

Wersja angielska

We have investigated the DA molecule TTF-dppz (Tetrathiafulvalene-Fused Dipyrrophenazine) [C. Jia et al., Chem. Eur. J., 13 (2007)] on metal substrates. To resolve the problem of decomposition of the molecule we performed mass spectroscopy measurements in the group of R. Möller in Duisburg, Germany. They provide a mass spectrometer with a mass range of 1000u which enabled us to analyze the molecules while evaporating them. The molecule is expected to have a mass of 629u, nevertheless we haven't found an indication for it after UHV evaporation. Instead only several peaks with lower mass (32, 34, 76, 118) have been found which might be related to fragments of the molecule (Fig. 1a). Therefore electro spray deposition might avoid the fragmentation of the molecule in future experiments.

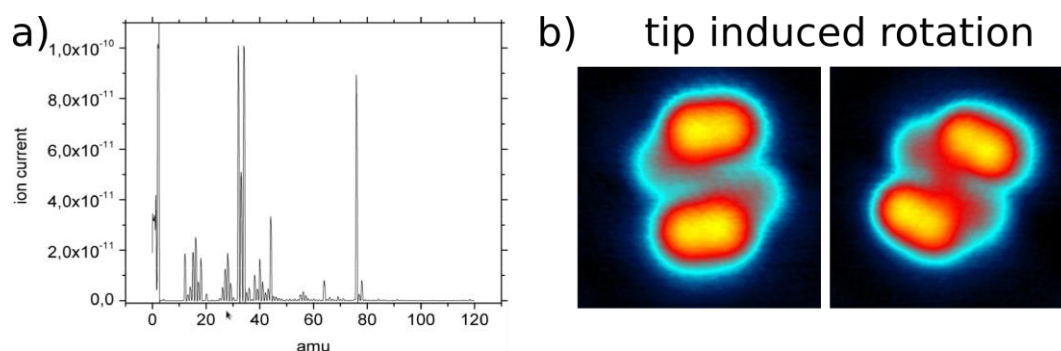


Fig 1 . a) mass spectrum of TTF-dppz molecules; b) a porphyrine molecule in two different configurations

Furthermore, we investigated the mechanical properties of free-based porphyrins confined on Cu(111) in the saddle conformation via combined AFM/STM measurements of force and current with sub-Ångström precision (Fig. 1b). We observed a reliable method of creating Cu-coordinated bonds between specific end-groups of the molecules and the AFM tip and could apply site-dependent vertical forces on the molecular structure. In this way we induced localized deformation which leads to a mechanically-induced rotation of the molecules in a reproducible manner.

Such systematic studies might also open the way for mechanically-driven manipulation techniques or local force-induced chemical reactions at the atomic scale. More details have to be evaluated within the next several months.

Subsequently, we have performed the first test with our molecular electro spray in UHV and succeed to image molecules on a metallic surface with a NCAFM at room temperature. The chosen molecules for the experiments come from a mixed powder of C_{60} (80%) and C_{70} (20%) and the sample is Cu(111). The solution we used, is a mixture of Toluene and Acetonitrile (4:1), which is the same solution than in [C. J. Satterley et al., Nanotechnology, vol. 18, no. 45, p. 455304, Nov. 2007]. In this solution, the molecule concentration is not precisely known. Different exposure time and annealing of the sample with molecules were performed. For an deposition time of 2 minutes, followed by an annealing of the sample at 200°C for 1h, it has been possible to image some molecules on the surface. Large scale topography (Fig. 2) images shows different area on the Cu(111) surface. Figure 3 is a higher resolution, close to a step-edge of Fig. 2, where an organized island of C_{60} (C_{70}) is observed.

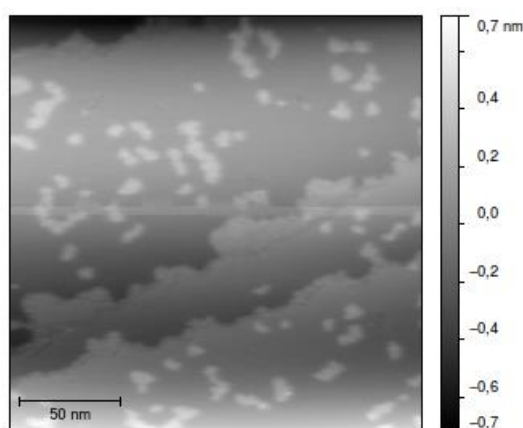


Fig. 21: Topography (500nm)², NCL cantilever

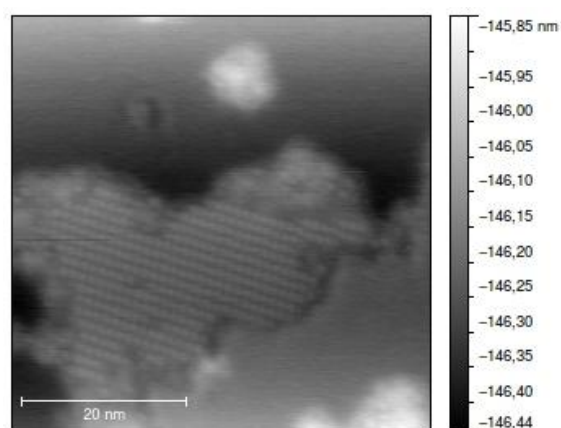


Fig. 3: Topography (50nm)², NCL cantilever

Figures 4 and 5 show higher resolution images of the molecular island observed in Fig 3. As seen on these different figures, we succeed to image molecules deposited on the Cu(111) surface with the molecular electro spray.

During these first experiments different parameters appear to be very important for the quality of the spray deposition. Therefore, the solution type, the molecular concentration and the position of the different capillary need to be tuned to evaluate their impact on the deposition. The cleanliness of the different stages of the molecular spray is also very important and different capillary and syringe should be used to always have a clean spray deposition.

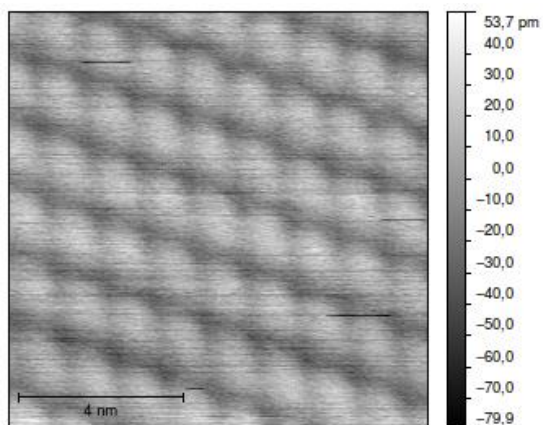


Fig. 4: Topography (10nm)² (NCL cantilever, A=10nm, $\Delta f=-4\text{Hz}$)

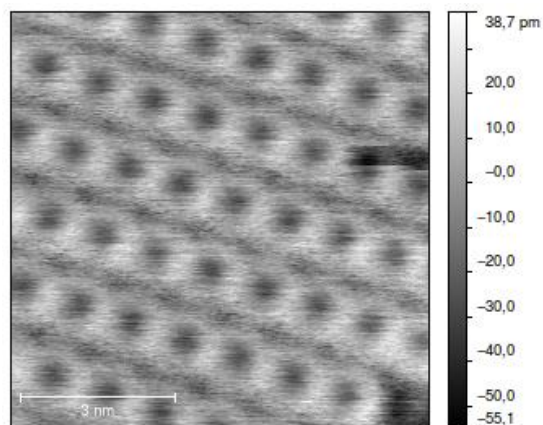


Fig. 5: Topography (after a tip change) (8nm)² (NCL cantilever, A=10nm, $\Delta f=-5\text{Hz}$)

During the following experiments we have further tested test of the molecular electro spray setup in UHV and succeed to deposit long porphyrin molecules on a Cu(111) surface and imaged them by nc-AFM at room temperature. The chosen molecules where synthesized in the group of F. Diederich (ETHZ) and contain two Zn-porphyrin cores with cyanophenyl end-groups. We have chosen this molecule because a thermal evaporation of the molecule in UHV will result in a decomposition. Fig. 6 shows the chemical structure, as well as two AFM images of the molecular layer. Also during these experiments different parameters (solvent, pressure, cleanness) appeared to be very important for the quality of the spray deposition. Therefore, the solution type, the molecular concentration and the pumping stages need to be further tuned to improve the deposition process.

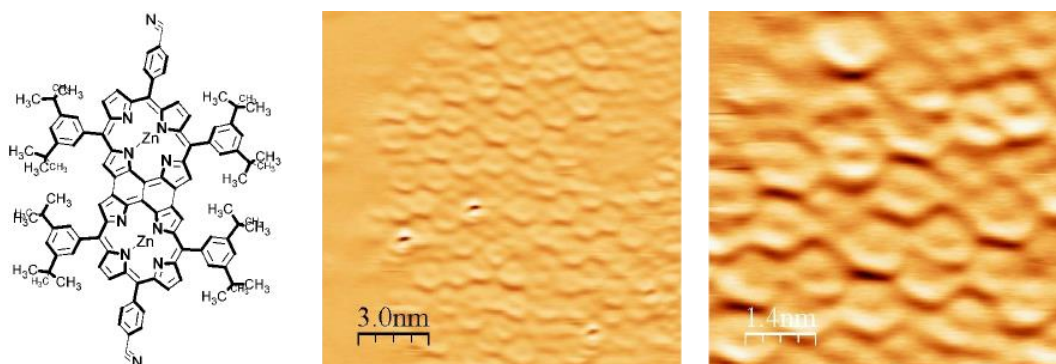


Figure 6: Structure of the used double Zn-porphyrin molecule. nc-AFM images of the molecule deposited on Cu(111) at room temperature show clear features of the intact molecules. The deposition parameters have to be further improved.

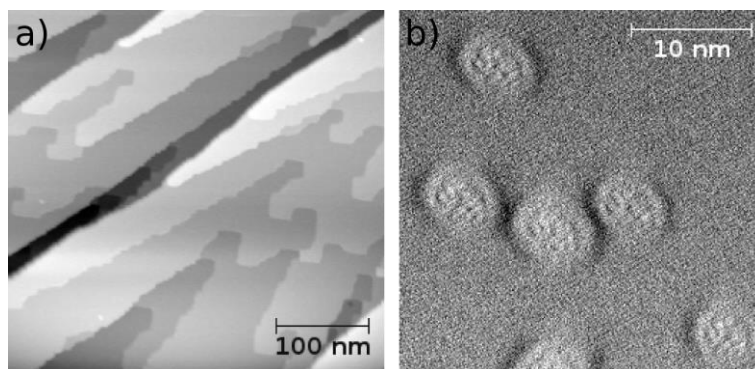


Figure 7: a) Topography of a KBr single crystal measured by AFM at room temperature. b) Frequency shift of the second resonance of a bimodal-AFM measurement of double porphyrin molecules on KBr deposited by electro spray.

Following the success to deposit long porphyrin molecules on a Cu(111) surface and to image them by nc-AFM at room temperature (RT). We continued with the same type of molecules however, exchanged the substrate to an ionic crystal, namely KBr. The crystal was cleaved in UHV and the molecules have been deposited by the electro spray setup from solution. The setup was improved by adding a lens and a third pumping stage to further reduce the surface contamination by the solvent. Fig. 7 shows a topographical image of the clean substrate as well as a high resolution image of some molecules on KBr in UHV at RT. Since the sticking coefficient of the molecules on the KBr substrate is very low all the deposition parameters had to be adjusted. For imaging we used bimodal-AFM allowing a very sensitive detection of the interaction forces without moving the molecules below the tip apex.

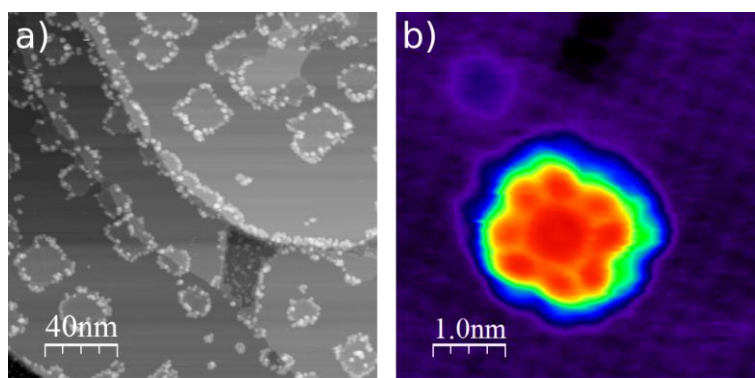


Figure 8: a) Large scale tuning fork STM/AFM measurement of CuPc molecules deposited on NaCl/Cu(111). b) Zoom in of a single CuPc molecule on NaCl at 4K.

Subsequently, we evaporated thermally CuPc molecules onto a monolayer of NaCl on a Cu(111) substrate. This was done in a low-temperature tuning-fork AFM/STM system. The molecule is a well known compound used in organic solar cells as an electron donor. Since the electron transfer process is still unknown and of general interest in the field of solar energy and molecular electronics we started addressing this issue. Fig. 8 shows STM images taken at 4K with the tuning-fork system. The single parts of the molecule are clearly visible and can now be addressed by specific spectroscopic measurements. We plan for the next quarter the analysis of the molecules by bias- and force-spectroscopy.

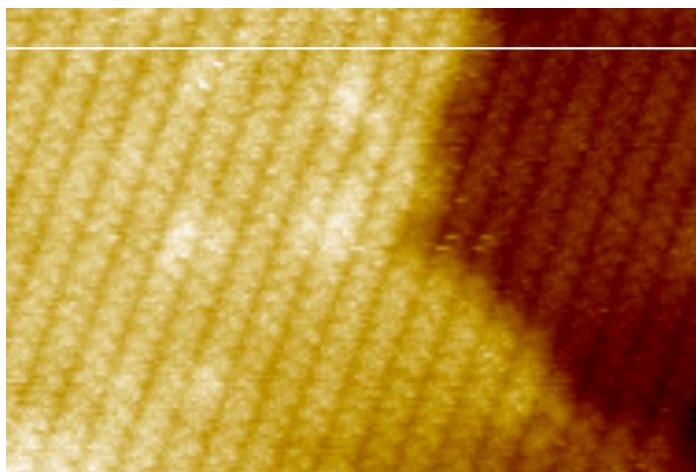


Fig 9. NC-AFM image of a PTCDA island grown on Ge(001):H

Since we are also interested in the growth of molecular assemblies on semiconductors, we have studied the growth of 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) on a clean and passivated by a single hydrogen layer surface of Ge(001). For analysis of both systems (PTCDA/Ge(001) and PTCDA/Ge(001):H) scanning tunneling microscopy and spectroscopy (STM & STS) were used. On bare Ge(001) surface PTCDA molecules did not organize into any regular pattern due to rather strong molecule-substrate interactions. Clean surface of

germanium is reactive and therefore prevents migration of molecules at the surface even at elevated temperatures, as high as 500 C. No ordered assemblies are observed. In contrast, at the hydrogenated surface the migration is facilitated and molecule-molecule interaction starts to be important leading to Volmer-Weber growth of the multi-layer islands. The molecules in the islands are ordered similarly to the molecular crystal, i.e. they form herring bone ordered layers (fig 9). Both α and β phases of bulk molecular crystal are present.

Wersja polska

Badano molekuly TTF-dppz (Tetrathiafulvalene-Fused Dipyridophenazine) [1] nanoszone na powierzchnię metalu. W celu rozwiązania problemu dekompozycji molekuł, badania metodą spektroskopii masowej zostały wykonane w grupie Prof. R. Möller w Duisburgu, w Niemczech. Zakres badanych mas do 1000amu pozwolił na monitorowanie molekuł podczas nanoszenia. Badane molekuly powinny mieć masę 629amu, jednak nie zostały one wykryte podczas nanoszenia w warunkach UHV. Widoczne były jedynie mniejsze masy (32, 64, 76, 118), które zapewne związane są z fragmentami oryginalnej molekuly (Fig. 1a). Wobec tego niezbędne jest wykorzystanie metody electrospray deposition w celu uniknięcia fragmentacji molekuł podczas nanoszenia.

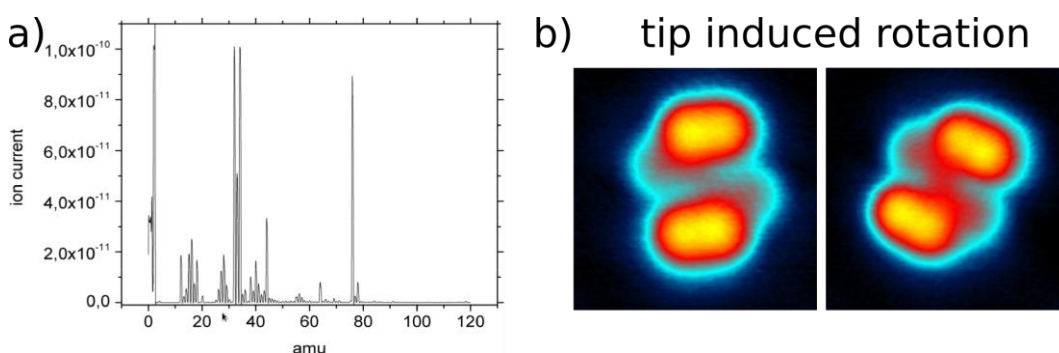


Fig 1 . a) spectrum masowe molekuł TTF-dppzs; b) porfiryna w dwóch różnych konfiguracjach

Następnie badano właściwości mechaniczne porfiryn w konfiguracji siodła na powierzchni Cu(111) przy pomocy mikroskopii STM/AFM z precyzją sub-Angstromową (Fig.1b). Udało się wypracować powtarzalną metodę tworzenia wiązań koordynowanych atomami Cu pomiędzy grupami molekuly a ostrzem AFM oraz wykazano możliwość oddziaływania

pionowymi siłami w określonych miejscach molekuly. W ten sposób lokalna deformacja struktury molekularnej wywołać może kontrolowaną rotację całej molekuly.

Badanie takich zjawisk może uutorować drogę dla mechanicznej kontroli geometrii molekuly lub reakcji chemicznych wywoływanych siłą wywieraną przez ostrze AFM.

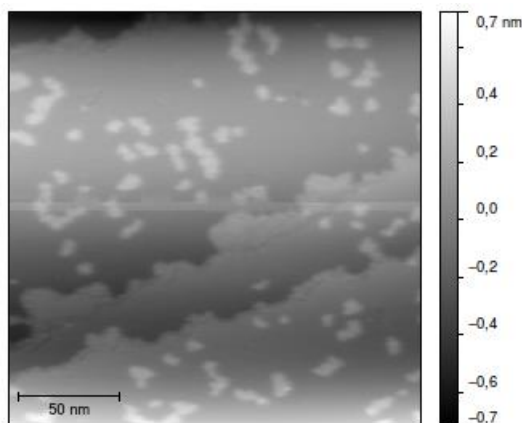


Fig. 2: Topografia (500nm)², NCL cantilever

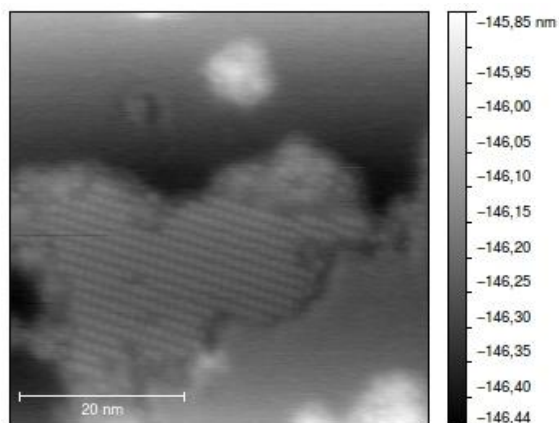


Fig. 3: Topografia (50nm)², NCL cantilever

Następnie wykonano pierwsze testy systemu do nanoszenia dużych molekuly (electrospray deposition) w ultrawysokiej próżni. Udało się nanieść pierwsze molekuly na powierzchnie metaliczna i zobrazować je przy pomocy NC-AFM w temperaturze pokojowej. Molekuly wybrane do prób została mieszanina molekuly C₆₀(80%) oraz C₇₀(20%) naniesioną na powierzchnię Cu(111). Jako roztworu użyto mieszaniny toluenu i acetonitrilu (4:1), który to roztwór był użyty w opisanych w literaturze eksperymentach. Koncentracja molekuly w roztworze nie jest dokładnie znana. W związku z tym przygotowano próbki z różnymi czasami ekspozycji oraz z różnymi temperaturami. Dla depozycji o długości 2 minut i następującemu po niej wygrzewaniu trwającemu 1 godzinę udało się uzyskać struktury molekularne, które mogły być obrazowane. Topografia powierzchni, przedstawiona na Fig 2. prezentuje obszary na powierzchni próbki o różnych właściwościach. Rysunek 3, zrobiony w mniejszej skali prezentuje zbliżenie krawędzi tarasu atomowego widocznego na rys 2, gdzie możliwe jest zaobserwowanie zorganizowanej struktury atomowej.

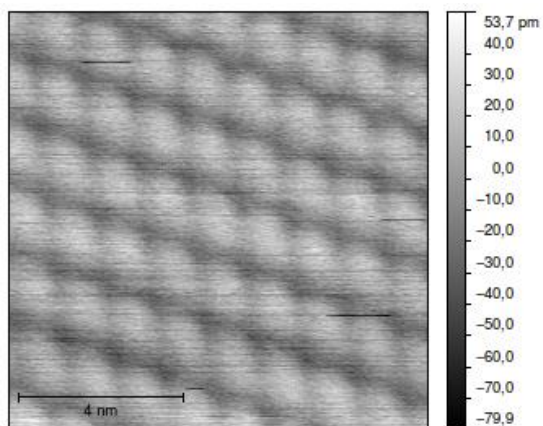


Fig. 4: Topografia $(10\text{nm})^2$ (NCL cantilever, $A=10\text{nm}$, $\Delta f=-4\text{Hz}$)

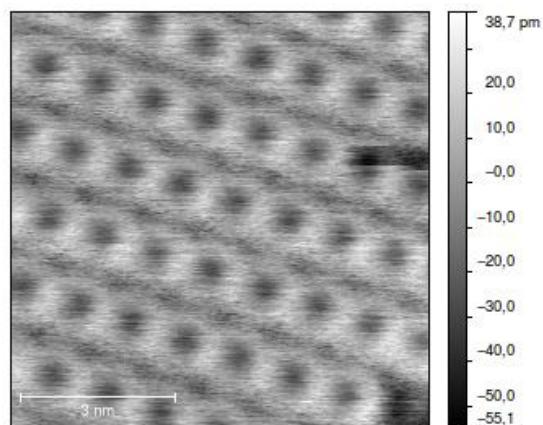


Fig. 5: Topografia (inny kontrast na skutek zmiany składu ostrza) $(8\text{nm})^2$ (NCL cantilever, $A=10\text{nm}$, $\Delta f=-5\text{Hz}$)

Rysunki 4 i 5 przedstawiają wysokorozdzielcze obrazy wysp molekularnych obserwowanych na rys 3. Jak widać osiągnięto kontrolowaną depozycję molekuł na powierzchni Cu(111) przy pomocy systemu do nanoszenia dużych molekuł electro spray deposition.

Podczas tych eksperymentów stwierdzono, że na jakość otrzymywanych pokryć ma wpływ cała gama różnych parametrów. Zatem takie czynniki jak rodzaj rozpuszczalnika, koncentracja molekuł czy pozycja kapilary muszą być zoptymalizowane i zrozumiany musi być ich wpływ na nanoszenie. Czystość poszczególnych etapów wiązki molekularnej jest również kluczowa.

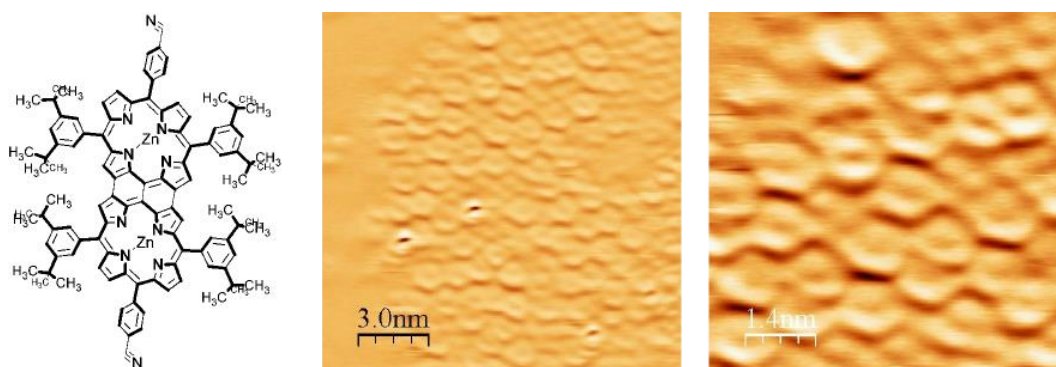


Fig. 6: Struktura podwójnej porfiryny cynku. Obrazy NC-AFM warstwy molekularnej uzyskanej na podłożu Cu(111).

Podczas kolejnych testów systemu do nanoszenia dużych molekuł electro spray deposition w ultrawysokiej próżni naniesiono na powierzchnię Cu(111) modyfikowane porfiryny oraz zobrazowano je w temperaturze pokojowej przy pomocy techniki NC-AFM. Wybrane molekuly zostały zsyntezowane w grupie F. Diedericha (ETH Zurych) i zawierały dwa połączone szkielety porfiryny cynku oraz dołączone cyanofenylowe grupy końcowe. Molekuly te muszą być nanoszone techniką electro spray deposition, gdyż podczas typowego nanoszenia z termicznej wiązki podlegają fragmentacji. Schemat molekuly jak również dwa obrazy AFM warstwy molekularnej są przedstawione na rysunku 6. W trakcie eksperymentów również stwierdzono kluczowe znaczenie parametrów nanoszenia (rozpuszczalnik, ciśnienie, czystość) jak jakość tworzonych warstw. Parametry te będą dalej optymalizowane.

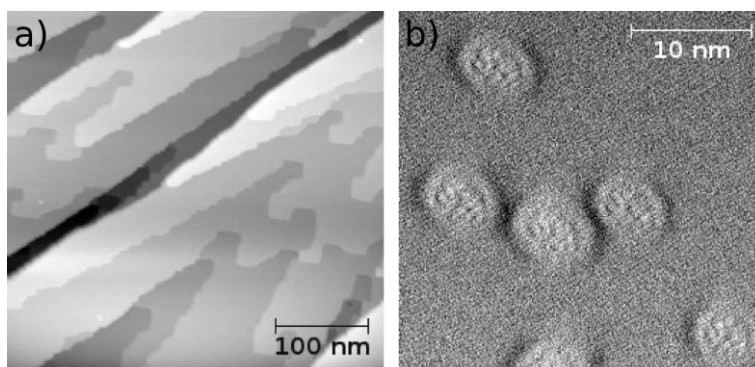


Fig. 7: a) Topografia przełupanego kryształu KBr otrzymany w temperaturze pokojowej. b) Odstrojenie częstości drugiego rezonansu podczas pomiaru bimodalnego NC-AFM molekuł podwójnych porfiryn cynku naniesionych na KBr

Jako że opisane powyżej eksperymenty dotyczące nanoszenie ‘długich’ porfiryn na powierzchnię Cu(111) oraz ich obrazowania metodą AFM zakończyły się sukcesem, kolejnym krokiem była depozycja na powierzchni kryształu jonowego - KBr. Kryształ został przełupany w komorze próżniowej natomiast molekuly były nanoszone z roztworu. Układ do nanoszenia dużych molekuł metodą electro spray deposition został zmodyfikowany poprzez dodanie trzeciego stopnia pompującego w celu zmniejszenia zanieczyszczenia rozpuszczalnikiem. Na rys 17 przedstawiono obraz topograficzny podłoża oraz wysokorozdzielczy obraz molekuł zdeponowanych na powierzchni KBr, otrzymany w

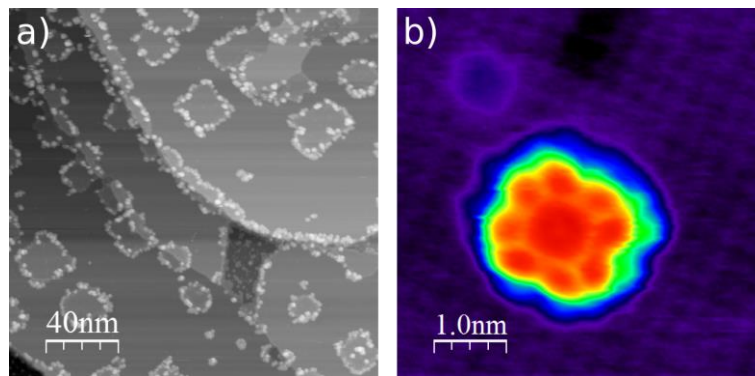


Fig. 8: a) Obraz molekuł CuPc naniesionych na powierzchnię NaCl/Cu(111) b) zbliżenie na pojedynczą molekułę CuPc zdeponowaną na NaCl/Cu(111).

temperaturze pokojowej metodą NC-AFM. Współczynnik przylegania badanych molekuł jest bardzo niski, otrzymanie obrazowanych adsorbatów wymagało starannego dobrania wszystkich parametrów. Obrazowanie było możliwe dzięki użyciu techniki bimodalnego AFM, która dzięki swojej bardzo wysokiej czułości była w stanie zmierzyć siły działające między ostrzem a molekułą bez manipulacji molekularnej.

Kolejnym eksperyment dotyczył termicznego nanoszenia molekuł CuPc na cienką, monomolekularną warstwę izolatora (NaCl) utworzoną na powierzchni Cu(111). Eksperyment został przeprowadzony za pomocą niskotemperaturowego mikroskopu AFM/STM działającego w oparciu o sensory typu tuning fork. Badana molekuła jest znana z tego, że jest używana w ogniwach słonecznych jako donor elektronów. Jako że proces transferu elektronów jest wciąż niezrozumiany a jednocześnie bardzo interesujący dla społeczności pracującej nad rozwojem ogniw, konieczne jest zgłębienie tego problemu. W obrazach molekuły poszczególne jej części są wyraźnie rozdzielone i co za tym idzie mogą być oddzielnie adresowane przez ostrze mikroskopu. Dzięki temu będzie możliwe przebadanie ich zachowania przy pomocy spektroskopii sił oraz napięcia.

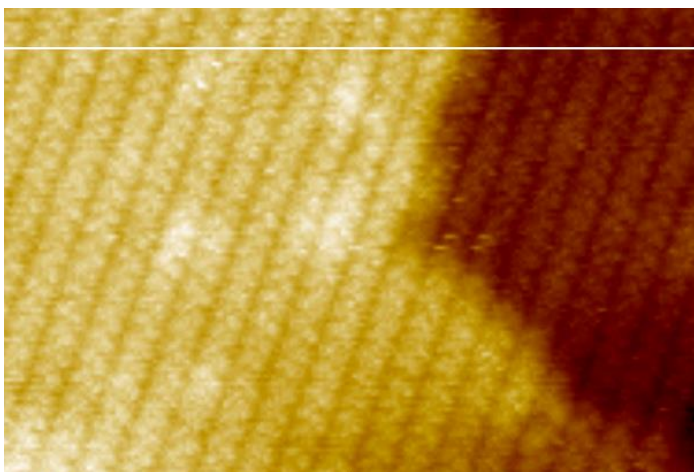


Fig.9. Obraz NC-AFM wyspy molekularnej PTCDA na podłożu Ge(001):H

W związku z tym, że w ramach projektu interesujące jest zachowanie adsorbatów molekularnych na powierzchniach półprzewodników, rozpoczęto badania adsorpcji molekuł 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) na czystej oraz spasywowanej wodorem powierzchni germanu (001). Analiza obu systemów (PTCDA/Ge(001) oraz PTCDA/Ge(001):H) była prowadzona za pomocą skaningowej mikroskopii oraz spektroskopii tunelowej (STM i STS). Czysta powierzchnia Ge(001) jest reaktywna i przez to adsorbujące molekuly nie dyfundują po powierzchni, nawet w wysokiej temperaturze (500C)). W związku z tym nie tworzą się dobrze zorganizowane struktury. W przypadku powierzchni spasywowanej, wobec dużej mobilności molekuł oddziaływania międzymolekularne zaczynają grać decydującą rolę, co prowadzi do wzrostu wielowarstwowych struktur w modzie Volmera-Webera. Wewnątrz wysp molekuly są zorganizowane podobnie jak w kryształach molekularnych, czyli w warstwach o strukturze herring bone. Zarówno faza α jak i faza β były obserwowane.

Comparisons with goals

Deliverable 1.1: Installing and operation of electro-spray deposition system (BS)

The system has been purchased and installed. First experiments with concerning the molecular deposition with the system were carried out. Large molecule like double Zn-

porphyrines were successfully deposited. Due to the problems with the cleanness of the molecules additional pumping stage was added to the system. Still some effort is required in order to optimize the parameters of evaporation in order to achieve required precision and control.

Deliverable 1.2: Installation and operation of the RT NC-AFM head in the UHV system (KRK)

The microscope has been purchased, and installed. The sample transfer system in the UHV chamber has been integrated. Tests were carried out and atomic resolution on KBr with the use of NC-AFM mode was achieved. Still some work is required in order to assure the full capability of the preparation of the samples in the system. Similarly we experience some problems with the STM mode, which are at present addressed together the microscope manufacturer.

Deliverable 1.3: Ge (001) as the substrate for the growth of copper phthalocyanines (CuPc) – comparison of passivated and unpassivated surface (KRK)

System of CuPc on Ge has been found to be inappropriate. No organized assemblies were found are no control over the assemblies was gained. Our activities, described in the 3.1 section were focused over two developments: (i) CuPc has been used on the other substrate, namely a thin layer of NaCl grown on Cu(111), (ii) Ge(001) and Ge(001):H were used for deposition of PTCDA molecules

Deliverable 1.4: Growth of ruthenium dyes on patterned ionic surface (BS)

The growth of ruthenium has not been achieved, yet. Still some optimization of the parameters is required in order to perform that task successfully.

Deliverable 1.5: Organization of joint meeting.

The Joint Meeting took place in Basel 11th-13th of October 2012.

Porównanie z celami

Deliverable 1.1: Zainstalowanie i uruchomienie systemu electro spray deposition (BS)

System do nanoszenia dużych molekuł metodą electrospray deposition został zakupiony i zainstalowany. Pierwsze eksperymenty zostały przeprowadzone. Duże molekuly, takie jak podwójne porfiryny cynku zostały zdeponowane w zadowalający sposób. Ze względu na problemy z czystością adsorbatów, dodatkowy stopień pompowania został dodany do systemu. Wciąż trwają prace nad optymalizacją parametrów nanoszenia.

Deliverable 1.2: Zainstalowanie i uruchomienie mikroskopu NC-AFM pracującego w temperaturze pokojowej w systemie UHV (KRK)

Mikroskop został zakupiony i zainstalowany. System transferu próbek w komorze UHV został zintegrowany z mikroskopem. Testy zostały przeprowadzone i atomowa zdolność rozdzielcza na kryształach KBr została osiągnięta przy pomocy techniki NC-AFM. Dalsze prace są konieczne aby zapewnić pełne możliwości przygotowania próbek w komorze. Również problemy występują w trybie STM. Są one obecnie rozwiązywane we współpracy z producentem.

Deliverable 1.3: Ge (001) jako podkład do nanoszenia molekuł ftalocyjanin miedzi CuPc – porównanie powierzchni czystej i pasywowanej (KRK)

Badania nanoszenia CuPc na Ge(001) nie przyniosły sukcesu. Nie udało się uzyskać zorganizowanych klastrów molekularnych ani uzyskać zadowalającej kontroli nad morfologią adsorbentu. W związku z tym, jak opisano w sekcji 3.1, działania nasze biegły dwutorowo: (i) CuPc zostały naniesione na cienką warstwę NaCl na naniesioną na Cu(111), (ii) podkłady Ge(001) and Ge(001):H zostały użyte do porównania wzrostu molekuł PTCDA.

Deliverable 1.4: Wzrost barwników zawierających ruten (ruthenium dyes) na nanostrukturyzowanej powierzchni kryształów jonowych (BS)

Wzrost barwników zawierających ruten nie został jeszcze zakończony sukcesem. Dalsze prace nad optymalizacją parametrów nanoszenia są konieczne.

Comparison with the state of art.

One of the goals of the first stage of the project is the selection of the most appropriate and relevant system for our studies of molecular assemblies, both with regards to a molecule used and a substrate. The discussions held during the Project Meeting which took place in October 2012 in Basel we have decided that the most promising substrate, both from the point of view of technological relevance and from the basic research interest is titanium dioxide. There is plenty of scientific activity focused on the investigation of surfaces of rutile (Cuan et al. Phys. Rev. Lett. 108 (2012) 106105, Martinez et al. Phys. Rev. Lett. 109 (2012) 155501, Woolcot et al. Phys. Rev. Lett. 109 (2012) 156105) to name a few but also the interest is growing over anatase form (Schreiber et al. Phys. Rev. Lett. 109 (2012) 136103, Grinter et al. J. Phys. Chem. C 116 (2012) 11643, Thomas et al. Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 4207, Zuleta et al. Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 10780). It seems that in the next periods of the project focusing on that substrate would be the most interesting.

Porównanie ze state of the art.

Jednym z celów pierwszej fazy realizacji projektu jest wybranie najbardziej użytecznego systemu molekula-podkład. Podczas Spotkania Projektu, które odbyło się w Bazylei w październiku 2012 podczas dyskusji stwierdzono że tak z punktu widzenia zastosowań jak i zainteresowania czysto naukowego najbardziej obiecujący jest dwutlenek tytanu. Cały czas forma rutylu przyciąga uwagę wielu badaczy rutile (Cuan et al. Phys. Rev. Lett. 108 (2012) 106105, Martinez et al. Phys. Rev. Lett. 109 (2012) 155501, Woolcot et al. Phys. Rev. Lett. 109 (2012) 156105, by wymienić kilka prac), jednak coraz więcej uwagi jest kierowanej w stronę formy anatazu (Schreiber et al. Phys. Rev. Lett. 109 (2012) 136103, Grinter et al. J. Phys. Chem. C 116 (2012) 11643, Thomas et al. Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 4207, Zuleta et al. Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 10780). Wydaje się, że skierowanie uwagi w stronę tego materiału będzie najbardziej obiecujące z punktu widzenia projektu.