoszący w fazie gazowej około 1.22 nm, jest zbliżony do podwojonej stałej sieci podłoża

(1.298 nm). W efekcie molekula po adsorpcji może dość łatwo dopasować swoją konformację do struktury powierzchni. W tym przypadku nogi molekuly rozmieszczone są w zagłębieniach podłoża pomiędzy rzędami mostkowych tlenów. Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku molekuly zorientowanej ukośnie do kierunku [001]. Obie geometrie adsorpcji przedstawione są na rysunku 7.1.1b.

W przypadku obu zaprezentowanych geometrii adsorpcji każda z grup bocznych (nóg) molekuly umiejscowiona jest pomiędzy wystającymi z powierzchni rzędami mostkowych atomów tlenu, natomiast rdzeń molekuly znajduje się ponad dwoma lub trzema takimi rzędami. Podczas adsorpcji molekuly nogi mają tendencję do obracania się i uginania zmniejszając przy tym odległość rdzenia od podłoża. Obecność wystających rzędów atomów tlenu dodatkowo zwiększa możliwość fizysorpcji rdzenia molekuly na mostkowych tlenach. Wykonane po raz pierwszy w ramach niniejszej pracy obrazowanie rdzenia molekuly mikroskopem STM (rysunek 7.1.2b) zdaje się potwierdzać zachodzenie tego procesu.



Rysunek 7.1.2. Molekuly Violet Lander na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$, a) obraz STM ukazujący geometrie adsorpcji oraz przekroje obrazu molekuly, parametry skanowania: prąd tunelowy 2 pA, napięcie złącza tunelowego 1.8 V, b) asymetryczny skan ukazujący możliwość obrazowania „nóg” oraz rdzenia molekuly wraz z przekrojem rdzenia; parametry skanowania: prąd tunelowy 2 pA, napięcie złącza tunelowego: 2.5 V (lewy panel), 1.3 V (prawy panel)

Na rysunku 7.1.2b przedstawione są obrazy STM molekuł, które zostały uzyskane w asymetrycznym trybie skanowania - wartość napięcia polaryzującego złącze tunelowe była podczas skanowania do przodu (w prawo) inna, niż podczas skanowania powrotnego (w lewo). W efekcie skan w przód uzyskany przy napięciu 2.5 V ukazuje standardowy obraz

czterech maksimów odpowiadających nogom molekuly, natomiast skan w tył prezentuje rdzeń molekuly zarejestrowany przy napięciu 1.3 V. Można wnioskować, że obraz rdzenia uzyskany jest w efekcie przekrywania orbitali rdzenia i podłoża. Przekrywanie takie zwiększa prawdopodobieństwo tunelowania do podłoża poprzez rdzeń. Biorąc natomiast pod uwagę przerwę energetyczną rdzenia (około 1.2 eV) oraz nóg (około 2.5 eV) można zrozumieć dlaczego obniżenie napięcia powoduje zmianę kontrastu. Otóż w sytuacji wyższego napięcia elektrony mogą dość swobodnie tunelować poprzez nogi, które pozostają w kontakcie z podłożem i mogą dobrze przewodzić elektrony w kierunku pionowym. Natomiast wkład rdzenia w tym przypadku jest marginalny. Sytuacja zmienia się diametralnie, gdy napięcie polaryzujące maleje. W sytuacji takiej elektrony natrafiają na przerwę energetyczną struktury nóg i okazuje się, że wkład rdzenia do przewodzenia prądu tunelowego przepływającego do podłoża znacząco rośnie osiągając poziom porównywalny do wkładu nóg. W rezultacie obraz molekuly zawiera zarówno rdzeń jak i nogi. Warto zaznaczyć, że efekt taki nie był nigdy obserwowany na płaskich powierzchniach metalicznych, dla których w żadnym wypadku wkład rdzenia do tunelowania nie miał istotnego znaczenia. Z przeprowadzonego rozumowania wynika, że rdzeń molekuly może oddziaływać z rzędami mostkowych tlenów. Nie wyklucza to możliwości unieruchomienia molekuł wskutek oddziaływania nóg z podłożem. Tym bardziej, że każda z nóg mogąca z osobna się obracać i ugiąć, posiada znaczną zdolność do adaptacji do centrów adsorpcji, jeśli takie znajdują się w jej okolicy. W opisywanym przypadku każda noga znajduje się w zagłębieniu pomiędzy sąsiadującymi rzędami mostkowych tlenów. Nie wdając się w analizę skomplikowanej struktury grup TBP, które są tworami czysto węglowodorowymi, rozważania oddziaływania z podłożem uprościć można analizując jedynie zachowanie grup metylowych będących zakończeniami nóg. Modelowanie teoretyczne oddziaływania metanu z podłożem ditlenku tytanu $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ prowadził Sushko [234]. Jego wyniki mogą rzucić nieco światła na możliwe oddziaływania grup metylowych wchodzących w skład nóg molekuł z podłożem. Obliczenia wykazały słabe oddziaływanie z 5-krotnie skoordynowanymi atomami tytanu we wszystkich rozważanych konfiguracjach: z jednym, dwoma i trzema wiązaniami C-H zwróconymi w kierunku powierzchni podłoża. Podobne wyniki osiągnięto rozważając oddziaływania molekuly w konfiguracji z dwoma wiązaniami C-H zwróconymi w kierunku powierzchni podłoża z mostkowymi atomami tlenu. Skomplikowana struktura nóg molekuly Violet Lander i jej wysoki stopień możliwości adaptacji do struktury podłoża powoduje, że więcej niż jedna grupa metylowa z każdej nogi (na każdą nogę przypadają 3 grupy metylowe zlokalizowane w pobliżu podłoża) może oddziaływać w podobny do metanu sposób z powierzchnią ditlenku

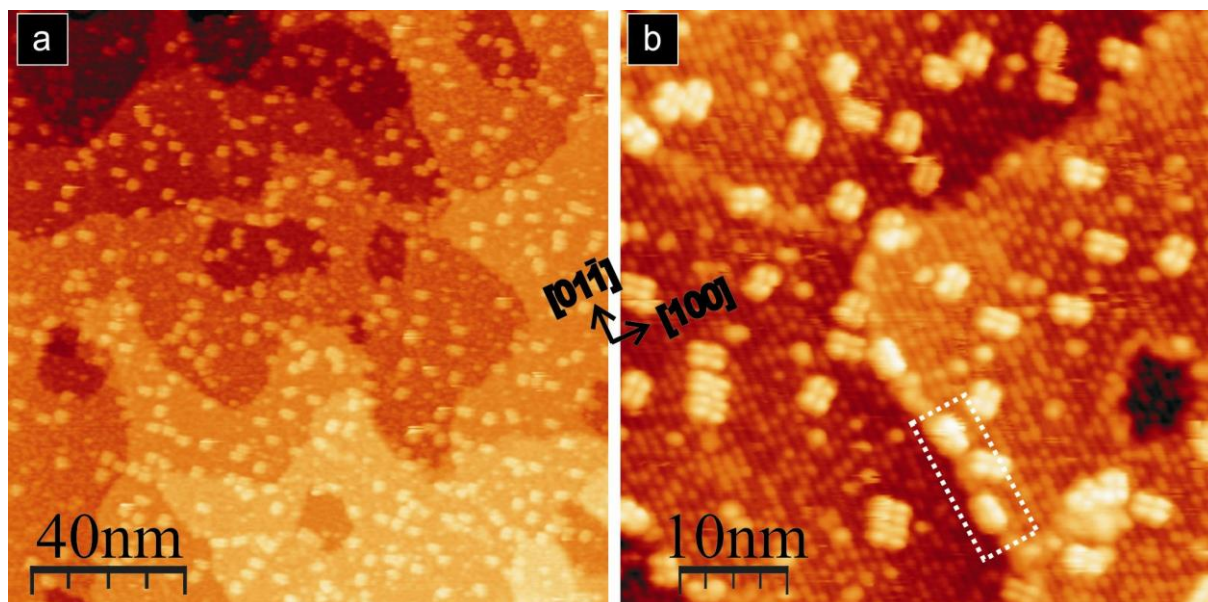
tytanu, zwiększając całkowitą energię adsorpcji molekuly i doprowadzając do jej unieruchomienia na powierzchni.

Rozważając geometrię adsorpcji molekuł Violet Lander warto zaznaczyć, że bez wyjątku wszystkie molekuly obserwowane były w konformacji nóg równoległych, co istotnie odróżnia badane molekuly od zachowania rejestrowanego dla podłoża metalicznych, dla których większość molekuł przybierała konformację z nogami skrzyżowanymi. Wyznaczona, na podstawie pomiarów STM wybranych 30 molekuł, separacja nóg znajdujących się po jednej stronie rdzenia molekuly wynosi 1.38 ± 0.11 nm i różni się nieco od wartości dla molekuł w fazie gazowej (1.22 nm). Jednakże rozbieżność jest mniejsza niż we wcześniejszych eksperymentach na powierzchniach metalicznych i półprzewodnikowych, co wskazuje na swobodne dopasowanie geometrii molekuly do struktury powierzchni z lekką przeciwną rotacją nóg (górne części nóg po tej samej stronie molekuly oddalają się). Podobnie, poprzeczna separacja nóg wynosząca 0.96 ± 0.05 nm, choć znacząco mniejsza niż dla molekuly swobodnej (1.22 nm), jest i tak znacznie większa niż na powierzchniach metalicznych. Wskazuje to na znacznie mniejsze ugięcie nóg molekuly, które zawsze zachodzi pod wpływem oddziaływania rdzenia z podłożem. Mniejsze ugięcie niż na metalach może być efektem zarówno: (1) słabszego oddziaływania rdzenia z podłożem, jak i (2) efektem wynikającym z tego, że powierzchnia $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ nie jest płaska i atomy mostkowe tlenu wystają ponad powierzchnię na odległość rzędu 0.11 nm. W rezultacie mogą one działać jako podpora dla rdzenia, co może prowadzić do słabszego ugięcia nóg, pomimo istotnego oddziaływania rdzenia z podłożem. Zaprezentowane obrazy STM ukazujące rdzeń molekuly wskazują na istnienie oddziaływania rdzenia z podłożem.

Prowadzone próby wygrzewania próbki z molekułami, jak też nanoszenia molekuł na rozgrzaną próbkę, przyniosły rezultaty identyczne z omówionymi. Podobnie jak dla powierzchni metalicznych, również w przypadku ditlenku tytanu nie zaobserwowano tworzenia żadnych struktur supramolekularnych, co potwierdza słabą zdolność molekuł do tworzenia wiązań między sobą.

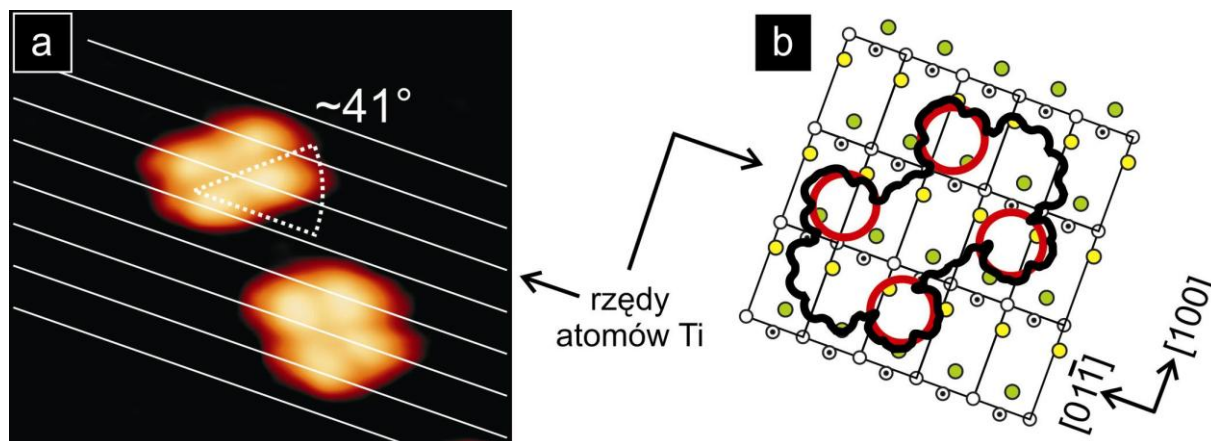
7.2. Molekuły Violet Lander na powierzchni $\text{TiO}_2(011)-(2\times 1)$ – wpływ temperatury podłoża

Typowy obraz małej ilości (około 0.1 monowarstwy) molekuł Violet Lander uzyskany po naniesieniu molekuł na próbkę utrzymywaną w temperaturze pokojowej przedstawiony został na rysunku 7.2.1. Większość molekuł adsorbuje na powierzchni tarasów tak, że rdzeń ustawiony jest ukośnie do rzędów podłoża. Część molekuł można jednak znaleźć na krawędziach. W przypadku krawędzi biegnących ukośnie do rzędów podłoża, molekuły zajmują pozycje na powierzchni dolnego tarasu. Inaczej sytuacja wygląda w przypadku molekuł na krawędziach biegnących wzdłuż rzędów. W tym przypadku molekuły adsorbują z dwiema nogami na powierzchni górnego tarasu oraz dwiema na powierzchni dolnego, przy czym rdzeń molekuły ustawiony jest wzdłuż krawędzi. Podobne zachowanie obserwowane było wcześniej na powierzchni $\text{Cu}(100)$ [66, 230]. Efektem takiej geometrii jest charakterystyczny wygląd molekuły z czterema maksimami, spośród których dwa odpowiadające nogom na górnym tarasie są wyraźnie jaśniejsze. Molekuły zaadsorbowane w ten sposób wskazuje na rysunku 7.2.1b biały prostokąt. Pozostałe molekuły obrazowane są w typowy sposób, jako cztery jednakowe maksima odpowiadające nogom molekuły.



Rysunek 7.2.1. Molekuły Violet Lander na powierzchni $\text{TiO}_2(011)-(2\times 1)$, a) typowy obraz STM ukazujący molekuły naniesione w temperaturze pokojowej, b) powiększenie ukazujące orientację molekuł, biały prostokąt ukazuje molekuły zaadsorbowane na krawędzi tarasu biegnącej wzdłuż rzędów podłoża; parametry skanowania: prąd tunelowy 2 pA, napięcie złącza tunelowego 2.0 V

Analizując geometrię adsorpcji molekuly, należy uwzględnić spore możliwości adaptacji jej konformacji do struktury podłoża, głównie wynikające z możliwości obrotu i ugięcia nóg, a także porównać charakterystyczne wymiary molekuly i podłoża. Na powierzchni $\text{TiO}_2(011)-(2\times 1)$ separacja pomiędzy sąsiadującymi, wystającymi podwójnymi rzędami tlenowymi wynosi około 0.92 nm, a więc znacząco mniej niż odległość pomiędzy nogami molekuly umiejscowionymi po przeciwnych stronach rdzenia (1.22 nm dla swobodnej molekuly). Z drugiej strony podwojona odległość rzędów tlenowych (około 1.8 nm) jest zdecydowanie większa od separacji nóg. Jeżeli założymy możliwe oddziaływanie pomiędzy rdzeniem molekuly i podłożem, prowadzące do zmniejszenia odległości rdzenia od podłoża (podobnie jak na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ oraz na powierzchniach metalicznych) to okaże się, że molekuly nie mogą dostosować swojej konformacji tak, by rdzeń molekuly ustawiony był równoległy do rzędów podłoża (jak na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$). Nawet przy założeniu możliwości rotacji nóg i ich ugięcia, które to procesy prowadzą do zmiany odległości pomiędzy poszczególnymi fragmentami nóg, nie jest możliwe takie dobranie konformacji, aby nogi plasowały się w zagłębieniach pomiędzy rzędami tlenowymi. Prowadzi to do nieuniknionej rotacji molekuł i właśnie w takiej obróconej pozycji obserwowane są molekuly na powierzchni tarasów. Powyższe rozważania nie dotyczą oczywiście molekuł na krawędziach, gdzie zmniejszenie odległości rdzenia od podłoża jest realizowane poprzez adsorpcję z dwiema nogami na górnym tarasie i dwiema na dolnym.



Rysunek 7.2.2. Molekuly Violet Lander na powierzchni $\text{TiO}_2(011)-(2\times 1)$, a) typowy obraz ukazujący położenie nóg molekuł, białe linie oznaczają rzędy atomów tytanu biegnące w zagłębieniach pomiędzy rzędami tlenowymi, b) schemat orientacji molekuly na powierzchni tarasu, kodowanie kolorów: biały, zielony, żółty - tlen; parametry skanowania: prąd tunelowy 2 pA, napięcie złącza tunelowego 2.0 V

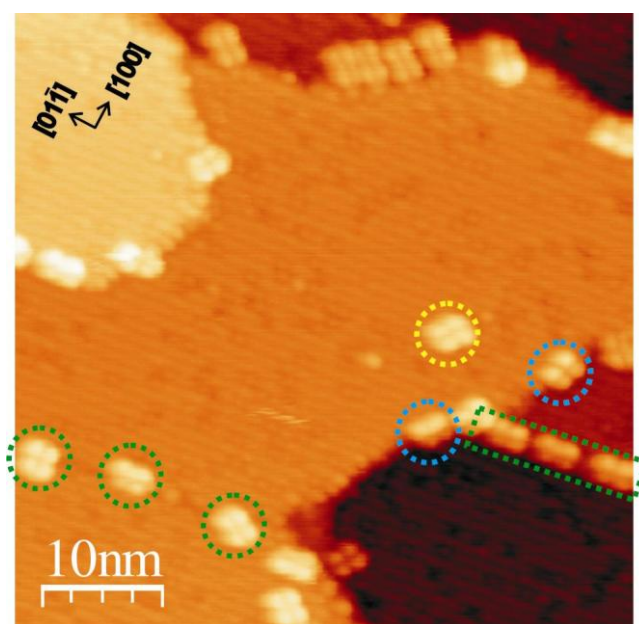
Wróćmy do molekuł zaadsorbowanych na powierzchni tarasów. Dla nich możemy znaleźć geometrię, w której wszystkie nogi adsorbują w zagłębieniach pomiędzy rzędami tlenowymi. Sytuacja taka ma miejsce wtedy, gdy rdzeń molekuly obrócony jest w stosunku do

kierunku [0-11] o kąt około 41° . Powyższą tezę potwierdza przedstawiony na rysunku 7.2.2 obraz STM. Pokazuje on typową geometrię adsorpcji molekuł na tarasie. Na rysunku 7.2.2b przedstawiony jest schemat geometryczny omówionej konformacji. Rozważając możliwe oddziaływania molekuły z podłożem można podejrzewać, że podobnie jak w przypadku adsorpcji na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$, również na powierzchni $\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$ dochodzi do oddziaływania rdzenia z podłożem, najprawdopodobniej z wystającymi z powierzchni podwójnymi rzędami 2-krotnie skoordynowanych atomów tlenu. Jednakże w tym przypadku minimalizacja energii układu prowadzi do omówionej obróconej geometrii. Jak zostanie pokazane w następnym rozdziale dotyczącym manipulacji molekuł, sytuacja taka ma daleko idące następstwa dla mobilności molekuł.

Podobnie jak w przypadku powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$, również na powierzchni $\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$ pewną rolę w unieruchomieniu molekuł mogą odgrywać oddziaływania grup metylowych z podłożem, przede wszystkim ze względu na ich dużą liczbę (po trzy grupy na każdą nogę). Warto zaznaczyć, że wszystkie molekuły obserwowane są w konformacji nóg równoległych. Zmierzone, na podstawie obrazów STM rozmiary 30 wybranych molekuł VL pokazują, że odstępstwa od wartości dla molekuł swobodnych są mniejsze niż na powierzchniach metalicznych. Otrzymana wartość odległości nóg znajdujących się po jednej stronie rdzenia wynosi 1.35 ± 0.16 nm, zaś dla nóg pozostających po przeciwnych stronach rdzenia separacja ma wartość 1.04 ± 0.12 nm. Co więcej, różnice w stosunku do fazy gazowej są również mniejsze niż dla powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$. Wskazuje to na jeszcze mniejsze ugięcie nóg zachodzące wskutek oddziaływania z podłożem. Podobnie jak w przypadku powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$, również dla molekuł na powierzchni $\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$ możliwe są dwie przyczyny takiego stanu rzeczy: (1) słabsze oddziaływanie rdzenia z podłożem, (2) rola wystających rzędów tlenowych jako podpórek dla rdzenia.

Zachowanie molekuł zmienia się diametralnie, gdy są nanoszone na powierzchnię utrzymywaną w wyższej temperaturze. Typowy rezultat eksperymentu, w którym depozycja molekuł prowadzona była na próbkę utrzymywaną w temperaturze 100°C pokazuje rysunek 7.2.3. Większość molekuł można znaleźć na krawędziach tarasów, co dowodzi ich wysokiej mobilności. Orientacja molekuł zależy od kierunku, w którym biegnie krawędź. W większości przypadków molekuły uwięzione na krawędziach biegnących w poprzek rzędów podłoża umiejscowione są na powierzchni dolnego tarasu. W niektórych przypadkach molekuły przyjmują jednak inną geometrię – z dwiema nogami na powierzchni dolnego tarasu i dwiema na powierzchni górnego. Taka sytuacja ma miejsce np. dla molekuł oznaczonych niebieskimi okręgami na rysunku 7.2.3. Podobną geometrię przyjmują molekuły umiejscowione na

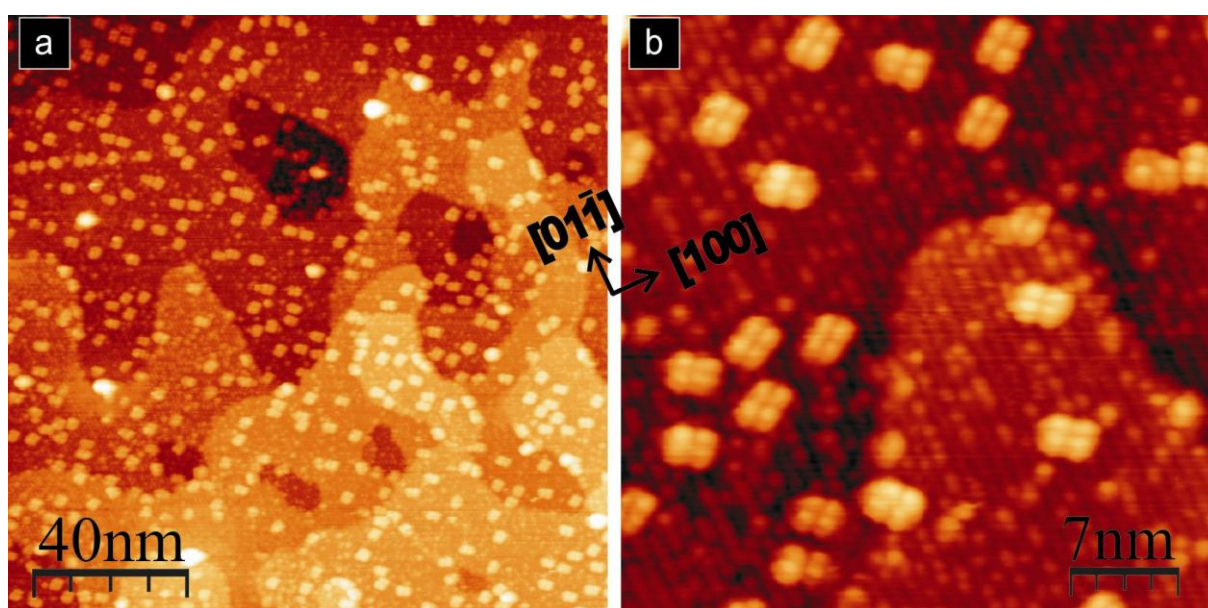
krawędziach biegnących wzdłuż rzędów podłoża i analogicznie jak we wcześniej opisywanym przypadku na powierzchni Cu(100), również na powierzchni $\text{TiO}_2(011)-(2\times 1)$ molekuły VL tworzą łańcuchy molekularne, co wskazuje na istnienie słabych oddziaływań międzymolekularnych [66, 230]. Przykład takiego łańcucha oznaczony jest na rysunku 7.2.3 zielonym prostokątem. Choć większość molekuł pozostaje unieruchomiona na krawędziach tarasów, można znaleźć też takie, które są zaadsorbowane na powierzchni tarasów. Przyjmują one geometrię identyczną z geometrią molekuł nanoszonych w temperaturze pokojowej (są obrócone o około 41° w stosunku do rzędów podłoża). Przykład takiej molekuły oznaczony jest żółtym pierścieniem na rysunku 7.2.3, przy czym nie jest wykluczone, że molekula ta została uwięziona przez defekt struktury powierzchni. Wreszcie ostatnia grupa molekuł, nieustawionych w żaden uporządkowany sposób, obejmuje molekuły zaadsorbowane na defektach podłoża, takich jak na przykład granica domenowa. Na rysunku 7.2.3 molekuły należące do tej grupy oznaczone są zielonymi okręgami.



Rysunek 7.2.3. Obraz STM molekuł Violet Lander naniesionych na powierzchnię $\text{TiO}_2(011)-(2\times 1)$ w temperaturze 100°C , zielony prostokąt oznacza molekuły tworzące łańcuch molekularny i zaadsorbowane na krawędzi tarasu biegnącej wzdłuż kierunku $[01-1]$, niebieskie okręgi oznaczają molekuły zaadsorbowane na krawędziach tarasów biegnących w poprzek rzędów podłoża, molekula zaznaczona żółtym pierścieniem znajduje się w typowej geometrii obróconej w stosunku do kierunku $[01-1]$, zielonymi okręgami oznaczono molekuły na defektach (granica domenowa); parametry skanowania: prąd tunelowy 2 pA, napięcie złącza tunelowego 2.0 V

By uzyskać pełniejszy obraz zachowania molekuł na powierzchni, przeprowadzone zostały jeszcze eksperymenty badające zachowanie molekuł pod wpływem wygrzewania. Wyniki ilustruje rysunek 7.2.4 przedstawiający obraz próbki z molekułami naniesionymi w temperaturze pokojowej i następnie wygrzanej w temperaturze 200°C . Okazuje się, że

wygrzewanie nie prowadzi do zmiany dystrybucji molekuł ani ich orientacji, zupełnie przeciwnie niż w przypadku nanoszenia na rozgrzaną powierzchnię. Można to wyjaśnić podając dwie możliwe przyczyny takiego stanu rzeczy. Po pierwsze w trakcie nanoszenia molekuł w temperaturze pokojowej może dochodzić do szybkiego pasywowania krawędzi tarasów podłoża, co uniemożliwia im pełnienie roli aktywnych centrów adsorpcji. Pasywacja taka nie zachodzi natomiast podczas nanoszenia molekuł na rozgrzaną próbkę. Po drugie, podczas nanoszenia w temperaturze pokojowej może dochodzić do unieruchomienia molekuł wskutek pasywacji powierzchni. W sytuacji, gdy molekuły są nanoszone na rozgrzaną próbkę proces pasywacji jest znacznie spowolniony umożliwiając molekułom dotarcie do krawędzi tarasów.



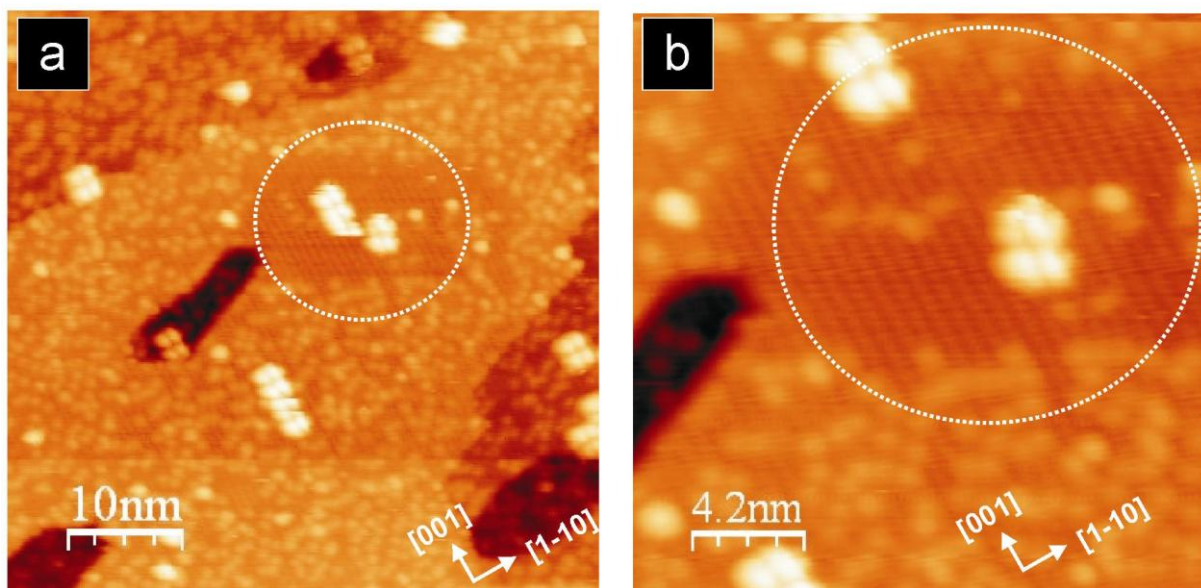
Rysunek 7.2.4. Obrazy STM molekuł Violet Lander na powierzchni $\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$ po wygrzaniu do temperatury 200°C , molekuły przyjmują typową obróconą geometrię na powierzchni; parametry skanowania: prąd tunelowy 2 pA, napięcie złącza tunelowego 2.0 V

7.3 Molekuły Violet Lander – manipulacja na powierzchni

Manipulacja pojedynczymi molekułami jest jednym z najbardziej obiecujących i spektakularnych sposobów budowania nanostruktur. Co więcej, molekuły Violet Lander wyposażone w nogi są idealnymi kandydatami do badania zachowania tego rodzaju specjalnych, dużych molekuł organicznych, a jak dotychczas temat manipulacji molekuł na powierzchniach ditlenku tytanu nie był podejmowany. W paragrafie niniejszym opiszę możliwości wykonywania manipulacji molekuł VL na powierzchniach ditlenku tytanu traktując je jako modelowe duże molekuły organiczne wyposażone w grupy boczne.

Opisane poniżej eksperymenty prowadzone były w niskiej temperaturze (około -100°C). Manipulacja wykonywana była poprzez zwiększenie wartości prądu tunelowego i efektywną redukcję rezystancji złącza tunelowego o jeden lub dwa rzędy wielkości.

Rozpocznijmy od manipulacji na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$. Po pierwsze, nie zaobserwowano żadnych procesów manipulacji podczas skanowania z podwyższonym napięciem polaryzacji złącza tunelowego. Również krótkie impulsy napięciowe nie miały wpływu na położenie i konformację molekuł. Tym niemniej skanowanie z wysokim napięciem wykorzystane zostało do oczyszczania powierzchni podłoża. Jak wspomniano w rozdziale 3.2.1, powierzchnia $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ zawiera pewną ilość defektów, wśród których główną rolę odgrywają wakancje tlenowe i powierzchniowe grupy hydroksylowe. Podczas procesów nanoszenia molekuł, gdy nieuniknione jest wystawienie powierzchni próbki na niekorzystne warunki zwiększonego ciśnienia i obecności gazów resztkowych wokół rozgrzanej komórki efuzyjnej następuje znaczący wzrost ilości powierzchniowych grup hydroksylowych. Jednakże jak pokazał Bikondoa [84], skanowanie mikroskopem STM z podwyższonym napięciem do wartości rzędu 4.0 V powoduje usunięcie atomów wodoru z grup hydroksylowych i uzyskanie czystej i mniej zdefektowanej powierzchni ditlenku tytanu. Wykorzystując tą technikę „naprawy” powierzchni i uwzględniając fakt, że skanowanie z podwyższonym napięciem nie ma wpływu na same molekuły VL, prowadziłem badania procesów manipulacji zarówno na powierzchni pokrytej grupami hydroksylowymi, jak i czystej (rysunek 7.3.1). Pragnę w tym miejscu podkreślić, że nie zaobserwowałem żadnych różnic w zachowaniu molekuł na obu wersjach powierzchni. Stabilne geometrie adsorpcji również niczym się nie różniły. Wskazuje to na brak istotnego wpływu grup hydroksylowych na molekuły VL na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$.

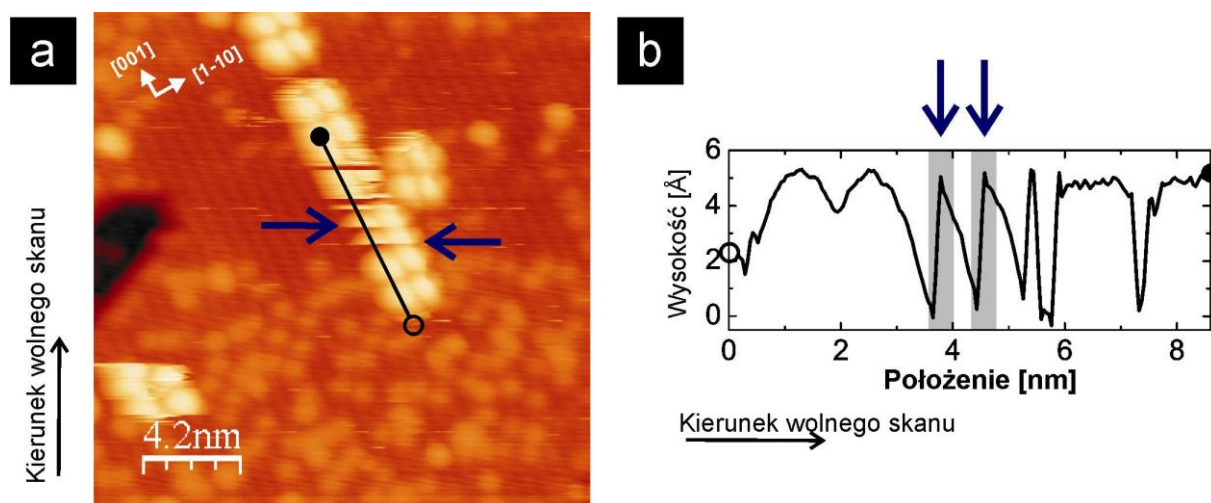


Rysunek 7.3.1. Obraz STM ukazujący możliwości usuwania wodoru z grup hydroksylowych na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ poprzez skanowanie z podwyższonym napięciem (4.0 V), białym okręgiem oznaczono obszar, z którego przed wykonaniem skanu usunięto wodór; parametry skanowania: prąd tunelowy 2 pA, napięcie złącza tunelowego 2.5 V

Przeprowadzone przeze mnie procesy manipulacji molekuł nie są typowymi procesami manipulacji, w których igła mikroskopu podąża wyznaczoną wcześniej ścieżką. Manipulację wykonywałem w standardowym trybie obrazowania zwiększając jedynie wartość prądu tunelowego oraz wykorzystując anizotropię struktury podłoża. Wykonywanie manipulacji w trybie obrazowania dało możliwość badania zachowania molekuly podczas jej kolejnych ruchów. Dzięki temu, wykorzystując asymetryczny tryb skanowania, miałem możliwość jednoczesnego obrazowania i prowadzenia manipulacji podczas sekwencji skoków i obrotów molekuly. Obraz molekuly gromadzony był podczas wykonywania pomiarów w tył (standardowe ustawienia wartości prądu tunelowego do obrazowania), natomiast w trakcie rejestracji skanu w przód wykonywana była manipulacja (zmiany w odpowiednim momencie wartości prądu tunelowego do wartości „manipulacyjnych”). Taka metoda jest szczególnie przydatna w sytuacji, gdy chcemy wiedzieć, czy dany proces manipulacji jest jednostopniowy, czy też zawiera w sobie kilka następujących sekwencyjnie ruchów.

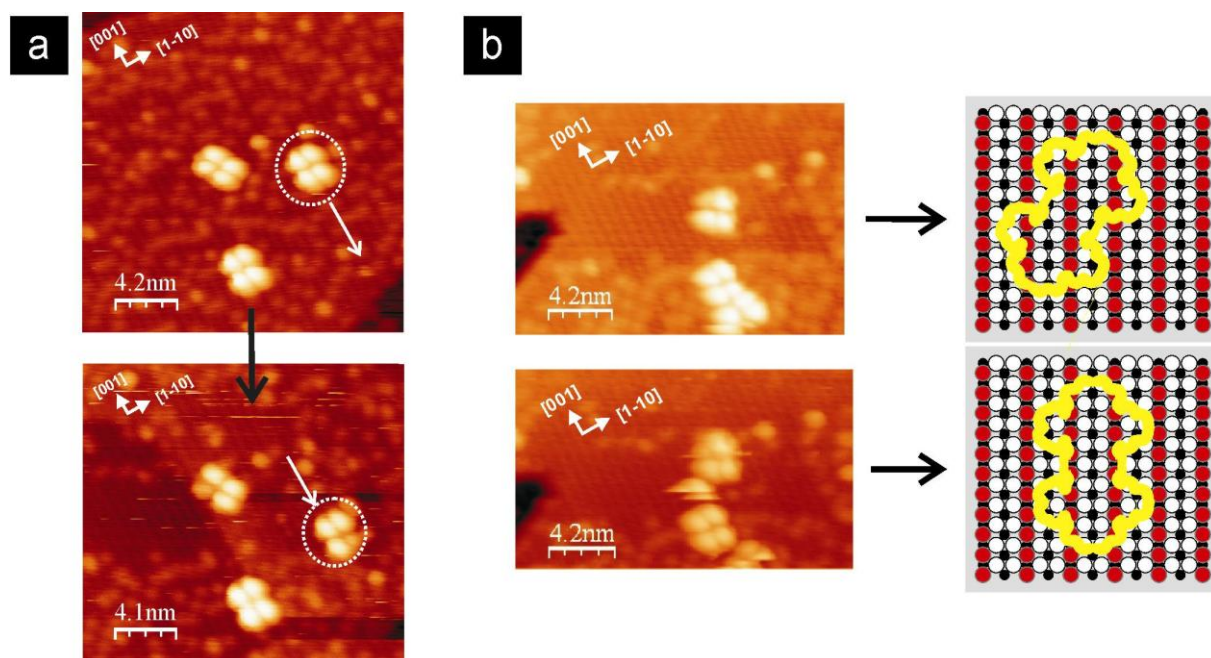
Pomiary wykazały, że molekuly zaadsorbowane wzdłuż rzędów podłoża (kierunek [001]) są niezwykle mobilne i dochodzi do bardzo wielu przypadków samoistnej manipulacji, to znaczy molekuly są przesuwane nawet przy bardzo niskich wartościach prądu tunelowego na poziomie 2 pA. Typowy przykład takiego procesu przedstawiony jest na rysunku 7.3.2 (skan w górę). Analiza sygnału manipulacji przedstawionego na rysunku 7.3.2b pokazuje, że molekuly są ciągnięte wzdłuż rzędów podłoża za igłą mikroskopu. Wniosek ten wynika

z występującego nagłego „pojawiania” się w sygnale miniętej wcześniej molekuly (strzałki wskazujące zacieniowane obszary na rysunku 7.3.2b).



Rysunek 7.3.2. Przykład samoistnej manipulacji molekuly Violet Lander na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$, a) obraz STM ukazujący przebieg manipulacji, b) sygnał manipulacji wskazujący na ciągnięcie molekuly za ostrzem mikroskopu; parametry skanowania: prąd tunelowy 2 pA, napięcie złącza tunelowego 2.5 V

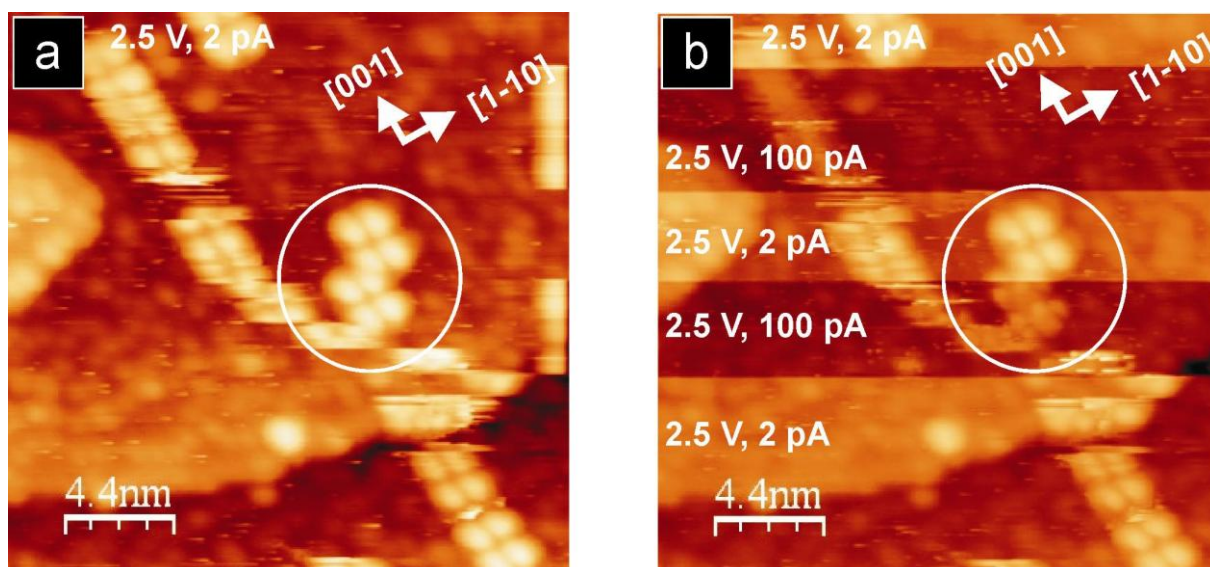
Manipulacji można wykonywać również w sposób kontrolowany poprzez zwiększenie prądu tunelowego o jeden lub dwa rzędy wielkości, do poziomu 20-200 pA. W takiej sytuacji wyróżnić można dwa odmienne procesy zaprezentowane na rysunku 7.3.3.



Rysunek 7.3.3. Przykłady typowych procesów manipulacji molekuł Violet Lander na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$, a) przesunięcie molekuly wzdłuż rzędów podłoża, b) przełączanie pomiędzy dwiema geometriami adsorpcji, kodowanie kolorów: biały – tlen, czerwony – tlen mostkowy, czarny – tytan; parametry skanowania: prąd tunelowy 2 pA, napięcie złącza tunelowego 2.5 V

Pierwszy z nich obejmuje molekuly zorientowane wzdluz rzędów podłoża i polega na kontrolowanym przesuwaniu tych molekul wzdluz rzędów (rysunek 7.3.3a). W drugim procesie możliwe jest przełączanie pomiędzy dwiema geometriami adsorpcji, to znaczy między orientacją wzdluz rzędów i ukośnie (rysunek 7.3.3b). Przesuwane molekuly mają tendencje do skakania na odległość dwóch, trzech, lub nawet więcej stałych sieci do ekwiwalentnego położenia. Molekuly zaadsorbowane w pozycji obróconej nie mogą zostać przesunięte aż do momentu, gdy nastąpi przełączenie do geometrii wzdluz rzędów. Ilustruje to możliwość odwracalnego unieruchomienia molekuly w specyficznym ułożeniu na powierzchni poprzez przełączanie ostrzem mikroskopu STM. Podobny efekt (tzw. *key-and-lock effect*) obserwowany był również wcześniej na powierzchni Cu(110) [227].

Mimo tego, że molekuly nie mają właściwie tendencji do tworzenia żadnych agregatów (również w efekcie wygrzewania), można zaobserwować występowanie niewielkiej liczby dimerów (a nawet trimerów). Powstają one najprawdopodobniej na skutek bardzo słabego oddziaływania nóg molekul, które obserwowane było wcześniej na powierzchni Cu(100) [249]. Jednakże formowanie takich małych grup jak dimery lub trimery zdaje się znacząco zmieniać właściwości ruchowe molekul na powierzchni. W wyniku łączenia molekul dochodzi do stabilizacji ich geometrii. Potwierdzają to próby manipulacji małych klastrów. Nie udało się zaobserwować ani jednego przypadku manipulacji molekul tworzących grupy, podczas gdy sąsiadujące pojedyncze molekuly zorientowane wzdluz rzędów podłoża były przesuwane. Typowy przykład próby manipulacji dimeru, wykonanej w trybie asymetrycznego skanu, pokazuje rysunek 7.3.4. Skan w tył wykonany jest w trybie obrazowania z prądem tunelowym na poziomie 2 pA. Wartość prądu tunelowego podczas skanu do przodu jest zmieniana pomiędzy wartością obrazowania (2 pA) oraz manipulacji (100 pA). Pomimo identycznych warunków jak w przypadku pojedynczych molekul (proszę zwrócić uwagę na pojedynczą molekulę przesuwaną w pobliżu klastra, przy wartości prądu na poziomie 100 pA dochodzi do niekontrolowanych przeskoków na sąsiednie rzędy w kierunku [1-10] oraz przeskoku ponad krawędzią tarasu rysunek 7.3.4) nie zaobserwowano manipulacji klastrem. Wskazuje to na stabilną strukturę klastra. Chociaż występowanie dimerów może wiązać się ze stabilizacją na defektach podłoża, to jednak dwie inne obserwacje, a mianowicie: (1) identyczna geometria wszystkich par (molekuly zawsze stykają się nogami), oraz (2) występowanie identycznie zorientowanych trimerów, sugerują istotny wpływ oddziaływań pomiędzy molekulami.



Rysunek 7.3.4. Przykład próby wykonania manipulacji na dimerze molekuł Violet Lander (oznaczonym białym okręgiem) na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$, obrazy uzyskane w asymetrycznym trybie obrazowania, na rysunku b) widoczne dwa różne kontrasty STM molekuły VL ukazujące nogi i rdzeń molekuły; parametry skanowania uwidocznione na rysunkach

Warto zauważyć jeszcze jeden efekt związany z obrazowaniem przy podwyższonej wartości prądu tunelowego (100 pA). Wygląd molekuły zasadniczo różni się od typowego ukazującego cztery maksima odpowiadające nogom. Podobnie jak w przypadku obrazowania z obniżoną wartością napięcia polaryzującego złącze tunelowe opisanym w rozdziale 7.1, również przy zwiększonej wartości prądu tunelowego obserwuje się obraz rdzenia molekuły (rysunek 7.3.4b, jedna z molekuł w białym pierścieniu). Oznacza to, że rdzeń molekuły można zaobserwować na dwa sposoby, albo obniżając wartość napięcia, albo też zwiększając prąd tunelowy. W obu przypadkach następuje przesunięcie igły mikroskopu w kierunku molekuły (podłoża). Zmiany w obrazie molekuł nie są wynikiem modyfikacji igły.

Próby wykonywania manipulacji na drugiej z badanych powierzchni, to jest $\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$, nie dały żadnych pozytywnych rezultatów. Nie udało się wykonywać żadnego rodzaju manipulacji w sposób kontrolowany. Porównując obserwacje z wynikami z powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ można wytłumaczyć zasadniczą różnicę w zachowaniu molekuł. Na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ mobilne okazały się jedynie molekuły ustawione wzdłuż rzędów rekonstrukcji powierzchni. Pozostałe molekuły ustawione ukośnie do kierunku $[001]$ były niemobilne aż do momentu obrotu do pozycji równoległej do rzędów. W przypadku powierzchni (011) wszystkie molekuły przyjmują geometrię ukośnie do rzędów podłoża, co wyklucza ich mobilność. Z powyższych obserwacji wynika, że molekuły VL poruszają się po powierzchni podczas manipulacji niejako ruchem chodzącym z nogami obracającymi się wokół wiązań typu σ . Rotacja taka umożliwiającą przemieszczanie możliwa

jest jednak tak długo, dopóki molekuly ustawione są równolegle do rzędów. Nie mogą "chodzić" molekuly ustawione ukośnie, gdyż wystające ponad powierzchnię rzędy atomów tlenu uniemożliwiają efektywne obracanie nóg. Ponieważ zaś na powierzchni (011) wszystkie molekuly zorientowane są ukośnie do rzędów, to nie ma możliwości prowadzenia kontrolowanej manipulacji molekuł.

7.4 Wnioski

Przeprowadzone eksperymenty pozwoliły dogłębnie zbadać geometrię adsorpcji molekuł Violet Lander na powierzchniach tlenku tytanu. Molekuły te na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ adsorbują pojedynczo w dwóch możliwych konfiguracjach różniących się stabilnością. Większość (~90%) molekuł przyjmuje geometrię z rdzeniem molekuly równoległym do kierunku $[001]$ podłoża, pozostałe molekuły są obrócone o kąt około 30° . W obu przypadkach nogi molekuly zajmują pozycje pomiędzy wystającymi rzędami atomów tlenu. Molekuły są prawdopodobnie unieruchomione na powierzchni wskutek oddziaływania nóg z powierzchnią w efekcie wysokiego stopnia możliwości adaptacji geometrii molekuly do powierzchni. Obecność atomów wodoru w nogach molekuł sugeruje możliwości tworzenia wiązań wodorowych z powierzchniowymi atomami tlenu. Nie zaobserwowano różnic w zachowaniu molekuł na powierzchni podłoża pokrytej grupami hydroksylowymi oraz czystej, z której grupy hydroksylowe usunięto na drodze skanowania mikroskopem STM z dużą wartością napięcia złącza tunelowego. Ponadto zaprezentowane zostały uzyskane po raz pierwszy obrazy STM aktywnego rdzenia molekuly.

W przypadku molekuł Violet Lander nanoszonych na powierzchnię $\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$ w temperaturze pokojowej zaobserwowano adsorpcję w jednej geometrii z rdzeniem molekularnym obróconym w stosunku do kierunku rzędów podłoża i czterema nogami umiejscowionymi pomiędzy wystającymi rzędami tlenowymi. Przy nanoszeniu na rozgrzaną do około 100°C powierzchnię zaobserwowano znaczące zwiększenie dyfuzji molekuł i formowanie krótkich łańcuchów na krawędziach tarasów.

W niniejszej pracy zaproponowano nowy sposób wykonywania manipulacji molekuł na powierzchniach silnie anizotropowych, który pozwala jednocześnie manipulować i obrazować molekuły dzięki wykorzystaniu asymetrycznego trybu skanowania. Po raz pierwszy prowadzono próby manipulacji dużych molekuł organicznych na powierzchni tlenku metalu. Próby wykonywania kontrolowanej manipulacji przyniosły sukces w przypadku molekuł na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$, gdzie zaobserwowano silny wpływ anizotropii struktury podłoża na przebieg procesów manipulacji. Pomiary wykazały, że molekuły zaadsorbowane w pozycji z rdzeniem ustawionym równolegle do rzędów rekonstrukcji podłoża wykazują mobilność i mogą być przesuwane wzdłuż rzędów, w przeciwieństwie do molekuł ustawionych ukośnie, które nie mogą być przesuwane. Zaobserwowano również możliwości dokonywania kontrolowanej zmiany orientacji molekuł z równoległej na

obróconą pod wpływem ostrza mikroskopu STM. Próby manipulacji prowadzone na dimerach molekuł wykazały, że są one stabilne i nie poddają się manipulacji. Podobnie nie zaobserwowano manipulacji molekuł na powierzchni $\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$, co można wyjaśnić niemożnością obracania nóg molekuł ze względu na adsorpcję ukośnie do rzędów podłoża. Przeprowadzone pomiary pozwalają stworzyć model przemieszczania molekuł po powierzchni, który ma charakter chodzenia wskutek rotacji nóg. Opisane właściwości sprawiają, że przedstawione układy są niezwykle obiecujące pod kątem zastosowań w nowoczesnych urządzeniach opierających się na koncepcjach elektroniki monomolekularnej.

Rozdział 8

Podsumowanie

Głównym zagadnieniem niniejszej pracy jest samoorganizacja nanostruktur molekularnych na powierzchniach ditlenku tytanu. W kontekście seryjnego stosowania układów zbudowanych z uporządkowanych struktur molekularnych metody samoorganizacji pozwalające budować nanostruktury równoległe na dużych obszarach wydają się być kluczowe. Wytwarzanie większych powierzchniowo struktur, takich jak pełne warstwy molekularne, prowadzi do modyfikacji chemicznych i fizycznych właściwości krystalicznego podłoża. Znajduje to praktyczne zastosowania w wielu dziedzinach poczynając od urządzeń optoelektronicznych, poprzez konstrukcję ogniw słonecznych, aż po katalizę i detektory gazów. Z tego względu w ostatnim czasie warstwy molekularne wytworzone na podłożach półprzewodnikowych i nieprzewodzących, takich jak np. tlenki metali, stały się przedmiotem rosnącego zainteresowania. Z drugiej strony, niskowymiarowe struktury, najczęściej kwazi-jednowymiarowe łańcuchy molekularne oraz pojedyncze molekuły, znajdują zastosowania w konstrukcji prototypowych układów, których funkcjonowanie dedykowane jest aplikacjom w przyszłościowych urządzeniach elektronicznych opartych na koncepcjach elektroniki monomolekularnej. W niniejszej pracy adsorpcja i samoorganizacja badana była na przykładach czterech modelowych molekuł organicznych. Wśród nich molekuły TPA są przedstawicielem stosunkowo niewielkich molekuł z pierścieniem aromatycznym. Molekuły PTCDA i CuPc stanowią przykłady dość dużych i płaskich molekuł organicznych, mających szerokie zastosowanie (m. in. jako barwniki organiczne) oraz zdolność do tworzenia wysokiej jakości uporządkowanych struktur. Ostatnie z poddanych eksperymentom molekuł, a mianowicie molekuły Violet Lander są przedstawicielami dużych molekuł

składających się z poliaromatycznego rdzenia zawieszonego na czterech nogach. Zostały one specjalnie zaprojektowane jako prototypowe druty molekularne pod kątem zastosowań w elektronice monomolekularnej. Wykorzystanie w przeprowadzonych eksperymentach różnych powierzchni krystalograficznych ditlenku tytanu pozwoliło na porównanie zachowania molekuł i ich zdolności do tworzenia obiektów supramolekularnych na podkładach różniących się geometrycznym rozmieszczeniem atomów. Z uwagi na częste wykorzystywanie ditlenku tytanu w formie proszkowej, w której występują różne powierzchnie krystalograficzne, znajomość zachowania molekuł na tych powierzchniach nabiera szczególnego znaczenia. Wszystkie wytworzone nanostruktury molekularne charakteryzowane były przy użyciu wysokorozdzielczego mikroskopu STM umożliwiającego prowadzenie pomiarów zarówno w temperaturze pokojowej, jak i w warunkach temperatury obniżonej do poziomu około $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ i dającego możliwości bardzo precyzyjnego obrazowania nanostruktur z rozdzielczością submolekularną.

Rozdział 4 pracy poświęcony jest tworzeniu uporządkowanej warstwy zbudowanej z molekuł TPA na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$. Eksperymenty pokazały możliwości wytworzenia dobrze uporządkowanej warstwy zbudowanej z molekuł zorientowanych pionowo, związanych kowalencyjnie z podłożem i powiązanych między sobą oddziaływaniami wodorowymi. Daje to unikalne możliwości zmodyfikowania właściwości chemicznych powierzchni podłoża dzięki ekspozycji grup karboksylowych na powierzchni warstwy. Umożliwia to przyszłościowe wykorzystanie stworzonego układu jako podłoża do dalszego wzrostu struktur takich, jak np. sieci metaloorganiczne (MOF), dających niezwykle możliwości gromadzenia gazów i wykorzystywane w pracach badawczych nad ogniwami paliwowymi oraz sensorami gazów. Charakteryzacja procesu wzrostu wykazała występowanie samoograniczenia przy pokryciu pełną warstwą molekularną, a także właściwości pasywujące warstwy, pozwalające na przechowywanie w powietrzu próbki pokrytej monowarstwą molekuł. Ta ostatnia właściwość jest szczególnie cenna w zastosowaniach struktury jako podkładu do wzrostu dalszych struktur, których fabrykacja następuje poza komorami wysokiej próżni. Przeprowadzone we współpracy z Wydziałem Chemii UJ obliczenia teoretyczne wykorzystujące teorię funkcjonału gęstości pozwoliły opisać strukturę warstwy molekularnej oraz pochodzenie różnych kontrastów obserwowanych w pomiarach mikroskopem STM. Poczynione obserwacje i wnioski mają charakter uniwersalny i mogą zostać uogólnione na zachowanie innych niedużych kwasów

karboksylowych zawierających pierścienie aromatyczne na powierzchni rutylu ditlenku tytanu.

W rozdziale 5 zaprezentowane zostały wyniki badań zachowania molekuł PTCDA na obu powierzchniach ditlenku tytanu. Molekuły PTCDA są jednymi z najszerzej badanych płaskich molekuł organicznych i często traktuje się je jako modelowy przykład takich molekuł. Przeprowadzone pomiary wykazały znaczne rozbieżności w zachowaniu molekuł na obu badanych powierzchniach ditlenku tytanu. Na najstabilniejszej powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ przy niskich pokryciach zaobserwowano tworzenie meandrujących łańcuszków molekularnych biegnących zasadniczo w poprzek rzędów rekonstrukcji podłoża i tworzonych wskutek oddziaływań elektrostatycznych trwałych momentów kwadrupolowych molekuł. Struktury te wykazują charakter metastabilny i poprzez wygrzewanie termiczne doprowadzić można do reorganizacji molekuł. W efekcie tworzy się struktura o symetrii $c(6 \times 2)$ wykazująca charakter cegiełki. Obliczenia teoretyczne potwierdziły wysnute na gruncie pomiarów mikroskopem STM wnioski odnośnie obserwowanych struktur. Wykazały one fizysorpcję molekuł na powierzchni poprzez polaryzacyjne oddziaływania indukowanych dipoli elektrycznych oraz wysoką mobilność molekuł wzdłuż rzędów podłoża. Tworzenie warstwy następuje w efekcie międzymolekularnych oddziaływań wodorowych. Jest to pierwszy obserwowany przypadek możliwości tworzenia uporządkowanej struktury supramolekularnej na powierzchni tlenku metalu w efekcie występowania wiązań wodorowych. Dotychczas tego typu efekty obserwowane były jedynie na metalach. Zupełnie inne efekty zostały osiągnięte dla molekuł na powierzchni $\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$. Wskutek finezyjnego współzawodnictwa oddziaływań międzymolekularnych oraz wiązania z podłożem obserwuje się formowanie kwazi-jednowymiarowych łańcuchów molekularnych, zachodzące jedynie w wąskim zakresie temperatur przy odpowiednio dobranej temperaturze podłoża. Utworzone struktury należą do bardzo rzadko obserwowanych łańcuchów zbudowanych z molekuł PTCDA. Eksperymenty z większą ilością molekuł doprowadziły do konkluzji, że uporządkowane struktury mogą być tworzone jedynie w bardzo ograniczonym zakresie, co wskazuje na zasadnicze różnice w zachowaniu molekuł na obu powierzchniach krystalograficznych podłoża.

Rozdział 6 poświęcony jest strukturom wytworzonym wskutek samoorganizacji molekuł CuPc. Pomiary pokazały, że zachowanie molekuł znacząco różni się na obu powierzchniach krystalograficznych i uporządkowane struktury mogą zostać wytworzone

jedynie na powierzchni $\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$. W eksperymentach wykonywanych w ramach tej pracy po raz pierwszy udało się uzyskać samoorganizację molekuł CuPc na powierzchni tlenku metalu. Pomiary mikroskopem STM wykazały silną anizotropowość dyfuzji molekuł po powierzchni i stabilizację molekuł w kwaziuporządkowanych łańcuchach molekularnych w momencie formowania monowarstwy. Na podstawie zarejestrowanych wysokorozdzielczych obrazów STM wykazane zostało, że molekuly nie tworzą silnych wiązań chemicznych z podłożem. Dalsze eksperymenty pokazały możliwości tworzenia uporządkowanych struktur drugiej warstwy. Po raz pierwszy doprowadzono również do nieobserwowanej wcześniej, kontrolowanej reorientacji molekuł w drugiej warstwie z pozycji horyzontalnej do pionowej w efekcie wygrzewania termicznego. Możliwość utworzenia uporządkowanej warstwy molekularnej, a także zmiany wzajemnej orientacji molekuł w sąsiadujących warstwach może mieć kluczowe znaczenie w konstrukcji ogniw słonecznych, gdzie molekuly CuPc wykorzystywane są jako barwniki. Zwłaszcza reorientacja molekuł daje ogromne możliwości zmiany właściwości elektronowych dwuwarstwy.

Ostatnia molekula wykorzystywana w eksperymentach przedstawiona jest w rozdziale 7. Jest nią molekula Violet Lander zaprojektowana specjalnie jako drut molekularny. W perspektywie daje ona możliwości wytworzenia odizolowanego od podłoża drutu molekularnego zbudowanego z wielu molekuł Violet Lander, stanowiących podstawowe ogniwo takiego drutu, odpowiednio umiejscowionych w procesach manipulacji ostrzem STM. Tego typu molekuly na powierzchniach tlenków metali były badane po raz pierwszy w prezentowanej pracy. Obserwacje wykazały, że w przeciwieństwie do powierzchni metalicznych, gdzie molekuly w temperaturze pokojowej najczęściej wykazują się dużą zdolnością do dyfuzji i adsorbują na krawędziach, w przypadku powierzchni ditlenku tytanu w większości przypadków obrazowane są na powierzchni tarasów. Przy tym, z uwagi na stosunkowo duże nierówności geometryczne powierzchni związane z występowaniem zrekonstruowanych rzędów podłoża, nogi molekuly ustawiają się w dolinach pomiędzy wystającymi rzędami. Czynnikiem ten jest decydujący dla przyjmowanej przez molekuly konformacji i prowadzi do znacząco różnych geometrii adsorpcji w przypadku różniących się wyraźnie strukturą dwóch powierzchni ditlenku tytanu. Na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ molekuly adsorbują z rdzeniem zorientowanym wzdłuż rzędów podłoża, w przeciwieństwie do powierzchni $\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$, gdzie struktura wymusza ułożenie molekuly pod kątem około 41° . Ma to poważne konsekwencje dla możliwości wykonywania kontrolowanej manipulacji sondą mikroskopu STM. Z uwagi na to, że molekula przemieszcza się wykonując

ruchy nogami wokół osi leżącej w płaszczyźnie rdzenia (zachowuje się jak chodzące czworonożne zwierzę), wystające rzędy rekonstrukcji powierzchni $\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$ uniemożliwiają wykonywanie manipulacji. Inna sytuacja ma miejsce na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$, gdzie najczęściej obserwowane ustawienie molekuly wzdłuż rzędów podłoża umożliwia jej swobodne przesuwanie wzdłuż rzędów. Daje to perspektywiczną możliwość utworzenia drutów molekularnych zbudowanych z sąsiadujących ze sobą molekuł Violet Lander. Przeprowadzone eksperymenty przemieszczania molekuł Violet Lander są pierwszymi próbami wykonywania kontrolowanej manipulacji nad dużymi molekułami organicznymi na powierzchniach tlenków metali.

Poniższa tabela przedstawia nanostruktury molekularne, które uzyskane zostały w badaniach prowadzonych w ramach niniejszej pracy.

Molekula	warunki	$\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$	$\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$
TPA	Nanoszone w temperaturze pokojowej	Uporządkowana warstwa o symetrii (2×1)	Brak samoorganizacji
PTCDA	Nanoszone w temperaturze pokojowej	Przy niepełnym pokryciu (rzędu 0.7 monowarstwy) łańcuchy molekuł; przy pełnym pokryciu uporządkowana warstwa o symetrii $c(6 \times 2)$	Brak wyraźnej samoorganizacji
	Wygryzewane w 100 °C	Uporządkowane struktury o symetrii $c(6 \times 2)$	Brak wpływu
	Wygryzewane w 150 °C	Zniszczenie uporządkowanych struktur	Brak wpływu
	Nanoszone w 100 °C	Uporządkowane struktury o symetrii $c(6 \times 2)$	Przy niepełnym pokryciu łańcuchy molekularne, przy pełnym pokryciu uporządkowane wyspy. Nanoszenie w 80 °C prowadzi do izolowanej adsorpcji pojedynczych molekuł
	Nanoszone w 150 °C	Uporządkowane struktury o symetrii $c(6 \times 2)$	Brak samoorganizacji

CuPc	Nanoszone w temperaturze pokojowej	Brak samoorganizacji	Kwazi-uporządkowana warstwa molekularna, wyspy drugiej warstwy uporządkowane w dwie fazy
	Wygryzewane lub nanoszone w 100 °C	Brak samoorganizacji	Kwazi-uporządkowana warstwa molekularna, wyspy drugiej warstwy uporządkowane w dwie fazy
	Wygryzewane lub nanoszone w 150 °C	Brak samoorganizacji	Kwazi-uporządkowana warstwa molekularna, wyspy drugiej warstwy uporządkowane w jedną fazę
	Wygryzewane lub nanoszone w 200 °C	Brak samoorganizacji	Kwazi-uporządkowana warstwa molekularna, wyspy drugiej warstwy uporządkowane w trzecią fazę z pionowo stojącymi molekułami
Violet Lander	Nanoszone w temperaturze pokojowej	Pojedyncze molekuły adsorbujące w dwóch geometriach	Pojedyncze molekuły adsorbujące na tarasach w jednej geometrii
	Wygryzewane w 100 °C	Pojedyncze molekuły adsorbujące w dwóch geometriach	Pojedyncze molekuły adsorbujące na tarasach w jednej geometrii
	Nanoszone w 100 °C	Pojedyncze molekuły adsorbujące w dwóch geometriach	Pojedyncze molekuły adsorbujące na krawędziach

Tabela 8.1. Nanostruktury molekularne uzyskane w ramach badań prezentowanych w niniejszej pracy

Bibliografia:

- [1] P. Palmgren, S. Yu, F. Hennies, K. Nilson, B. Akemark, M. Goethelid, *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 074707
- [2] S. Klacar, A. Hellman, I. Panas, H. Groenbeck, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 12610
- [3] V. Feyer, O. Plekan, N. Tsud, V. Lyamayev, V. Chab, V. Matolin, K.C. Prince, V. Carravetta, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 10922
- [4] M. Curreli, C. Li, Y.H. Sun, B. Lei, M.A. Gundersen, M.E. Thompson, C.W. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 6922
- [5] C. Bram, C. Jung, M. Stratmann, *Fresenius' J. Anal. Chem.* 358 (1997) 108
- [6] J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo, G.M. Whitesides, *Chem. Rev.* 105 (2005) 1103
- [7] A. Ulman, *Chem. Rev.* 96 (1996) 1533
- [8] X.Q. An, C.B. Cao, H.S. Zhu, *J. Cryst. Growth* 308 (2007) 340
- [9] M. Mrksich, G.M. Whitesides, *Trends Biotechnol.* 13 (1995) 228
- [10] S.Q. Sun, G.J. Lgett, *Nano Lett.* 7 (2007) 3753
- [11] C.E.D. Chidsey, *Science* 251 (1991) 919
- [12] B. Zhang, T. Kong, W. Xu, R. Su, Y. Gao, G. Cheng, *Langmuir* 26 (2010) 5815,
- [13] A. Teleki, N. Bjelobrk, S.E. Pratsinis, *Sens. Actuators, B, Chem.* 130 (2008) 449
- [14] B. Srinivasan, X. Huang, *Chirality* 20 (2008) 265
- [15] G.M. Whitesides, *Scient. Am.* 9 (1995) 114
- [16] S.R. Forrest, *Chem. Rev.* 97 (1997) 1793
- [17] S.I. Stupp, V. LeBonheur, K. Walker, L.S. Li, K.E. Huggins, M. Keser, A. Amstutz, *Science* 276 (1997) 384
- [18] K. Glöckler, C. Seidel, A. Soukopp, M. Sokolowski, E. Umbach, M. Böhringer, R. Berndt, W.D. Schneider, *Surf. Sci.* 405 (1998) 1
- [19] C. Seidel, R. Ellerbrake, L. Gross, H. Fuchs, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 195418
- [20] M. Schunack, L. Petersen, A. Kühnle, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, I. Johannsen, F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 456
- [21] M. Schunack, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 8493
- [22] J.V. Barth, J. Weckesser, N. Lin, A. Dmitriev, K. Kern, *Appl. Phys. A* 76 (2003) 645
- [23] M. Eremtchenko, J. A. Schäfer, F. S. Tautz, *Nature* 425 (2003) 602
- [24] O. Marchenko, J. Cousty, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 5363
- [25] P. Ruffieux, O. Gröning, M. Biemann, C. Simpson, K. Müllen, L. Schlapbach, P. Gröning, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 073409
- [26] C. Joachim, J.K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* 408 (2000) 541
- [27] M. Textor, L. Ruiz, R. Hofer, A. Rossi, K. Feldman, G. Haehner, N. D. Spencer, *Langmuir* 16 (2000) 3257

- [28] E. S. Gawalt, G. Lu, S. L. Bernasek, J. Schwartz, *Langmuir* 15 (1999) 8929,
- [29] Y. T. Tao, C. Y. Huang, D. R. Chiou, L. J. Chens, *Langmuir* 18 (2002) 8400,
- [30] P. E. Laibinis, J. J. Hickman, M. S. Wrighton, G. M. Whitesides, *Science* 245 (1989) 845
- [31] S. Pawsey, K. Yach, J. Halla, L. Reven, *Langmuir* 16 (2000) 3294
- [32] W. Gao, L. Dickinson, C. Grozinger, F. G. Morin, L. Reven, *Langmuir* 13 (1997) 115
- [33] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53
- [34] M.A. Henderson, J.M. White, H. Uetsuka, H. Onishi, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 14974
- [35] A. Grirrane, A. Corma, H. Garcia, *Science* 322 (2008) 1661
- [36] B. Li, J. Zhao, K. Onda, O.K.D. Jordan, J. Yang, H. Petek, *Science* 311 (2006,) 1436
- [37] S.V. Lamaka, M.L. Zheludkevich, K.A. Yasakau, R. Serra, S.K. Poznyak, M.G.S. Ferreira, *Prog. Org. Coat.* 58 (2007) 127
- [38] M.D. Hernandez-Alonso, I. Tejedor, J.M. Coronado, J. Soria, M.A. Anderson, *Thin Solid Films* 502 (2006) 125
- [39] I. Paulios, P. Spathis, A. Grigoriadou, K. Delidou, P. Tsoumparis, *J. Environ. Sci. Health A* 34 (1999) 1455
- [40] A.M. Ruiz, A. Cornet, K. Shimano, J.R. Morante, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B* 108 (2005) 34
- [41] B. Such, praca doktorska, IF UJ, Kraków 2002
- [42] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* 6 (1961) 57
- [43] J. Tersoff, D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 1998
- [44] J. Tersoff, D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* 31 (1985) 805
- [45] Leo Gross, praca doktorska, Freie Universitaet, Berlin, 2005
- [46] C.J. Chen, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 448
- [47] C.J. Chen, *J. Vac. Sci. Technol. A* 9 (1991) 44
- [48] C. Noguera, *Phys. Rev. B* 42 (1988) 1629
- [49] D.M. Eigler, C.P. Lutz, W.E. Rudge, *Nature* 352 (1991) 600
- [50] J.A. Stroscio D.M. Eigler, *Science* 254 (1991) 1319
- [51] Saw-Wai Hla, *J. Vac. Sci. Technol. B* 23 (2005) 1351-1360
- [52] K.F. Braun, K.-H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 096801
- [53] M.F. Crommie, C.P. Lutz, D.M. Eigler, *Science* 262 (1993) 218
- [54] E.J. Heller, M.F. Crommie, C.P. Lutz, D.M. Eigler, *Nature* 369 (1994) 464
- [55] S.-W. Hla, K.-F. Braun, B. Wassermann, K.-H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 208302
- [56] S.-W. Hla, K.-F. Braun, V. Iancu, A. Deshpande, *Nano Lett.* 4 (2004) 1997
- [57] S.W. Hla, K. F. Braun, K.-H. Rieder, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 201402R
- [58] J. Repp, G. Meyer, F.E. Olsson, M. Persson, *Science* 305 (2004) 493
- [59] L. Bartels, B.V. Rao, A. Liu, *Chem. Phys. Lett.* 385 (2004) 36
- [60] L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, D. Velic, E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 2004

- [61] L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 697
- [62] L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 213
- [63] P.H. Beton, A.W. Dunn, P. Moriarty, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 1075
- [64] X. Bouju, C. Joachim, C. Girard, *Phys. Rev. B* 59 (1999) R7845
- [65] D.M. Eigler, E.K. Schweizer, *Nature* 344 (1990) 524
- [66] L. Gross, F. Moresco, M. Alemani, H. Tang, A. Gourdon, C. Joachim, K.-H. Rieder, *Chem. Phys. Lett.* 371 (2003) 750
- [67] K.-F. Braun, S.-W. Hla, *Nano Lett.* 5 (2005) 73
- [68] G. Dujardin, A. Mayne, O. Robert, F. Rose, C. Joachim, H. Tang, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 3085
- [69] I.-W. Lyo, P. Avouris, *Science* 253 (1991) 173
- [70] S.W. Hla, G. Meyer, K.-H. Rieder, *Chem. Phys. Lett.* 370 (2003) 431
- [71] S.-W. Hla, G. Meyer, K.-H. Rieder, *ChemPhysChem* 2 (2001) 361
- [72] S.-W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 2777
- [73] T. Komeda, Y. Kim, M. Kawai, B.N.J. Persson, H. Ueba, *Science* 295 (2002) 2055
- [74] L.J. Lauhon, W. Ho, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 1527
- [75] P. Avouris, *Acc. Chem. Res.* 28 (1995) 95
- [76] D. M. Eigler E. K. Schweizer, *Nature* 344 (1990) 524
- [77] K.-F. Braun, S.-W. Hla, *Nano Lett.* 5 (2005) 73
- [78] F. Moresco, G. Meyer, K.-H. Rieder, H. Tang, A. Gourdon, C. Joachim, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 088302
- [79] F. Moresco, G. Meyer, K.-H. Rieder, H. Tang, A. Gourdon, C. Joachim, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 306
- [80] T.T. Tsong, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 13703
- [81] J.W. Gadzuk, *Surf. Sci.* 342 (1995) 345
- [82] B.C. Stipe, M.A. Rezaei, W. Ho, S. Gao, M. Persson, B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 4410
- [83] G. Dujardin, R.E. Walkup, P. Avouris, *Science* 255 (1992) 1232
- [84] O. Bikondoa, C. L. Pang, R. Ithin, C. A. Muryn, H. Onishi, G. Thornton, *Nat. Mater.* 5 (2006) 189
- [85] N. Henningsen, R. Rurali, K.J. Franke, I. Fernandez-Torrente, J.I. Pascual, *Appl. Phys. A* 93 (2008) 241
- [86] J.V. Barth, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 58 (2007) 375
- [87] G. Whitesides, J. Mathias, T. Christopher, *Science* 29 (1991) 254
- [88] J.V. Barth, *Surf. Sci. Rep.* 40 (2000) 75
- [89] J.V. Barth, G. Costantini, K. Kern, *Nature* 437 (2005) 672
- [90] J. Weckesser, J.V. Barth, K. Kern, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 161404
- [91] J. Weckesser, J.V. Barth, K. Kern, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 5351

- [92] M. Schunack, T.R. Linderoth, F. Rosei, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 15610258
- [93] A. Kuehnle, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 14 (2009) 157
- [94] T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado, Y. Okuno, S. Mashiko, *Nature* 413 (2001) 619
- [95] P. Messina, A. Dmitriev, N. Lin, H. Spilmann, M. Abel, J.V. Barth, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 14000
- [96] G. Pawin, K.L. Wong, K.Y. Kwom, L. Bartels, *Surf. Sci.* 313 (2006) 961
- [97] A. Kuehnle, L.M. Molina, T.R. Linderoth, B. Hammer, F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 086101
- [98] F. Zasada, W. Piskorz, S. Godlewski, J.S. Prauzner-Bechcicki, A. Tekiel, J. Budzioch, P. Cyganik, M. Szymoński, Z. Sojka, *J. Phys. Chem. C* (2011), DOI: 10.1021/jp111014r
- [99] W. Piskorz, F. Zasada, S. Godlewski, A. Tekiel, J. Budzioch, Z. Sojka, M. Szymoński, dane nieopublikowane
- [100] „Computational Condensed Matter Physics”, S. Bluegel, G. Gompper, E. Koch, H. Mueller-Krumbhaar, R. Spatschek, R.G. Winkler, Schriften des Forschungszentrum Juelich 2006, rozdział A1 autorstwa R. Zellera „Introduction to Density-Functional Theory”
- [101] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* 15 (2006) 1787
- [102] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* 12 (2004) 1463
- [103] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864
- [104] M. Levy, *PNAS* 76 (1979) 6062
- [105] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133
- [106] I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro, *Rev. Sci. Instrum.* 78 (2007) 013705
- [107] J. Hafner, *J. Comput. Chem.* 29 (2008) 2046
- [108] S. Wendt, R. Schaub, J. Matthiesen, E.K. Vestergaard, E. Wahlstroem, M.D. Rasmussen, P. Thorstrup, L.M. Molina, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, B. Hammer, F. Besenbacher, *Surf. Sci.* 598 (2005) 226
- [109] S. Suzuki, K. Fukui, H. Onishi, Y. Iwasawa, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 2156
- [110] R. Schaub, P. Thorstrup, N. Lopez, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, J.K. Norskov, F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 266104
- [111] R. Schaub, E. Wahlstroem, A. Ronnau, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, *Science* 299 (2003) 377
- [112] C.L. Pang, R. Lindsay, G. Thornton, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 2328
- [113] W. Busayaporn, X. Torrelles, A. Wander, S. Tomić, A. Ernst, B. Montanari, N. M. Harrison, O. Bikondoa, I. Joumard, J. Zegenhagen, G. Cabailh, G. Thornton, R. Lindsay, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 153404
- [114] N. Nilius, *Surf. Sci. Rep.* 64 (2009) 595

- [115] C.M. Yim, C.L. Pang, G. Thornton, *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010) 036806
- [116] A.C. Papageorgiou, N.S. Beglitis, C.L. Pang, G. Teobaldi, G. Cabailh, Q. Chen, A.J. Fisher, W.A. Hofer, G. Thornton, *PNAS* 107 (2010) 2391
- [117] S. Wendt, P.T. Sprunger, E. Lira, G.K.H. Madsen, Z. Li, J.O. Hansen, J. Matthiesen, A. Blekinge-Rasmussen, E. Laegsgaard, B. Hammer, F. Besenbacher, *Science* 320 (2008) 1755
- [118] C. Sanchez-Sanchez, C. Gonzalez, P. Jelinek, J. Mendez, P.L. de Andres, J.A. Martin-Gago M.F. Lopez, *Nanotechnology* 21 (2010) 405702
- [119] T.J. Beck, A. Klust, M. Batzill, U. Diebold, C. Di Valentin, A. Selloni, 2004 *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 036104
- [120] T. Kubo, H. Orita, H. Nozoye, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 10474
- [121] X. Torrelles, G. Cabailh, R. Lindsay, O. Bikondoa, J. Roy, J. Zegenhagen, G. Teobaldi, W.A. Hofer, G. Thornton, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 185501
- [122] X.Q. Gong, N. Khorshidi, A. Stierle, V. Vonk, C. Ellinger, H. Dosch, H. Cheng, A. Selloni, Y. He, O. Dulub, U. Diebold, *Surf. Sci.* 603 (2009) 138
- [123] S.E. Chamberlin, C.J. Hirschmugl, H.C. Poon, D.K. Saldin, *Surf. Sci.* 603 (2009) 3367
- [124] O. Dulub, C. Di Vlentini, A. Selloni, U. Diebold, *Surf. Sci.* 600 (2006) 4407
- [125] Y. He, W.-K. Li, X.-Q. Gong, O. Dulub, A. Selloni U. Diebold, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 10329
- [126] M. Slédz, J. Janczak, R. Kubiak, *J. Mol. Struct.* 595 (2001) 77
- [127] G. Ferey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble I. Margiolaki, *Science* 309 (2005) 2040
- [128] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe O.M. Yaghi, *Science* 295 (2002) 469
- [129] S. Clair, S. Pons, A. P. Seitsonen, H. Brune, K. Kern, J.V. Barth, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 14585
- [130] T. Suzuki, T. Lutz, D. Payer, N. Lin, S.L. Tait, G. Costantini, K. Kern, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 6498
- [131] S. Stepanow, T. Strunskus, M. Lingenfelder, A. Dmitriev, H. Spillmann, N. Lin, J.V. Barth, C. Woell, K. Kern, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 19392
- [132] M.E. Canas-Ventura, F. Klappenberger, S. Clair, S. Pons, K. Kern H. Brune, T. Strunskus, C. Woell, R. Fasel, J.V. Barth, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 184710
- [133] N. Lopez, Z. Lodziana, F. Illas, M. Salmeron, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 146103
- [134] T. Mitsui, M.K. Rose, E. Fomin, D. F. Ogletree, M. Salmeron, *Nature* 422 (2003) 705
- [135] W. Eberhardt, S.G. Louie, E.W. Plummer, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 465
- [136] M.K. Rose, A. Borg, T. Mitsui, D.F. Ogletree, M. Salmeron, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 10927
- [137] M.A. Lingenfelder, H. Spillmann, A. Dmitriev, S. Stepanow, N. Lin, J.V. Barth and K. Kern, *Chem.–Eur. J.* 10 (2004) 1913

- [138] S. Stepanow, M. Lingenfelder, A. Dmitriev, H. Spillmann, E. Delvigne, N. Lin, X. Deng, C. Cai, J.V. Barth, K. Kern, *Nat. Mater.* **3** (2004) 229
- [139] J.V. Barth, G. Costantini K. Kern, *Nature* **437** (2005) 671
- [140] S. Clair, S. Pons, H. Brune, K. Kern J.V. Barth, *Angew. Chem., Int. Ed.* **44** (2005) 7294
- [141] D.S. Martin, R J. Cole, S. Haq, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 155427
- [142] T. Suzuki, T. Lutz, D. Payer, N. Lin, S.L. Tait, G. Costantini, K. Kern, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (2009) 6498
- [143] Q. Guo, E.M. Williams, *Surf. Sci.* **433** (1999) 322
- [144] J. Schnadt, J.N. O'Shea, L. Patthey, J. Schliessling, J. Krempasky, M. Shi, N. Martensson, P.A. Bruhwiler, *Surf. Sci.* **544** (2003) 74
- [145] J. Schnadt, J. Schliessling, J.N. O'Shea, S.M. Gray, L. Patthey, M.K.J. Johansson, M. Shi, J. Krempasky, J. Ahlund, P.G. Karlsson, P. Persson, N. Martensson, P.A. Bruhwiler, *Surf. Sci.* **540** (2003) 39
- [146] I. Lyubinetzky, Z.Q. Yu, M.A. Henderson, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 4342
- [147] F.S. Tautz, *Prog. Surf. Sci.* **82** (2007) 479
- [148] R. Scholz et al., *Phys. Rev. B* **61** (2000) 13659
- [149] C.H. Schwalb, M. Marks, S. Sachs, A. Schoell, F. Reinert, E. Umbach, U. Hoefer, *Eur. Phys. J. B* **75** (2010) 23
- [150] S.R. Forrest, M.L. Kaplan, P.H. Schmidt, *J. Appl. Phys.* **55** (1984) 1492
- [151] C.I. Wu, Y. Hirose, H. Sirringhaus, A. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **272** (1997) 43
- [152] J.B. Gustafsson, E. Moons, S.M. Widstrand, L.S.O. Johansson, *Surf. Sci.* **600** (2006) 4758
- [153] I.G. Hill, A. Kahn, Z.G. Zoos, R.A. Pascal Jr., *Chem. Phys. Lett.* **327** (2000) 181
- [154] F. Pump, R. Temirov, O. Neucheva, S. Soubatch, F.S. Tautz, M. Rohlfig G. Cuniberti, *Appl. Phys. A* **93** (2008) 335
- [155] L. Romaner, D. Nabok, P. Puschnig, E. Zojer C. Ambrosch-Draxl *New J. Phys.* **11** (2009) 053010
- [156] S. Duhm, A. Gerlach, I. Salzmann, B. Broker, R.L. Johnson, F. Schreiber, N. Koch, *Org. Electr.* **9** (2008) 111
- [157] R. Temirov, S. Soubatch, A. Luican, F.S. Tautz, *Nature* **444** (2006) 350
- [158] Y. Zou, L. Killian, A. Schöll, T. Schmidt, R. Fink, E. Umbach, *Surf. Sci.* **600** (2006) 1240
- [159] M. Sokolowski, M. Schneider, E. Umbach, *Chem. Phys.* **325** (2006) 185
- [160] S.K.M. Henze, O. Bauer, T.L. Lee, M. Sokolowski, F.S. Tautz, *Surf. Sci.* **601** (2007) 1566
- [161] M. Rohlfig, R. Temirov, F.S. Tautz, *Phys. Rev. B* **76** (2007) 115421
- [162] C. Loppacher, U. Zerweck, L. M. Eng, S. Gemming, G. Seifert, C. Olbrich, K. Morawetz, M. Schreiber, *Nanotechnology* **17** (2006) 1568
- [163] J.P. Jalkanen, F. Zerbetto, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 5595
- [164] F.S. Tautz, S. Sloboshanin, J.A. Schaefer, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 16933

- [165] D. Braun, A. Schirmeisen, H. Fuchs, *Surf. Sci.* 575 (2005) 3
- [166] C. Weiss, C. Wagner, R. Temirov F.S. Tautz, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 11864
- [167] M. Mura, X. Sun, F. Silly, H.T. Jonkman, G.A.D. Briggs, M.R. Castell, L.N. Kantorovich, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 195412
- [168] I. Chizhov, A. Kahn, G. Scoles, *J. Cryst. Growth* 208 (2000) 449
- [169] S. Mannsfeld, M. Toerker, T. Schmitz-Hübsch, F. Sellam, T. Fritz, K. Leo, *Org. Electr.* 2 (2001) 121
- [170] E.V. Tsiper, Z.G. Soos, W. Gao, A. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* 360 (2002) 47
- [171] H. Vázquez, F. Flores, R. Oszwaldowski, J. Ortega, R. Pérez, A. Kahn, *Appl. Surf. Sci.* 234 (2004) 107
- [172] T. Wagner, A. Bannani, C. Bobisch, H. Karacuban, M. Stohr, M. Gabriel, R. Moller, *Org. Electr.* 5 (2004) 35
- [173] M. Sokolowski, L. Kilian, E. Umbach, *Surf. Sci.* 600 (2006) 2633
- [174] J. Mendez, N. Nicoara, E. Roman, J.M. Gomez-Rodriguez, J.A. Martin-Gago, *Org. Electr.* 7 (2006) 287
- [175] H. Proehl, R. Nitsche, T. Dienel, K. Leo, T. Fritz, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 165207
- [176] C. Bobisch, T. Wagner, A. Bannani, R. Moller, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 9804
- [177] S.A. Komolov, N.B. Gerasimova, Y.G. Aliaev, A.G. Sidorenko, *Physics of Low-Dimensional Structures* (2002) 253
- [178] S.A. Komolov, N.B. Gerasimova, A.G. Sidorenko, Y.G. Aliaev, *Physics of Low-Dimensional Structures* (2001) 93
- [179] A. Gerlach, S. Sellner, F. Schreiber, N. Koch, J. Zegenhagen, *Physical Review B* 75 (2007) 045401
- [180] T. Wagner, A. Bannani, C. Bobisch, H. Karacuban, R. Moller, *J. Phys.: Cond. Matt.* 19 (2007) 056009
- [181] M. Gabriel, M. Stohr, R. Moller, *Appl. Phys. A* (Materials Science Processing) 74 (2002) 303
- [182] M. Stohr, M. Gabriel, R. Moller, *Europhys. Lett.* 59 (2002) 423
- [183] M. Stohr, M. Gabriel, R. Moller, *Surf. Sci.* (2002) 330
- [184] A. Schmidt, T.J. Schuerlein, G.E. Collins, N.R. Armstrong, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 11770
- [185] M.V. Tiba, O. Kurnosikov, C.F.J. Flipse, B. Koopmans, H.J.M. Swagten, J.T. Kohlhepp, W.J.M. de Jonge, *Surf. Sci.* 498 (2002) 161
- [186] T.J. Schuerlein, N.R. Armstrong, *J. Vac. Sci. Tech. A* 12 (1994) 1992
- [187] T.J. Schuerlein, A. Schmidt, P.A. Lee, K.W. Nebesny, N.R. Armstrong, *J. J. Appl. Phys.* 34 (1995) 3837
- [188] A. Kraft, R. Temirov, S.K.M. Henze, S. Soubatch, M. Rohlfing, F.S. Tautz, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 041402
- [189] M. Rohlfing, R. Temirov, F.S. Tautz, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 115421

- [190] M. Bohringer, W.D. Schneider, K. Glockler, E. Umbach, R. Berndt, *Surf. Sci.* 419 (1998) L95
- [191] Y. Hirose, S.R. Forrest, A. Kahn, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 14040
- [192] T. Soubiron, F. Vaurette, J.P. Nys, B. Grandidier, X. Wallart, D. Stiévenard, *Surf. Sci.* 581 (2005) 178
- [193] G. Sazaki, T. Fujino, J.T. Sadowski, N. Usami, T. Ujihara, K. Fujiwara, T. Sakurai, K. Nakajima, *J. Jap. Assoc. Cryst. Growth* 30 (2003) 111
- [194] C. Kendrick, A. Kahn, S. R. Forrest, *Appl. Surf. Sci.* 104 (1996) 586]
- [195] C. Kendrick, A. Kahn, *J. Cryst. Growth* 181 (1997) 181
- [196] B. Such, G. Goryl, S. Godlewski, J.J. Kolodziej, M. Szymoński, *Nanotechnology* 19 (2008) 475705
- [197] C. Loppacher, U. Zerweck, L.M. Eng, S. Gemming, G. Seifert, C. Olbrich, K. Morawetz, M. Schreiber, *Nanotechnology* 17 (2006) 1758
- [198] T. Kunstmann, A. Schlarb, M. Fendrich, T. Wagner, R. Möller, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 121403
- [199] G. Goryl, S. Godlewski, J.J. Kolodziej, M. Szymoński, *Nanotechnology* 19 (2008) 185708
- [200] N. Nicoara, Z. Wei, J. M. Gomez-Rodriguez, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 14935
- [201] P.H. Lippel, R.J. Wilson, M.D. Miller, C. Woll, S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989) 171
- [202] T. Schwieger, H. Peisert, M.S. Golden, M. Knapfer, J. Fink, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 155207
- [203] H. Karacuban, M. Lange, J. Schaffert, O. Weingart, T. Wagner, R. Möller, *Surf. Sci. Lett.* 603 (2009) L39
- [204] T.G. Gopakumar, M. Lackinger, M. Hackert, F. Muller, M. Hietschold, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 7839
- [205] S. Yin, C. Wang, B. Xu, C. Bai, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 9044
- [206] M. Takada, H. Tada, *Chem. Phys. Lett.* 392 (2004) 265
- [207] J.Y. Grand, T. Kunstmann, D. Hoffmann, A. Haas, M. Dietsche, J. Seifritz, R. Moller, *Surf. Sci.* 366 (1996) 403
- [208] K. W. Hipps, X. Lu, X.D. Wang, U. Mazur, *J. Phys. Chem.* 1996 (1996) 11207
- [209] K.W. Hipps, D.E. Barlow, U. Mazur, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 2444
- [210] D.E. Barlow, K.W. Hipps, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 5993
- [211] H. Huang, W. Chen, S. Chen, D.C. Qi, X.Y. Gao, A. T.S. Wee, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 163304
- [212] J. Gardener, J.H.G. Ow, K. Miki, S. Heutz, *Surf. Sci.* 602 (2008) 843
- [213] A. Hoshino, T. Takenaka, M. Izukashi, H. Yoshida, H. Miyaji, *J. J. Appl. Phys.* 43 (2004) 4344
- [214] A. Hoshino, Y. Takenaka, H. Miyaji, *Acta Crystallographica B* 59 (2003) 393
- [215] Y. Wang, Y. Ye, K. Wu, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 17960
- [216] P. Palmgren, B.R. Priya, N.P.P. Niraj, M. Gothelid, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006) 3602

- [217] P. Palmgren, K. Nilson, S. Yu, F. Hennies, T. Angot, C. I. Nlebedim, J.-M. Layet, G. Le Lay, M. Gothelid, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 5972
- [218] S. Yu, S. Ahmadi, P. Palmgren, F. Hennies, M. Zuleta, M. Gothelid, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 13765
- [219] M. Magoga, C. Joachim, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 4722
- [220] Y. Naitoh, F. Rosei, P. Jiang, P. Thorstrup, A. Gourdon, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, C. Joachim, F. Besenbacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 2092
- [221] S. Godlewski, G. Goryl, A. Gourdon, J.J. Kolodziej, B. Such, M. Szymonski, *ChemPhysChem* 10 (2009) 2026
- [222] V.J. Langlais, R.R. Schlittler, H. Tang, A. Gourdon, C. Joachim, J.K. Gimzewski, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 2809
- [223] F. Rosei, M. Schunack, Y. Naitoh, P. Jiang, A. Gourdon, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, C. Joachim, F. Besenbacher, *Prog. Surf. Sci.* 71 (2003) 95
- [224] M. Schunack, F. Rosei, Y. Naitoh, P. Jiang, A. Gourdon, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, C. Joachim, F. Besenbacher, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 6259
- [225] F. Rosei, M. Schunack, P. Jiang, A. Gourdon, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, C. Joachim, F. Besenbacher, *Science* 296 (2002) 328
- [226] R. Otero, F. Rosei, Y. Naitoh, P. Jiang, P. Thostrup, A. Gourdon, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, C. Joachim, F. Besenbacher, *Nano Lett.* 4 (2004) 75
- [227] R. Otero, F. Hümmelink, F. Sato, S. B. Legoas, P. Thostrup, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, D.S. Galvao, F. Besenbacher, *Nat. Mat.* 3 (2004) 779
- [228] F. Moresco, L. Gross, M. Alemani, K.-H. Rieder, H. Tang, A. Gourdon, C. Joachim, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 036601
- [229] L. Savio, F. Moresco, L. Gross, A. Gourdon, C. Joachim, K.-H. Rieder, *Surf. Sci.* 585 (2005) 38
- [230] J. Kuntze, R. Berndt, P. Jiang, H. Tang, A. Gourdon, C. Joachim, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 233405
- [231] T. Zambelli, H. Tang, J. Lagoute, S. Gauthier, A. Gourdon, C. Joachim, *Chem. Phys. Lett.* 348 (2001) 1
- [232] Letizia Savio, Leo Gross, Karl-Heinz Rieder, Andre Gourdon, Christian Joachim, Francesca Moresco, *Chem. Phys. Lett.* 428 (2006) 331
- [233] P. Rahe, M. Nimmrich, A. Nefedov, M. Naboka, C. Woll, A. Kuhnle, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 17471
- [234] M.L. Sushko, A.Y. Gal, A.L. Schluger, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 4853
- [235] <http://theory.cm.utexas.edu/vtsttools/code>
- [236] T. Ito, P. Buhlmann, Y. Umazewa, *Anal. Chem.* 70 (1998) 255
- [237] T. Ito, P. Buhlmann, Y. Umazewa, *Anal. Chem.* 71 (1999) 1699
- [238] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Nature* 402 (1999) 276

- [239] A. Sasahara, C.L. Pang, H. Onishi, *J. Phys. Chem. C* 110 (2006) 4751
- [240] M. Ikeda, N. Koide, L. Han, A. Sasahara, H. Onishi, *Langmuir* 24 (2008) 8056
- [241] J.B. Gustafsson, H.M. Zhang, L.S.O. Johansson, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 155414
- [242] T. Dienel, C. Loppacher, S.C.B. Mannsfeld, R. Forker, T. Fritz, *Adv. Mater.* 20 (2008) 959
- [243] J. Mendez, R. Caillard, G. Otero, N. Nicoara, J.A. Martin-Gogo, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2048
- [244] V.M. Rozenbaum, A.M. Mebel, S.H. Lin, *Mol. Phys.* 99 (2001) 1883
- [245] K.W. Hipps, X. Lu, X.D. Wang, U. Mazur, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 11207
- [246] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimar, M. Mikami, K. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 3746
- [247] L. Grill, F. Moresco, P. Jiang, C. Joachim, A. Gourdon, K.-H. Rieder, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 035416
- [248] R. Otero, F. Hummerlink, F. Sato, S.B. Legoas, P. Thorstrup, E. Lagsgaard, I. Stensgaard, D.S. Galvao, F. Besenbacher, *Nat. Mater.* 3 (2004) 779
- [249] T. Zambelli, S. Goudeau, J. Lagoute, A. Gourdon, X. Bouju, S. Gauthier, *ChemPhysChem* 7 (2006) 1917