Badanie właściwości fizycznych nanostruktur organicznych wytwarzanych bezpośrednio na powierzchniach kryształów

Rafał Zuzak

Praca doktorska napisana pod opieką profesora doktora habilitowanego Marka Szymońskiego oraz doktora Szymona Godlewskiego w Zakładzie Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego

Kraków 2019

Dziękuję Ani za cierpliwość i wsparcie

Spis treści

1. **Indywidualny wkład kandydata – zawartość pracy doktorskiej**……. 5

2. **Podejmowane problemy badawcze w pracy doktorskiej**……. 7

3. **Kontekst naukowy pracy doktorskiej**……... 11

4. **Opis badań prowadzonych w ramach pracy doktorskiej**……18

5. **Podsumowanie oraz wnioski płynące z pracy doktorskiej**……... 26

6. **Bibliografia**

7. **Artykuły - przedruk**

Wykaz skrótów użytych w pracy:

STM – skaningowy mikroskop tunelowy (ang. scanning tunneling microscope)

nc-AFM – 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)

DFT – teoria funkcjonału gęstości (ang. density functional theory)

LUMO – najniższy nieobsadzony orbital molekularny (ang. lowest unoccupied molecular orbital)

HOMO – najwyższy obsadzony orbital molekularny (ang. highest occupied molecular orbital)

XPS – rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (ang. X-ray photoelectron spectroscopy)

ARPES – kątowo rozdzielcza spektroskopia fotoelektronów (ang. angle-resolved photoemission spectroscopy)

LDOS – lokalna gęstość stanów (ang. local density of states)

RT – temperatura pokojowa (ang. room temperature)

DBBA – molekuła dibromobiantracenu

Au (111) – kryształ złota (111)

Cu (111) – kryształ miedzi (111)

TiO_2 – kryształ ditlenku tytanu

CuO – tlenek miedzi (II)

CO – tlenek węgla

KCl – chlorek potasu

COF – kowalencyjna sieć organiczna (ang. covalent organic framework)

AC – prąd przemienny (ang. alternating current)

DC – prąd stały (ang. direct current)

ICIQ – hiszp. Institut Català d'Investigació Química

FAU – niem. Friedrich-Alexander-Universität

FT-STS – spektroskopia tunelowa transformowana fourierowsko (ang. Fourier transform scanning tunnelling spectroscopy)

Si (100) – kryształ krzemu (100)

Ge (100) – kryształ germanu (100)

UHV – ultra wysoka próżnia (ang. ultra high vacuum)

STS – spektroskopia tunelowa (ang. scanning tunneling spectroscopy)

PtIr – drut platynowoirydowy

1. Indywidualny wkład kandydata – zawartość pracy doktorskiej

Praca doktorska „*Badanie właściwości fizycznych nanostruktur organicznych wytwarzanych bezpośrednio na powierzchniach kryształów*” zawiera pięć oryginalnych prac naukowych opublikowanych w czasopismach poddawanych szczegółowej recenzji przed publikacją. Dodatkowo w czasie badań do pracy doktorskiej zgłoszone zostały do urzędu patentowego RP dwa wnioski patentowe.

1. [ACS NANO 2017] **Rafał Zuzak**, Ruth Dorel, Mariusz Krawiec, Bartosz Such, Marek Kolmer, Marek Szymonski, Antonio M Echavarren, Szymon Godlewski, „*Nonacene generated by on-surface dehydrogenation*”, ACS Nano, 2017, 11 (9), pp 9321–9329;
2. [Angewandte Chemie 2018] **Rafał Zuzak**, Ruth Dorel, Marek Kolmer, Marek Szymonski, Szymon Godlewski, Antonio M Echavarren, „*Higher Acenes by On-Surface Dehydrogenation: From Heptacene to Undecacene*„, Angew.Chem.Int.Ed.2018,57,10500–10505;
3. [ChemCommun 2018] **Rafał Zuzak**, Jesus Castro-Esteban, Pedro Brandimarte, Mads Engelund, Agustín Cobas, Piotr Piątkowski, Marek Kolmer, Dolores Pérez, Enrique Guitián, Marek Szymonski, Daniel Sánchez-Portal, Szymon Godlewski, Diego Peña, „*Building a 22-ring nanographene by combining in-solution and on-surface syntheses”,* Chemical Communication, 2018, 54, 10256-10259;
4. [Science 2019] Marek Kolmer, **Rafał Zuzak**, Ann-Kristin Steiner, Lukasz Zajac, Mads Engelund, Szymon Godlewski, Marek Szymonski, Konstantin Amsharov, „*Fluorine-programmed nanozipping to tailored nanographenes on rutile TiO2 surfaces*”, Science, 2019 Vol. 363, 6422, pp. 57-60;
5. [ChemCommun 2015] Marek Kolmer, **Rafał Zuzak**, Amir A Ahmad Zebari, Szymon Godlewski, Jakub S Prauzner-Bechcicki, Witold Piskorz, Filip Zasada, Zbigniew Sojka, David Bléger, Stefan Hecht, Marek Szymonski, „*On-surface polymerization on a semiconducting oxide: aryl halide coupling controlled by surface hydroxyl groups on rutile TiO 2 (011)*”, Chemical Communication, 2015, 51, 11276-11279;

6. [WP1 2018] wniosek patentowy numer P.428138 „*Sposób podstawienia atomów halogenu atomami wodoru w podstawionych halogenem cząsteczkach związków aromatycznych*”
7. [WP2 2018] wniosek patentowy numer P.427451 ”*Sposób przeprowadzania pomiarów w technice skaningowej mikroskopii bliskich odziaływań*”

We wszystkich wskazanych publikacjach kandydat odpowiedzialny był za przygotowanie i wykonanie eksperymentu, w szczególności za przygotowanie atomowo czystej powierzchni Au (111) i TiO_2 (011) w warunkach ultra wysokiej próżni (UHV), kalibrację molekuł prekursorów przy wykorzystaniu komórki efuzyjnej i wagi kwarcowej naniesienie molekuł na wybraną powierzchnię, a następnie przeprowadzenie reakcji chemicznej na powierzchni. W kolejnym kroku wytworzone nanostruktury badane były za pomocą niskotemperaturowego mikroskopu prądu tunelowego/sił atomowych LT-STM/nc-AFM i charakteryzowane poprzez pomiary skaningowej spektroskopii tunelowej (STS). Dodatkowo w pracy numer 4 kandydat wykonał *in situ* pomiary przy wykorzystaniu rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS) i spektroskopii masowej (MS). W każdym wskazanym przypadku kandydat opracowywał i analizował dane pomiarowe, a także brał czynny udział w tworzeniu publikacji naukowej.

Wniosek patentowy [WP1 2018] dotyczy nowej metody pozwalającej na bezpośrednie podstawianie wodorem atomowym nanostruktur grafenowych zawierających w swojej budowie heteroatomy, takie jak na przykład brom, jod. Kandydat odkrył, iż przy wykorzystaniu źródła wodoru atomowego takie podstawianie jest możliwe bezpośrednio na powierzchni kryształu.

Wniosek patentowy [WP2 2018] dotyczy budowy nowego rodzaju nośnika na próbki wykorzystywanego w mikroskopie LT-STM, który pozwala na pracę z dwiema powierzchniami jednocześnie w niskiej temperaturze, co umożliwia funkcjonalizację ostrza na powierzchni metalu (na przykład na Cu (111)), a następnie mierzenie sfunkcjonalizowanym ostrzem struktur na powierzchni, na której przeprowadzenie samej funkcjonalizacji nie jest możliwa. Kandydat brał udział przy projektowaniu i wykonaniu prototypu, a następnie zbadał czy możliwe jest poprawne wykorzystanie zbudowanego nośnika w mikroskopie LT-STM.

2. Podejmowane problemy badawcze w pracy doktorskiej

W pracy doktorskiej przedstawiono badania dotyczące wytwarzania i charakteryzowania właściwości fizycznych nowych nanostruktur organicznych takich jak płatki nanografenowe, czy długie aceny otrzymywane bezpośrednio na powierzchniach kryształów. Metody wytwarzania i badania takich nanostruktur na powierzchni to stosunkowo młoda część nanotechnologii. Podstawowe problemy jakie pojawiają się w takich badaniach to opracowywanie nowych metod, które w sposób jednoznaczny pozwalałyby na wytwarzanie nowych nanostruktur. Jest to zadanie bardzo trudne, gdyż proces wytwarzania zależy od mnóstwa czynników, wśród których wymienić można: rodzaj podłoża, warunki termiczne eksperymentu, budowę prekursora, sposób wytwarzania (globalnie czy lokalnie) i wiele innych. Podczas projektowania nowego eksperymentu trzeba kontrolować wszystkie (lub większość) wspomniane parametry. Do badania nowszych i subtelniejszych układów wymagane są coraz bardziej precyzyjne techniki pomiarowe, które w sposób jednoznaczny dostarczą informacji o samej reakcji, o wytworzonych pojedynczych nanostrukturach, lub o ich właściwościach elektronowych, a także o topologii (na poziomie atomowym). Szukanie i rozwijanie nowych metod pomiarowych w mikroskopii SPM samo w sobie jest dużym wyzwaniem w badaniach powierzchniowych. Poszukiwanie nowych metod wytwarzania, a także charakteryzacji otrzymanych układów było tematem przedstawionej pracy doktorskiej.

Pierwszym problemem badawczym podjętym w pracy doktorskiej było wytwarzanie i charakteryzowanie przy pomocy mikroskopii STM/nc-AFM długich acenów. Molekuły te są ciekawym przykładem liniowych nanostruktur organicznych, które traktowane mogą być jako najwęższe wstążki grafenowe o brzegu typu zig-zag [1]. Najbardziej znanym przedstawicielem rodziny acenów jest pentacen, czyli molekuła składająca się z pięciu liniowo połączonych pierścieni benzenowych. Została ona po raz pierwszy zsyntezowana w roku 1912 [2]. Jest to półprzewodnik organiczny typu p wykorzystywany na przykład w optoelektronice [3, 4]. Wraz ze wzrostem długości acenów maleje przerwa energetyczna, co powoduje zbliżanie się do siebie poziomów HOMO i LUMO. Przewiduje się, że korelacje elektronowe mogą doprowadzić do znacznego wkładu konfiguracji otwartopowłokowej w strukturze stanu podstawowego. Ponieważ systemy otwarto powłokowe stanowią obecnie bardzo ciekawy obiekt dla badań podstawowych, szczególnie istotne staje się opracowanie nowych metod wytwarzania coraz to dłuższych acenów. Aceny posiadają także niską

energię reorganizacji [5], która odpowiada za małą dyssypację energii przy transporcie elektronowym przez molekuły. Jak nietrudno dostrzec jest to istotne w zastosowaniach aplikacyjnych, bo powoduje mniejsze starty energii podczas potencjalnego przepuszczania prądu przez nanostrukturę. Niestety im dłuższy acen tym staje się on bardziej reaktywny. Drastycznie limituje to możliwości ich wytwarzania w chemii „mokrej". Istnieją przykłady dłuższych acenów (nawet do długości jedenastu pierścieni), ale eksperymenty prowadzone były w odpowiednich matrycach zabezpieczających, aby w ten sposób ograniczyć reaktywność [6]. Molekuły były zbyt niestabilne, aby możliwa była pełna charakteryzacja ich właściwości fizycznych. Aby rozwiązać ten wieloletni problem w ostatnich latach podejmuje się próby wytwarzania długich acenów bezpośrednio na powierzchni metali szlachetnych [7, 8]. W tym celu opracowywane są prekursory molekularne, które są acenami posiadającymi dodatkowe atomy, które stabilizują strukturę molekuły (na przykład atomy wodoru lub tlenu). Zmiana hybrydyzacji niektórych atomów węgla obniża reaktywność, a tym samym poprawia się stabilność prekursorów. Problemem pozostaje oczywiście usunięcie na powierzchni tych dodatkowych atomów, tak aby finalnie wytworzyć acen pozbawiony defektów strukturalnych. Zagadnienie wytwarzania, a następnie charakteryzowania topologii i właściwości elektronowych długich acenów było jednym z celów badawczych podjętych w niniejszej pracy doktorskiej.

Drugi problem badawczy eksplorowany w przedstawionej pracy doktorskiej dotyczył charakteryzowania płatków nanografenowych. Są to nanostruktury, które traktować możemy jako zerowymiarowe wycinki grafenu. Ich wytwarzanie jest istotne, gdyż pozwala badać podstawowe własności fizyki kwantowej dla takich obiektów. W tradycyjnym podejściu próbuje się „wycinać" płatki z większych kawałków grafenu. Pierwsze próby wytwarzania takich nanostruktur podejmowano wykorzystując klasyczną strategię góra-dół (z ang. *top-down strategy*) [9], w której (przy wykorzystaniu metod takich jak na przykład litografia) tnie się większy obiekt do rozmiarów nanometrowych. Niestety jak nietrudno sobie wyobrazić metoda ta jest skuteczna jedynie do pewnego rozmiaru płatka. Przy rozmiarach płatków poniżej 10 nm techniki takie nie pozwalają na wytwarzanie nanostruktur pozbawionych defektów (na poziomie pojedynczych atomów). Proces „cięcia" często generuje dodatkowe defekty, na przykład na krawędzi płatka, co powoduje zmianę jego właściwości fizycznych. Należy tutaj wspomnieć, że z racji tak małych rozmiarów nawet zmiany pojedynczych atomów w strukturze takiego obiektu powodują istotne zmiany jego właściwości fizykochemicznych, co wielokrotnie demonstrowano w literaturze [10].

Aby lepiej zrozumieć w jaki sposób kształt płatka wpływa na jego właściwości konieczne jest opanowanie metod, które pozwolą na wytwarzanie takich obiektów o ściśle określonym kształcie. Próbuje się także syntezować płatki bezpośrednio w roztworze, ale tutaj ogromnym problem jest rozpuszczalność. Zazwyczaj na pewnym etapie syntezy pojawiają się silne oddziaływania π-π pomiędzy molekułami, co powoduje „zlepianie" się ich, a tym samym dalsza synteza jest blokowana. Istnieją przykłady płatków grafenowych syntezowanych w roztworach, ale najczęściej posiadają one dodatkowe atomy takie jak chlor, tlen czy azot [11, 12]. Nie są to więc nanostruktury czysto węglowodorowe z atomami węgla o hybrydyzacji *sp2*. Z racji braku odpowiednich metod wytwarzania atomowo określonych płatków nanografenowych, w pracy doktorskiej podjęto próbę połączenia możliwości jakie daje synteza „mokra" i ta na powierzchni. Badano różne rodzaje prekursorów i testowano czy poprzez wykorzystanie różnych molekuł prekursorów możliwe jest wytwarzanie płatków o różnej, ale dokładnie określonej topologii. Celem pracy doktorskiej było również badanie tak wytworzonych nanostruktur przy pomocy spektroskopii tunelowej STS i określanie w ten sposób ich podstawowych właściwości fizycznych.

Trzeci problem badawczy dotyczył wytwarzania i badania nanostruktur grafenowych na powierzchniach innych niż powierzchnie metali szlachetnych. Praktycznie wszystkie przykłady eksperymentów, w których badano nanostruktury grafenowe wytwarzane bezpośrednio na powierzchni dotyczą metali szlachetnych, takich jak Au, Ag, Cu, Pt. Podstawowe dwie reakcje, czyli reakcja Ullmanna [13] i cykloodwodornienie są katalizowane przez wskazane wyżej podłoża. Oczywiście dużo ciekawsze ze względów praktycznych byłoby wytwarzanie i charakteryzowanie podobnych obiektów na powierzchniach, które posiadają przerwę wzbronioną. Zostało to zauważone już w pierwszej pracy dotyczącej wstążek grafenowych opublikowanej w roku 2010 przez Cai [14]. Niestety mimo usilnych poszukiwań zadanie to wydaje się bardzo trudne. Istnieją przykłady, w których prezentowano reakcje polimeryzacji na powierzchniach takich jak chlorek potasu, czy kalcyt [15, 16], jednakże powierzchnie te nie wykazują właściwości katalitycznych i niezbędne są inne metody aktywacji molekuł. Niektóre zaprezentowane reakcje wymagają na przykład dodatkowych katalizatorów [17, 18]. Ograniczeniem jest także brak dostępu do technik pomiarowych, takich jak pomiary nc-AFM ze sfunkcjonalizowanym molekuła CO ostrzem [19]. Techniki takie byłyby z pewnością bardzo pomocne w rozwikływaniu topologii nanostruktur na powierzchniach nieprzewodzących (gdzie nie można korzystać z

dobrodziejstw mikroskopii STM). Na koniec wspomnieć należy, iż na powierzchniach niemetalicznych istnieją przykłady polimeryzacji wybranych prekursorów, ale nie są znane przykłady, w których zaprezentowanoby możliwość wytwarzania płaskich nanostruktur grafenowych *sp2* na tego typu powierzchniach. Trudne zadanie opracowania takiej nowej metody było jednym z problemów badawczych podejmowanych w przedstawionej pracy doktorskiej.

Dodatkowo w pracy doktorskiej podjęto starania rozwiązania problemu jakim jest usuwanie produktów ubocznych reakcji z powierzchni. Często po zajściu samej reakcji na powierzchni pozostają dodatkowe atomy, na przykład halogenów. Termiczne ich usuniecie, choć często skuteczne, nie zawsze może być wykorzystane z uwagi na niebezpieczeństwo uszkodzenia wytworzonych już nanostruktur. Eksplorowano więc nowe możliwości usuwania takich atomów z wykorzystaniem krakera wodorowego.

3. Kontekst naukowy pracy doktorskiej

Właściwości fizyczne kryształów interesowały badaczy od momentu, gdy tylko zdano sobie sprawę z ich unikalnej struktury i właściwości. Istnieje wiele technik, które pozwalają badać kryształy objętościowo albo tylko ich powierzchnie. Wśród tych metod wymienić można spektroskopię fotoelektronów (XPS), ARPES, metody dyfrakcyjne, spektroskopie masową (MS) itd. Jednak większość wspomnianych technik pomiarowych jest po pierwsze uśredniająca, to znaczy dostarcza informacji zebranych z większego obszaru (mimo że czasem jest to raptem obszar kilku μm^2), a po drugie żadna nie pozwala na odpowiednio dużą precyzję w skali nanometrowej, aby możliwe było badanie pojedynczych molekuł. Pod koniec lat 50-tych XX wieku Richard Feynman wygłosił serię wykładów, w których postulował, iż opracowanie nowych metod pomiarowych, które pozwoliłyby na badanie i manipulowanie pojedynczymi atomami lub molekułami dostarczy mnóstwa wiedzy o nowych zjawiskach fizycznych [20]. Z serii tych wykładów pochodzi słynne zdanie „*There is plenty of room at the bootom*”, które wskazywać miało, że badanie zjawisk fizycznych w skali nano może dostarczyć mnóstwa nowych i ciekawych informacji o otaczającym nas świecie i w tym kierunku powinny zostać skierowane wysiłki badawcze. Przełom nastąpił w roku 1982 kiedy to Binnig i Rohrer skonstruowali pierwszy mikroskop prądu tunelowego (STM) [21]. Opracowanie tej techniki pomiarowej dostarczyło po raz pierwszy możliwości lokalnego badania powierzchni z precyzją atomową. Mikroskop STM pozwala na pomiar prądu tunelowego pomiędzy ostrzem pomiarowym, a próbką w zależności od odległości pomiędzy nimi (gdzie odległość jest rzędu Å). Fakt, iż mierzoną wielkością w tego typu mikroskopie jest prąd tunelowy sprawia, iż wynikiem pomiaru jest uwikłanie lokalnej gęstość stanów elektronowych próbki i topografii, a nie tylko czysty obraz topologiczny. Należy o tym pamiętać podczas pracy z tego typu urządzeniem, gdyż czasami otrzymywany obraz może znacząco odbiegać od spodziewanego obrazu topologicznego. Jako przykład podać można tutaj obrazowanie podwójnego defektu powierzchniowego na uwodornionej powierzchni Si (100) lub Ge (100), gdzie otrzymywany obraz STM jest daleki od obrazu topologicznego [22].

Współczynnik transmisji dla tunelowania elektronu pomiędzy ostrzem pomiarowym, a próbką możemy w przybliżeniu zapisać jako:

$$T \sim \frac{16k^2\zeta^2}{(k^2 + \zeta^2)} e^{-2kd}$$

gdzie d to szerokość bariery (odległość ostrze-próbka), k to wektor falowy, a ζ to współczynnik rozpraszania dla danego ośrodka. Widać, iż nawet minimalne zmiany szerokości bariery drastycznie zmieniają wielkość współczynnika transmisji. Z powyższej zależności wynika, że mikroskop STM jest bardzo podatny na drgania, czy to mechaniczne, czy też termiczne. O ile drgania mechaniczne można wyeliminować poprzez zastosowanie odpowiednich systemów tłumiących (takich jak na przykład aktywne podłogi/stoły [23]), to aby wyeliminować drgania termiczne niezbędne jest schłodzenie całego układu do temperatur kriogenicznych. Najczęściej jest to temperatura ciekłego helu (5K) lub azotu (77K). Dlatego kolejnym dużym krokiem naprzód w rozwoju technik SPM, a tym samym badań na powierzchni było zbudowanie w roku 1989 przez grupę Dona Eiglera z IBM pierwszego mikroskopu LT-STM pracującego w niskiej temperaturze [24]. Z mikroskopią STM nierozerwalnie związane są pomiary tunelowej spektroskopii. Dostarczają one mnóstwa informacji o badanym układzie, a dzięki precyzji jaką dostarcza mikroskop STM możliwe jest określanie właściwości elektronowych pojedynczych atomów lub molekuł. Mimo, iż w temperaturze pokojowej możliwe są pomiary z wykorzystaniem spektroskopii tunelowej (STS), co już w roku 1985 pokazał Binnig [25], to dopiero zejście do temperatur kriogenicznych i osiągnięcie dużo większej stabilności pomiarowej pozwoliło na pełne wykorzystanie zalet jakie dają pomiary STS. Aby lepiej wykorzystać możliwości spektroskopii STS często wykorzystuje się technikę pomiarową z wykorzystaniem wzmacniacza fazoczułego (z ang. *lock-in ampliffier*), dzięki któremu można bezpośrednio mierzyć pochodną prądu tunelowego w funkcji napięcia polaryzującego dI/dV [26]. Jak wykazano, pomiar taki dostarcza informacji o lokalnej strukturze elektronowej badanego obiektu (pojedynczych atomów czy bardziej złożonych nanostruktur) [27]. Co więcej, dzięki zbieraniu krzywych dI/dV linia po linii przy ustalonej energii, możliwe jest mierzenie tak zwanych map dI/dV. Metoda ta pozwala na precyzyjne przestrzenne obrazowanie orbitali atomowych badanych nanostruktur (na przykład krańcowych orbitali HOMO – LUMO). Dane spektroskopowe dostarczają także innych ciekawych informacji na temat badanego układu. Przekształcając linia po linii mapę dI/dV poprzez użycie transformaty Fouriera można wyznaczyć ruchliwość nośników w badanej nanostrukturze [28]. Kolejnym ciekawym przykładem jest pomiar drugiej pochodnej d^2I/dV^2 (przy wykorzystaniu dwóch wzmacniaczy fazoczułych), który dostarcza informacji o wzbudzeniach wibracyjnych

układu, na przykład pojedynczej molekuły [29]. Nowym rozszerzeniem mikroskopii SPM są badania z wykorzystaniem mikroskopów wielopróbnikowych, gdzie pomiar wykonywany jest z wykorzystaniem więcej niż jednego ostrza pomiarowego pracującego w reżimie tunelowym. Badania takie pozwalają na pracę w geometrii planarnej, czyli na pomiar prądu płynącego przez nanostrukturę. Technika ta pozwala mierzyć nowe właściwości fizyczne, których nie da się obserwować w mikroskopach jednopróbnikowych. Przykładem może być pomiar transkonduktancji w pojedynczym rzędzie atomowym na powierzchni Ge (001) [30]. Pomiar taki dostarcza nowych informacji w kontekście transportu elektronowego na powierzchni.

Podstawowym ograniczeniem mikroskopii STM jest to, iż pomiary prowadzone mogą być tylko na kryształach przewodzących (czyli powierzchniach metali lub półprzewodników, gdzie w drugim przypadku pomiar prowadzony może być jedynie poza przerwą wzbronioną). Ogranicza to w znacznym stopniu możliwości samej techniki, ponieważ nie można badać kryształów izolatorów takich jak na przykład KBr, KCl itd. Dlatego w roku 1986 Gerd Binnig zaproponował nowy rodzaj mikroskopu SPM, czyli mikroskop sił atomowych (AFM) [31]. Istnieje wiele wersji takich mikroskopów, ale podstawowy podział dzieli je na pracujące w trybie kontaktowym lub bezkontaktowym [32]. W trybie bezkontaktowym drgające ostrze przesuwa się bardzo blisko powierzchni, a oddziaływania z powierzchnią powodują wygięcia belki, na której zamontowane jest ostrze pomiarowe, co zmienia częstotliwość jej drgań w zależności od zmiany odległości od atomów na powierzchni. Pomiar zmian częstotliwości Δf dostarcza informację o topologii badanej próbki, ponieważ im mocniej belka jest odginana tym bardziej układ musi kompensować zmiany częstotliwości, aby zachować stała amplitudę. Ponieważ mierzoną wielkością są zmiany częstotliwości, mikroskop tego typu może mierzyć praktycznie wszystkie rodzaje powierzchni tzn. metali, półprzewodników i izolatorów. Dużym usprawnieniem możliwości jakie daje mikroskopia nc-AFM jest sonda typu qPlus [33]. Jest to specjalny sensor, który składa się z bardzo sztywnej belki (podobnie jak w klasycznej mikroskopii nc-AFM), ale na jej końcu zamontowane jest przewodzące ostrze STM (najczęściej ze stopu PtIr). Taka budowa sondy pozwala na komplementarne pomiary STM/nc-AFM. Przełączanie pomiędzy dwoma trybami pomiarowymi jest bardzo proste i szybkie, co w oczywisty sposób usprawnia wykonywanie eksperymentów na powierzchni. Szczególnie interesujące jest wykorzystywanie sond qPlus sfunkcjonalizowanych odpowiednią molekułą. Metodę funkcjonalizacji zademonstrował w roku 2009 Leo Gross

[19]. Poprzez funkcjonalizację rozumie się tutaj podniesienie z powierzchni metalu pojedynczej molekuły CO. Jak pokazał Leo Gross taka molekuła zawsze ustawia się atomem tlenu w stronę powierzchni, czyli zawsze ostrze sfunkcjonalizowane ustawione jest w ten sam sposób. Dzięki temu, iż sondy qPlus pracować mogą z ekstremalnie małymi amplitudami (nawet poniżej 100 pm) takie ostrze (z molekułą CO) pozwala na pomiar z nieosiągalną wcześniej submolekularną rozdzielczością. Innym przykładem funkcjonalizacji ostrza może być zademonstrowane w roku 2018 sfunkcjonalizowanie molekułą CuO. Jak wykazano ostrze takie może być bardziej stabilne chemicznie niż to z wykorzystaniem molekuły CO [34]. Z uwagi na zapewnienie bardzo dużej lateralnej rozdzielczości sfunkcjonalizowane ostrza wykorzystywane mogą być nie tylko do pomiarów topologicznych, ale także do pomiaru rozkładu ładunku na poziomie pojedynczych molekuł, co daje kolejne potężne narzędzie do badania nanostruktur na powierzchni [35]. Oczywiście wszystkie wspomniane techniki SPM mogą być *in situ* wspierane przez inne metody pomiarowe takie jak na przykład XPS, LEED czy MS. Całościowo daje to potężne narzędzie do analizy właściwości fizycznych zachodzących bezpośrednio na powierzchniach kryształów.

Wspomniany wyżej rozwój technik mikroskopii SPM, a w szczególności prowadzenie pomiarów w temperaturach kriogenicznych umożliwiły precyzyjne manipulowanie pojedynczymi atomami czy molekułami na powierzchni za pomocą ostrza pomiarowego. Taka manipulacja to bardzo potężna technika eksperymentalna, gdyż pozwala na lokalne (na poziomie atomowym) przeprowadzanie zmian w badanym układzie. Co więcej, dzięki precyzyjnej manipulacji możliwe jest wytwarzanie nowych nanostruktur bezpośrednio na powierzchniach, często takich, których nie udaje się wytworzyć innymi metodami. Jako przykład takiej manipulacji wskazać można jeden z pierwszych eksperymentów tego typu, w którym utworzono korale atomowe na powierzchni Cu (111) za pomocą ostrza mikroskopu LT-STM [36]. W roku 2000 Saw-Wai Hla wykorzystał ostrze mikroskopu do przeprowadzenia lokalnie reakcji chemicznej na powierzchni [37]. Dzięki precyzyjnemu operowaniu ostrzem udało się przeprowadzić na powierzchni reakcję, w której z pojedynczej molekuły *jodobenzenu* powstawała molekuła *bifenylu*. W roku 2017 grupa z IBM przeprowadziła reakcje na powierzchni, dzięki której udało się wytworzyć po raz pierwszy *trianguleny*, czyli molekuły których przez dziesięciolecia nie udawało się wytworzyć innymi metodami [38]. W temperaturze kriogenicznej naukowcom z IBM udało się ostrzem pomiarowym odwodornić wytworzony wcześniej stabilny prekursor

molekularny i w ten sposób wytworzono tą bardzo niestabilną molekułę i przeprowadzono jej charakteryzacje z wykorzystaniem technik SPM. Ponieważ do przeprowadzania eksperymentów na powierzchni z wykorzystaniem mikroskopii STM/AFM wystarczą ekstremalnie małe ilości badanego materiału, możliwe są eksperymenty w sytuacji gdy ilość badanego materiału jest znikoma. W roku 2010 przeprowadzono eksperyment, w którym zbadano molekuły wydobyte z dna oceanu (dokładnie z dna rowu mariańskiego) [39]. Z racji trudności z dostępem do materiału badawczego ilość molekuł była ekstremalnie mała. Co więcej standardowe techniki pomiarowe takie jak MS, XPS czy chromatografia nie dawały jednoznacznej odpowiedzi na temat struktury badanych molekuł. Dopiero wykorzystanie wysokorozdzielczej mikroskopii nc-AFM pozwoliło rozstrzygnąć jaka jest prawdziwa struktura pozyskanych molekuł. Jest to dobry przykład na to w jakim stopniu techniki SPM mogą być wykorzystywane nie tylko w badaniach fizycznych, ale także na przykład w biologii i chemii „mokrej". Ciekawą możliwością wykorzystania manipulacji ostrzem pomiarowym może być wytwarzanie długich acenów [7, 8]. Ostrze jest tutaj wykorzystywane do usuwania dodatkowych atomów zabezpieczających.

Ważnym zagadnieniem w badaniach na powierzchniach kryształów jest wytwarzanie bardziej skomplikowanych nanostruktur poprzez reakcje zachodzące bezpośrednio na powierzchni. Szczególne znaczenie w takich eksperymentach ma wspomniana wcześniej bardzo duża precyzja mikroskopii STM/AFM, która pozwala dokładnie śledzić proces powstawania nowej nanostruktury. Przykładem, chyba najbardziej znanej reakcji jest reakcja typu Ullmanna zachodząca na powierzchniach metali szlachetnych [40]. Molekuły prekursorów są syntezowane (w klasycznej chemii "mokrej") w taki sposób, aby w odpowiednich miejscach posiadały atomy halogenów (jodu, bromu, chloru). Po naniesieniu na powierzchnię molekuły są termicznie aktywowane, co powoduje zrywanie wiązania halogen-węgiel. Następnie molekuły (w formie rodnikowej) dyfundując po powierzchni łączą się ze sobą poprzez wiązania kowalencyjne C-C w bardziej skomplikowane nanostruktury 1D/2D. Dzięki temu, iż atom halogenu umieszczony jest w ściśle określonym miejscu, możliwe jest wytwarzanie w ten sposób nanostruktur o ściśle określonej topologii. Co więcej w reakcji tej powstają nanostruktury pozbawione defektów strukturalnych, jest ona więc dużo bardziej precyzyjna niż wspomniane wcześniej podejście „*top down*". Jako pierwsi wskazaną reakcję na powierzchni zademonstrowali w roku 2007 Leonhard Grill i Stefan Hecht [13]. Podkreślić należy, że reakcja typu Ullmanna zachodzi na powierzchniach metali szlachetnych, czyli powierzchniach Au, Cu i Ag. Istnieje kilka przykładów

podobnych reakcji dla powierzchni izolatorów lub półprzewodników, ale nie są one tak efektywne jak reakcja typu Ullmana na powierzchniach metali. Przykładem mogą być reakcje indukowane światłem na powierzchni grafitu lub kalcytu [41, 42]. Ciągle poszukuje się nowych reakcji tego typu zachodzących na powierzchniach niemetalicznych, ale jest to zadanie bardzo trudne. Powierzchnie niemetaliczne dużo bardziej interesujące jak chodzi o zastosowania aplikacyjne. Kryształy półprzewodników wykorzystuje się w wielu gałęziach przemysłu takich jak elektronika, nowe materiały czy medycyna. Wytwarzanie nowych nanostruktur bezpośrednio na powierzchniach takich kryształów jest więc bardzo porządane.

Niezwykle ważną reakcją, która zachodzi na powierzchni metali szlachetnych jest również reakcja cykloodwodornienia. Reakcja polega na odwodornieniu wybranych pierścieni w nanostrukturze, na skutek dużego oddziaływania sterycznego pomiędzy sąsiadującymi atomami wodoru. Ponieważ można projektować tak molekułę prekursora aby w wybranych miejscach to oddziaływanie steryczne było duże, reakcja ta pozwala w pełni kontrolować zamykanie (a tym samym wypłaszczanie struktury) wybranych pierścieni. W miejscu gdzie dochodzi do odwodornienia powstaje nowe wiązanie C-C. Najczęściej dodatkową energię do układu (wymaganą aby reakcja zaszła) dostarcza się termicznie. Doskonałym przykładem wykorzystania reakcji cykloodwodornienia na powierzchni jest wytwarzanie wstążek grafenowych. Po raz pierwszy takie wykorzystanie tej reakcji podał w roku 2010 Jaiming Cai [14]. Eksperyment był dwustopniowy i polegał na połączeniu prekursorów *dibromobiantracenu* (DBBA) poprzez wspomnianą wcześniej reakcję Ullmanna w długie oligomery. W molekule DBBA istnieją silne oddziaływania steryczne na brzegach, po podgrzaniu dochodziło do zamknięcia wybranych pierścieni i wypłaszczenia całej długiej nanostruktury. W pracy pokazano także, iż poprzez dobór odpowiedniego prekursora możliwe jest wytwarzanie wstążek o różnym, ściśle określonym kształcie. Wspomnieć należy, iż przy badaniu wstążek grafenowych czy płatków nanografenowych kluczowe jest, aby obiekt taki pozbawiony był defektów na poziomie atomowym. Istotne jest także, aby obiekt taki posiadał ściśle określony kształt. Badania teoretyczne wskazują, że nawet zmiany na poziomie pojedynczych atomów bardzo mocno wpływają na właściwości fizyczne takiej nanostruktury, na przykład na wielkość przerwy wzbronionej [43]. W swojej pracy Cai pokazał, iż można wytwarzać wstążki z tak dużą precyzją w pełni kontrolując finalny kształt takiego obiektu. Dzięki zaprezentowanej metodzie wytwarzania wstążek w kolejnych latach pojawiły się prace, w których eksperymentalnie zademonstrowano zależność przerwy wzbronionej od szerokości wstążki, czy wpływ heteroatmów na właściwości fizyczne

takiego obiektu [44, 45]. Oczywiście reakcja odwodornienia może być wykorzystana do wytwarzania innych nanostruktur grafenowych, nie tylko wstążek. Ciekawym przykładem jest wytwarzanie płatków nanografenowych, czyli wycinków grafenu o nanometrowych rozmiarach, które traktowane mogą być jak obiekty zerowymiarowe. Badanie takich nanostruktur dostarcza mnóstwa informacji o nowych właściwościach fizycznych takich nanostruktur i jest ciekawe z punktu widzenia badań podstawowych w fizyce kwantowej. Pierwszy przykład możliwości wytwarzania płatków grafenowych przy wykorzystaniu metod na powierzchni podał w roku 2010 Fasel [46]. Na koniec podkreślić należy, że reakcja odwodornienia jest katalizowana przez podłoże metalu. Podejmowane próby przeprowadzenia podobnej reakcji na podłożach innych niż metaliczne kończyły się niepowodzeniem. Dlatego obecnie bardzo intensywnie poszukuje się nowych reakcji, które pozwoliłyby na wytwarzanie nanostruktur grafenowych na powierzchniach półprzewodników lub izolatorów.

Oczywiście zaprezentowane metody manipulacji i reakcje na powierzchni są tylko wycinkiem tego czym obecnie zajmują się badania na powierzchni. Istnieje szereg innych bardzo ciekawych eksperymentów, wśród których wymienić można badanie efektu Kondo [47], tworzenie sztucznych sieci atomowych i dzięki temu badanie podstawowych zagadnień fizyki kwantowej [48], tworzenie kowalencyjnych sieci organicznych i nowych materiałów 2D [49]. Cały czas pojawiają się nowe prace, w których rozwiązywane są problemy wytwarzania i charakteryzacji nanostruktur na powierzchniach kryształów.

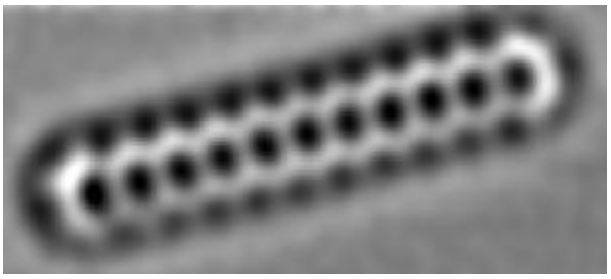
4. Opis badań prowadzonych w ramach pracy doktorskiej

Badania do pracy doktorskiej prowadzone były w laboratorium Zakładu Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego. System pomiarowy składał się z mikroskopu LT-STM pracującego w temperaturze ciekłego azotu lub helu (odpowiednio 77 K i 5 K). Wyposażony był w komorę preparacyjną, w której możliwe było precyzyjne wygrzewanie próbek poprzez grzanie rezystywne (prąd przepuszczany przez grzałkę oporową na manipulatorze) lub w trybie, w którym prąd przepuszczany był bezpośrednio przez próbkę. Do pomiaru temperatury wykorzystywano termoparę zainstalowaną blisko próbki lub pirometr z dobraną do danego kryształu emisyjnością. Komora preparacyjna wyposażona była w działo jonowe, pozwalające na czyszczenie wybranej powierzchni kryształu jonami. Do działa podpięta była linia gazu z argonem o dużej czystości co pozwalało na wytwarzanie jonów Ar^+ i bombardowanie jonami badanej próbki. Do czyszczenia powierzchni Au (111) wykorzystywano standardową procedurę opisaną w literaturze [13]. Dużo bardziej skomplikowane było przygotowanie powierzchni TiO_2 (011). Aby przygotować atomowo czystą powierzchnię tego kryształu opracowana została nowa metoda preparatyki wykorzystująca prąd przemienny (AC), co pozwala uniknąć nierównomiernego redukowania powierzchni. Dodatkowo w komorze preparacyjnej znajdował się spektrometr masowy, a także waga kwarcowa (wykorzystywana do kalibracji strumienia nanoszonych na powierzchnię molekuł) i detektor LEED. Drugą komorą przyłączoną bezpośrednio do komory mikroskopu LT-STM była komora analityczna, gdzie znajdowała się lampa promieniowania rentgenowskiego, a także wysokorozdzielczy analizator wykorzystywany w pomiarach XPS. Układ jako całość pozwalał na pomiary *in situ* w warunkach UHV wszystkimi wymienionymi technikami.

Jednym z zadań badawczych podjętych w pracy doktorskiej było badanie możliwości wytworzenia, a następnie scharakteryzowania przy pomocy mikroskopii LT-STM/STS długich acenów. Aceny charakteryzują się szereg ciekawych właściwości takich jak niska energia reorganizacji, malejąca wraz długością przerwa wzbroniona, czy wysoka ruchliwość nośników ładunku. Molekuła *pentacenu* jest typowym przykładem półprzewodnika organicznego, wytwarzanie i badania dłuższych od *pentacenu* acenów dostarczyłoby nowych możliwości ich wykorzystania, na przykad w optoelektronice. Niestety wraz ze wzrostem długości molekuły te stają się coraz bardziej reaktywne i ulegają fotodegradacji.

Powoduje to ogromne trudności z ich syntezą, a tym samym niemożliwe staje się poznanie ich przewidywanych ciekawych właściwości fizycznych. W pracy doktorskiej podjęto się zadania, którym było wytworzenie długich acenów (o liczbie pierścieni większej niż 6) bezpośrednio na powierzchni Au (111). Aby rozwiązać problem dużej reaktywności, w grupie profesora Antonia Echavarrena z ICIQ w Hiszpanii zsyntezowano prekursor, który był acenem zabezpieczonym dodatkowymi atomami wodoru w taki sposób, że wybrane atomy węglachrakteryzowały się hybrydyzacją *sp3* i dzieliły aromatyczny rdzeń molekuły na trzy części. Taki hydroacen okazał się dużo bardziej stabilny niż klasyczny acen o takiej samej długości, a co za tym idzie możliwa była jego synteza w roztworze. Oczywiście pozostał problem pozbycia się dodatkowych atomów wodoru i planaryzacji. Aby rozwiązać ten problem molekuły zostały naniesione na powierzchnię i przyjęto dwie strategie postępowania prowadzące do usuwania dodatkowych atomów wodoru. W pierwszej, próbka została wygrzana do temperatury 200 °C. Eksperyment potwierdził, że po takim wygrzaniu dodatkowe atomy wodoru zostają „urwane" i finalnie możliwe jest wytworzenie w ten sposób długiego acena na powierzchni. Druga strategia to usuwanie wodoru za pomocą ostrza pomiarowego z wykorzystaniem metody zaproponowanej przez grupę z IBM [38]. Tutaj także z sukcesem udało się wytwarzać pojedyncze długie aceny. Oba podejścia dostarczają globalnej i lokalnej metody na wytwarzanie nigdy wcześniej niezbadanych długich acenów. W ten sposób udało się wytworzyć i scharakteryzować szereg molekuł od *heptacenu* do *undekacenu*. Podkreślić należy, iż *undekacen* jest w tej chwili najdłuższym zbadanym przedstawicielem rodziny acenów. Aby sprawdzić strukturę elektronową nowo wytworzonych nanostruktur przeprowadzono kompletne pomiary STS z wykorzystaniem techniki obrazowania chmur elektronowych. Mapowanie przestrzenne orbitali atomowych pozwoliło na porównanie otrzymanych wyników eksperymentalnych z obliczeniami teoretycznymi. Wyniki pomiarów sugerują, że w *nonacenie* w dalszym ciągu dominuje wkład konfiguracji zamkniętopowłokowej. Niektóre badania teoretyczne przewidują, iż wkład kongiuracji otwartopowłokowej może się znacząco zwiększyć przy długości 12 pierścieni [5], co zachęca do dalszych prac nad syntezą jeszcze dłuższych acenów. W przeprowadzonych w ramach przygotowania rozprawy doktorskiej eksperymentach mapując orbitale atomowe wyznaczono położenie pozimów energetycznych HOMO i LUMO dla badanych molekuł. Wykazano, że *undekacen* posiada najmniejszą przerwę ze wszystkich raportowanych acenów, wynoszącą 1.2 eV (na powierzchni Au (111)). Aby sprawdzać topologię molekuł na każdym etapie wykonywane były wysokorozdzielcze pomiary nc-AFM celem weryfikacji, czy faktycznie prekursory nie ulegają dekompozycji

podczas procesu termicznego naparowania na powierzchnię, a także podczas odrywania dodatkowych atomów wodoru. W obrazowaniu nc-AFM wykorzystano możliwości jakie daje funkcjonalizacja sensora qPlus molekułą CO. Dzięki funkcjonalizacji możliwe było obrazowanie z bardzo wysoką rozdzielczością co w sposób jednoznaczny pozwala ocenić strukturę badanych molekuł. Co więcej opracowano nowy algorytm podnoszenia molekuły CO z powierzchni Au (111), który w powtarzalny sposób pozwala na funkcjonalizację ostrza. Jest to operacja dużo trudniejsza niż podnoszenie molekuły CO z powierzchni Cu (111). Przykładowy obraz zebrany przy wykorzystaniu takiego sfunkcjonalizowanego ostrza zamieszczono na rysunku 2.



Rys 2. Przykład wysokorozdzielczego obrazu nc-AFM. W tym przypadku najdłuższy obecnie raportowany acen – undekacen posiadający jedenaście liniowo połączonych pierścieni benzenowych.

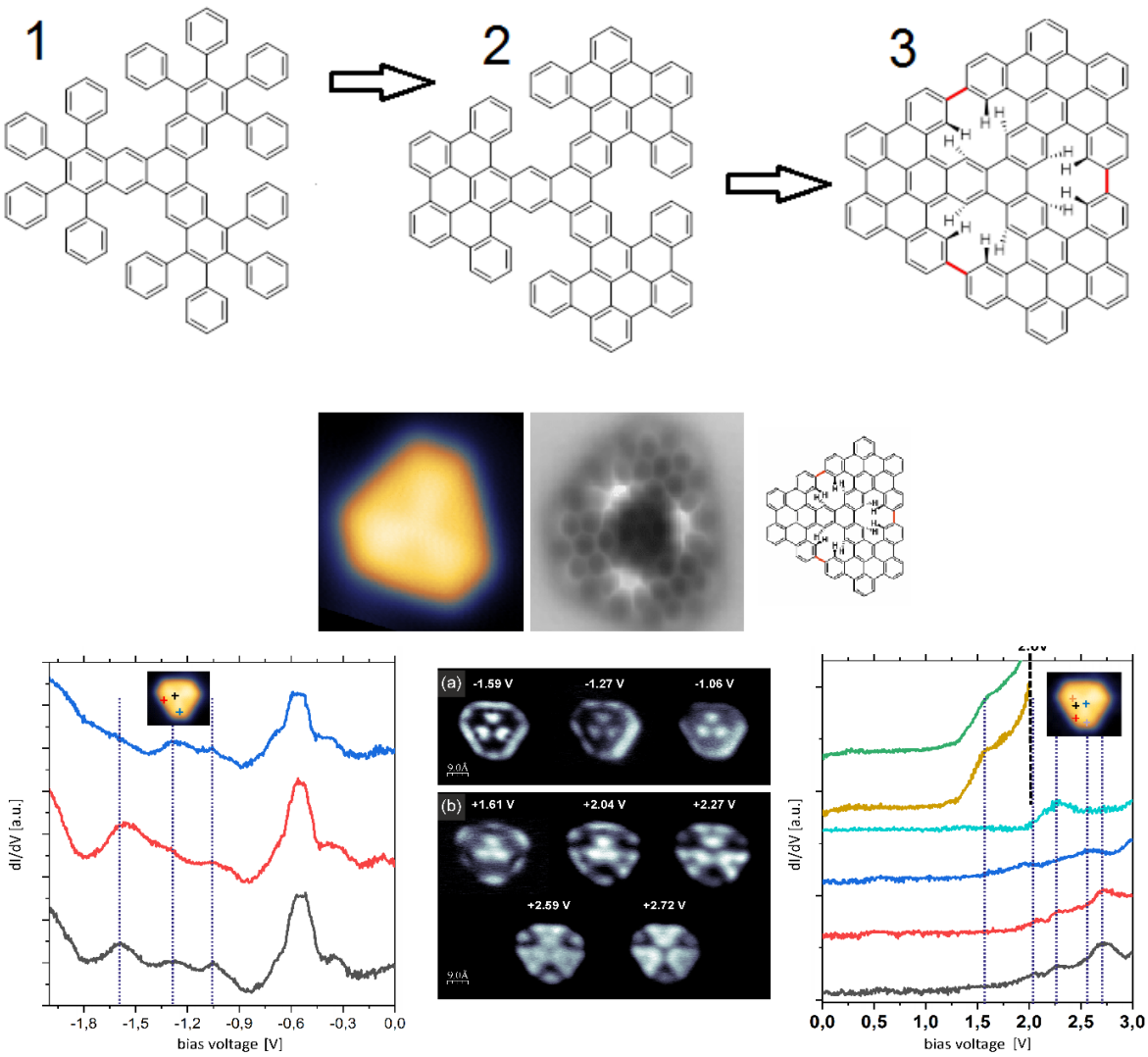
Wyniki przeprowadzonych eksperymentów przedstawione zostały w pracach **[ACS NANO 2017]** i **[Angewandte Chemie 2018]**. Dzięki temu, iż udało się wytworzyć cały szereg acenów o różnych długościach możliwe stało się również porównanie zależności przerwy wzbronionej ΔE od długości molekuły. Zgodnie z przewidywaniami zależność ta układa się jak 1/n [50].

Podsumowując, udało się wytworzyć najdłuższy jak do tej pory raportowany acen - *undekacen*. Dzięki wykorzystaniu możliwości mikroskopii LT-STM/STS zbadano strukturę elektronową wskazanych nanostruktur, co pozwoliło na określenie ich przerwy wzbronionej i eksperymentalne wyznaczenie zależności przerwy wzbronionej od długości molekuł. Wykonane badania rzucają nowe światło na możliwość wytwarzania jeszcze dłuższych acenów, które mogą okazać się nanostrukturami ze znaczącym wkładem konfiguracji otwartopowłokowej.

Kolejnym zadaniem badawczym jakie kandydat postanowił zrealizować w trakcie prowadzenia badań do pracy doktorskiej było wytwarzanie i badanie płatków

nanografenowych bezpośrednio na powierzchni Au (111). Płatki takie są bardzo ciekawym przykładem obiektów 0D. Są to więc idealne struktury do badania kwantowych relacji w takich zerowymiarowych obiektach. Niestety wytwarzanie takich nanopłatków w chemii „mokrej" jest limitowane ich bardzo słabą rozpuszczalnością (poprzez mocne oddziaływanie π-π) lub brakiem odpowiednich reakcji, które prowadziłyby do finałowej płaskiej struktury grafenowej. Aby ominąć te trudności w badaniach przyjęto strategię, która jest połączeniem możliwości jakie daje synteza w roztworze z syntezą bezpośrednio na powierzchni. W pracy **[ChemCommun 2018]** zaprezentowano jak poprzez połączenie wspomnianych metod można wytworzyć duży płatek grafenowy z prekursora, który jest chiralny. Dzięki reakcji cykloodwodornienia na powierzchni dochodzi do wypłaszczenia chiralnej struktury i w ten sposób powstaje całkowicie płaski płatek grafenowy. Aby potwierdzić strukturę nanopłatka wykonane zostały wysokorozdzielcze pomiary nc-AFM. Dodatkowo zbadana została struktura elektronowa, bezpośrednio zobrazowano krańcowe orbitale atomowe czyli HOMO i LUMO. W ten sposób udało się potwierdzić, że obrana strategia postępowania jest skuteczna i z powodzeniem może być stosowana przy wytwarzaniu podobnych nanostruktur.

Metody wytwarzania płatków nanografenowych na powierzchni mogą zostać wykorzystane do tworzenia płatków porowatych to znaczy takich, w których wewnątrz płatka znajduje się pierścień o innej niż benzenowa struktura. Takie płatki mogą mieć szereg nowych właściwości fizycznych, podobnie jak porowaty grafen [51]. Aby wytworzyć porowaty płatek grafenowy wykorzystano prekursor molekuły *tricykle* (schemat na rysunku 3.1) podobnej do tej zademonstrowanej w pracy [52]. Ze względu na budowę prekursora proces odwodornienia nanostruktury jest tutaj wielostopniowy. Najpierw zamykane są pierścienie zewnętrzne w „rozgałęzieniach" (rysunek 3.2) i utworzenie „trójpłatowego" nanośmigła, a dopiero w drugim kroku dochodzi do pełnego cykloodwodornienia nanostruktury (rysunek 3.3). Dodać należy, że w tym przypadku wypłaszczenie nie jest całkowite (co widać na obrazie nc-AFM z rysunku 3). Dzieje się tak dlatego, iż w płatku tym wnękami są pierścienie 14-węglowe. Ponieważ odległość pomiędzy atomami wodoru wewnątrz takich pierścieni jest mała, dochodzi do odpychania pomiędzy atomami wodoru, a tym samym odchylenia struktury od płaszczyzny. Wykorzystując możliwości jakie daje spektroskopia STS zbadano strukturę elektronową z pełnym mapowaniem orbitali atomowych i identyfikacją krańcowych poziomów HOMO-LUMO. Wyniki przedstawione są na rysunku 3.



Rys 3. Panel górny: schemat wytwarzania płatka grafenowego. Panel środkowy: obraz LT-STM, obraz nc-AFM ze schematem. Panel dolny: krzywe STS dla stanów pustych i pełnych. Mapy dI/dV zebrane dla zidentyfikowanych rezonansów.

Warto podkreślić, iż z racji rozmiaru nanostruktury zamknięcie pierścieni w pierwszym etapie (rysunek 3.2) w „mokrej" syntezie jest zadaniem ekstremalnie wymagającym, jak chodzi zaś o krok drugi (rysunek 3.3) to w syntezie „mokrej" jest on nieosiągalny. Jest to kolejny przykład na to jak łącząc dwie techniki syntezy udaje się wytworzyć nową nanostrukturę, a dzięki wykorzystaniu możliwości mikroskopii LT-STM możliwe jest pełne zbadanie jej nowych właściwości fizycznych.

Podsumowując, dzięki połączeniu metod chemii „mokrej" i metod syntezy na powierzchni możliwe jest otrzymywanie nanostruktur nieosiągalnych innymi technikami, co dzięki

wykorzystaniu mikroskopii SPM pozwala na badanie tych nowych obiektów i poznawaniu ich ciekawych właściwości fizycznych i chemicznych.

Kolejne zadanie badawcze dotyczyło próby wytworzenia, a następnie zbadania nanostruktur organicznych na powierzchniach innych niż powierzchnie kryształów metali szlachetnych. Należy tutaj podkreślić, że praktycznie wszystkie wspominanie metody wytwarzania nanostruktur na powierzchniach, takie jak reakcja typu Ullmana, cykloodwodornienie, reakcja Glasera [53] zachodzą na powierzchniach metali szlachetnych (złoto, srebro, miedź, platyna). Przeniesienie metod bezpośredniego wytwarzania nanostruktur grafenowych na powierzchnie niemetaliczne jest istotne ze względów aplikacyjnych. Powierzchnie z przerwą wzbronioną mogą być wykorzystane jako podkłady do budowy na przykład urządzeń elektronicznych. Aby rozwiązać ten duży problem, w pracy doktorskiej podjęto się próby opracowania zupełnie nowej metody, która prowadziłaby do bezpośredniego wytwarzania nanostruktur *sp2* na powierzchniach niemetalicznych. Jako powierzchnię półprzewodnika wybrano kryształ TiO_2 (011). Jest to kryształ szeroko wykorzystywany na przykład przy produkcji ogniw słonecznych, barwników, czy jako katalizator procesów chemicznych [54, 55]. Do badań wybrano powierzchnię (011) rutylu ponieważ z wcześniejszych eksperymentów [xx] wynika, iż można na niej przeprowadzić reakcję polimeryzacji, która na najpopularniejszej powierzchni (110) nie zachodzi tak efektywnie. Kryształ rutylu posiada dużą przerwę wzbronioną (~3 eV) jest więc idealnym kandydatem znacząco różniącym się od kryształów metali. Z racji tak dużej przerwy wzbronionej pomiary STM nie mogą być wykonywane w temperaturze ciekłego helu, dlatego wszystkie badania LT-STM wykonywane na tym krysztale przeprowadzane były w temperaturze ciekłego azotu (77 K).

Pierwsze eksperymenty przeprowadzane na tej powierzchni dotyczyły molekuł *dibromobiantrylu* (DBBA), które są bardzo dobrze zbadane na powierzchniach metalicznych [14, 56]. Okazało się, iż w odpowiednich warunkach możliwe jest polimeryzowanie tych prekursorów poprzez proces podobny do reakcji Ullmana zachodzącej na metalach, wyniki te przedstawione zostały we wspomnianej wcześniej pracy grupy, z której wywodzi się doktorant [57]. Podkreślić należy, iż mechanizm rządzący procesem polimeryzacji na tej powierzchni jest odmienny od tego, który zachodzi na powierzchni metalu. Jak udało się wykazać wiąże się on z ilością grup hydroksylowych znajdujących się na powierzchni. Grupy te są typowym natywnym defektem występującym na powierzchni rutylu (011). Eksperymentalnie wykazano, że istnieje ścisły związek

pomiędzy ilością grup OH, a efektywnością reakcji. Aby sterować ilością grup hydroksylowych na powierzchni wykorzystywano kraker wodorowy własnej konstrukcji, a także precyzyjny dozownik O_2. Wyniki eksperymentu przedstawione zostały w pracy **[ChemCommun 2015]**. Mimo, iż z sukcesem udało się przedstawić nową metodę prowadzącą do polimeryzacji na niemetalicznej powierzchni to nie udało się przeprowadzić drugiego kroku, to znaczy procesu cykloodwodornienia, który jest krokiem kluczowym przy wytwarzaniu płaskich nanostruktur *sp2*. Pomimo wielokrotnych prób w różnych warunkach proces ten na powierzchni TiO_2 nie zachodzi. Aby rozwiązać ten problem zmieniona została strategia postepowania. W grupie profesora Konstantina Amsharova z Erlangen (FAU) opracowany został nowy prekursor, który w swojej strukturze posiada atomy fluoru. Atomy te znajdują się w ściśle określonych miejscach. Co bardzo ciekawe, po naparowaniu na powierzchnię TiO_2 (011) i termicznemu aktywowaniu prekursorów dochodzi do sekwencyjnej i ściśle zaprogramowanej reakcji, w której z molekuły po kolei eliminowane są wybrane pary atomów H-F, co finalnie prowadzi do wytwarzania nowych wiązań C-C i tym samym do wytworzenia bezdefektowej struktury *sp2*. Reakcja ta jest swego rodzaju odpowiednikiem cyklodwodornienia zachodzącego na powierzchniach metali, ale wykazuje się dużo większą selektywność, gdyż przebieg reakcji ściśle zależy od położenia atomów fluoru. W przykładowym eksperymencie z prekursora, który był długim łańcuchem udało się wytworzyć płaską molekułę *hexabenzokoronenu* (poprzez sekwencyjne zwinięcie łańcucha). Przykład ten pokazuje, iż istnieje tutaj ogromna selektywność. Stosując tę metodę można wytworzyć na powierzchni półprzewodnika wybrane nanostruktury grafenowe. Podkreślić należy, iż jest to pierwszy przykład wytworzenia nanostruktury *sp2* na tego typu niemetalicznych substratach. Eksperyment ten pozwolił na rozwiązanie długoletniego i bardzo trudnego problemu jakim było znalezienie metody na wytwarzanie nanostruktur grafenowych bezpośrednio na powierzchni półprzewodnika poprzez reakcje syntezy na powierzchni. W szerszej perspektywie otwiera to drogę do wytwarzania nanostruktur takich jak na przykład wstążki nanografenowe na takich niemetalicznych powierzchniach. Pozwoli to lepiej poznać ich właściwości fizyczne, a także ułatwi wykorzystanie takich obiektów w zastosowaniach aplikacyjnych. Wyniki uzyskane podczas opisywanego eksperymentu opublikowane zostały w artykule **[Science 2019].**

Dodatkowo podczas badań prowadzonych w ramach pracy doktorskiej wysłano dwa zgłoszenia patentowe. W pierwszym zgłoszeniu przedstawiono metodę bezpośredniego podstawienia na powierzchni kryształu heteroatmów (jod, brom) w nanostrukturze atomami

wodoru. W ten sposób można tak projektować prekursory, aby w wybranych miejscach umieścić atomy halogenów, które następnie na powierzchni zostaną zastąpione wodorem. Atomy halogenów mogą tutaj pełnić na przykład rolę blokującą w syntezie „mokrej”. Dodatkowo ta nowa metoda pozwala na usuwanie z powierzchni oderwanych od prekursorów atomów halogenów. Jest to szczególnie istotne w reakcjach, w których nie można wykorzystać zbyt wysokiej temperatury (halogeny odparowują z powierzchni metalu w temperaturze ok. 300 °C). Dzięki nowej metodzie można usuwać te produkty uboczne reakcji już w temperaturze ok. 50 °C. W drugim zgłoszeniu przedstawiono nowy nośnik próbek, który wykorzystywany ma być podczas pomiarów ze sfunkcjonalizowanym ostrzem na powierzchniach, gdzie nie jest możliwe sfunkcjonalizowanie ostrza pomiarowego. Na nośniku znajdują się jednocześnie dwie próbki, umieszczone w tym samym czasie w mikroskopie. Jest to kluczowe ponieważ molekuła CO desorbuje z powierzchni metalu w temperaturze wyższej niż 30 K. Ostrze może być sfunkcjonalizowane na powierzchni na przykład Cu (111), a następnie pomiar będzie można wykonać na drugiej próbce, na przykład powierzchni półprzewodnika. Otwiera to nowe możliwości wysokorozdzielczych pomiarów nc-AFM. Podkreślić należy, iż pomiary takie są bardzo pożądane na powierzchniach z przerwą wzbronioną, gdzie często wspomniana przerwa wzbroniona limituje wykorzystanie klasycznej mikroskopii LT-STM.

5. Podsumowanie oraz wnioski płynące z pracy doktorskiej

Badania prowadzone w trakcie przygotowania rozprawy doktorskiej pozwoliły na rozwiązanie kilku problemów, które dotyczą syntezy i badania nanostruktur organicznych prowadzonych na powierzchniach kryształów. Udało się rozwiązać długoletni problem jakim było wytwarzania długich acenów. Stosując opisaną w rozdziale **4** strategię wytworzono najdłuższy obecnie raportowany acen o długości jedenastu pierścieni benzenowych. Wykorzystując możliwości mikroskopii LT-STM/nc-AFM zbadano strukturę elektronową długich acenów i eksperymentalnie określono zależność przerwy wzbronionej od długości molekuł. Przedstawione wyniki rzucają nowe światło na to w jakim kierunku powinny iść metody wytwarzania takich długich acenów, co więcej na tym etapie wydaje się, iż możliwe będzie wytworzenie acenów jeszcze dłuższych 12-,13 pierścieniowych. Jak wspominano w rozdziale **4** niektóre badania teoretyczne [5] sugerują, że przy takiej długości może pojawić się znaczący wkład konfiguracji otwartopowłokowej. Wtedy możliwe będzie poznanie kolejnych ciekawych właściwości fizycznych przewidzianych teoretycznie, a tyczących się tych liniowych organicznych nanostruktur.

W pracy doktorskiej zawarto także badania, które wskazują, iż łącząc techniki chemii mokrej z tymi dotyczącymi syntezy na powierzchni możliwe jest wytwarzanie nanostruktur, których wytworzenie w innych okolicznościach byłoby niemożliwe. Dzięki komplementarnemu postepowaniu wytworzono duży płatek nanografenowy, posiadający 22 pierścienie benzenowe. Co więcej, dzięki syntezie na powierzchni jest on dokładnie atomowo określony i pozbawiony defektów strukturalnych. Tak jak i w poprzednim przypadku dzięki badaniom na powierzchni możliwe było poznanie struktury elektronowej takiego pojedynczego płatka. Dodatkowo przedstawiono badania nad bardziej skomplikowaną nanostrukturą, czyli porowatym płatkiem nanografenowym. Co potwierdzono pomiarami nc-AFM i STM. Przedstawiono strukturę elektronową takiego nowego porowatego płatka i wpływ porów na jego właściwości fizyczne.

Wniosek jaki płynie z tych eksperymentów jest taki, iż łącząc wspomniane metody wytwarzania można otrzymywać nanostruktury, które od wielu lat nie udało się wytworzyć innymi metodami. Zaprezentowana strategia postępowania może znaleźć zastosowanie w syntezie płatków grafenowych, wytwarzaniu wstążek grafenowych o określonej długości, czy innych nanostruktur grafenowych. Rozwiązuje problemy takie jak słaba rozpuszczalność, mała stabilność wytworzonych nanostruktur, czy zbyt duża reaktywność. Dzięki metodom wytwarzania na powierzchni możliwe staje się ominięcie wspomnianych trudności.

Osobnym zagadnieniem badanym w pracy doktorskiej było wytwarzanie, a następnie charakteryzacja nanostruktur grafenowych przy wykorzystaniu metod syntezy na powierzchni kryształów niemetalicznych. Od momentu pojawienia się pierwszych metod wytwarzania nanostruktur grafenowych na powierzchniach metali poszukiwano także podobnych metod, dzięki którym można byłoby tworzyć takie bezdefektowe nanostruktury na niemetalicznych powierzchniach. Problem ten pozostawał nierozwiązany przez bardzo długi czas. Dzięki przedstawionym w pracy doktorskiej badaniom udało się go rozwiązać poprzez przedstawienie nowej metody, dzięki której możliwe jest wytwarzanie struktur nanografenowych na powierzchni półprzewodnika (w tym przypadku kryształu TiO_2). Aby pokonać główną przeszkodę w wytwarzaniu nanostruktur grafenowych na powierzchni półprzewodnika zaproponowano reakcję wykorzystującą selektywną aktywację wiązań C-F, metoda dostarcza niesamowicie precyzyjnego narzędzia do tworzenia płaskich nanostruktur węglowych na wspomnianej powierzchni TiO_2. W przyszłości pozwoli to najpewniej na wytworzenie na powierzchni półprzewodnika wstążek grafenowych co zaowocuje lepszym poznaniem ich właściwości fizycznych, a także pomoże w ich zastosowaniach aplikacyjnych.

Na koniec należy wspomnieć, iż łącząc przedstawione w pracy metody możliwe staje się wytwarzanie na przykład organicznych sieci kowalencyjnych - COF. Są to bardzo ciekawe nanostruktury 2D, które w zależności od budowy charakteryzują się szeregiem nowych właściwości fizycznych. Jak przewidują badania teoretyczny przedstawione w pracy [58] dobierając odpowiednie prekursory molekularne można projektować sieć COF tak aby posiadała właściwości fizyczne takie jak kwantowy efekt Halla, Izolator Motta, ciecz spinowa, czy stany antyferromagnetyczne. Przedstawione w pracy metody wytwarzania otwierają drogę do realizacji eksperymentalnej tych jak na razie teoretycznych założeń dotyczących sieci COF.

Podsumowując, w pracy doktorskiej przedstawiono szereg technik i metod dotyczących badań na powierzchni, dzięki którym udało się rozwiązać kilka bardzo trudnych problemów w obszarze wytwarzania i badania nanostruktur grafenowych bezpośrednio na powierzchni kryształów. Zademonstrowano, iż połączenie metod wytwarzania nanostruktur grafenowych na powierzchni z pomiarami mikroskopii SPM jest bardzo potężnym narzędziem nanotechnologii. Zaprezentowane wyniki torują drogę do lepszego zrozumienia, a co za tym idzie wykorzystania nowych nanostruktur w zastosowaniach aplikacyjnych, a

także pomagają w zrozumieniu i odkrywaniu podstawowych procesów fizycznych w nich zachodzących.

Bibliografia

1. Pascal Ruffieux, Shiyong Wang, Bo Yang, Carlos Sánchez-Sánchez, Jia Liu, Thomas Dienel, Leopold Talirz, Prashant Shinde, Carlo A. Pignedoli, Daniele Passerone, Tim Dumslaff,

Xinliang Feng, Klaus Müllen & Roman Fasel, *On-surface synthesis of graphene nanoribbons with zigzag edge topology*, Nature 531, 489–492 (2016)

2. William Hobson Mills, Mildred Mills, *The synthetical production of derivatives of dinaphthanthracene*, J. Chem. Soc., Trans., ,101, 2194-2208 (1912)
3. Ingrid M. Graza, Stéphanie P. Lacour, *Flexible pentacene organic thin film transistor circuits fabricated directly onto elastic silicone membranes*, Appl. Phys. Lett. 95, 243305 (2009)
4. Chuan Yu Han, Yuan Xiao Ma, Wing Man Tang, Xiao Li Wang, and P. T. La, *A Study on Pentacene Organic Thin-FilmTransistor With Different Gate Materialson Various Substrates*, IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS, 38, 6, (2017)
5. Yang Yang, Ernest R. Davidson, and Weitao Yang, *Nature of ground and electronic excited states of higher acenes*, PNAS 113, 35 (2016)
6. Rajib Mondal Bipin K. Shah Douglas C. Neckers, *Photogeneration of Heptacene in a Polymer Matrix*, J. Am. Chem. Soc.128, 30, 9612-9613 (2006)
7. Justus Krüger Dr. Fátima García Frank Eisenhut Dmitry Skidin Dr. José M. Alonso Prof. Dr. Enrique Guitián Prof. Dr. Dolores Pérez Prof. Dr. Gianaurelio Cuniberti Dr. Francesca Moresco Prof. Dr. Diego Peña, *Decacene: On-Surface Generation*, Angewandte Chemie, 56, 39 (2017)
8. Rafal Zuzak, Ruth Dorel, Mariusz Krawiec, Bartosz Such, Marek Kolmer, Marek Szymonski, Antonio M Echavarren, Szymon Godlewski, *Nonacene generated by on-surface dehydrogenation*, ACS Nano 11, 9, 9321-9329 (2017)
9. Liying Jiao, Li Zhang, Xinran Wang, Georgi Diankov, Hongjie Dai, *Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes*, Nature 458, 877–880 (2009)
10. Young-Woo Son, Marvin L. Cohen, and Steven G. Louie, *Energy Gaps in Graphene Nanoribbons*, Phys. Rev. Lett. 97, 216803 (2006)
11. Yuan-Zhi Tan, Bo Yang, Khaled Parvez, Akimitsu Narita, Silvio Osella, David Beljonne, Xinliang Feng & Klaus Müllen, *Atomically precise edge chlorination of nanographenes and its application in graphene nanoribbons*, Nature Communications 4, 2646 (2013)
12. Jan Laudenbach Benjamin Gebhardt Zois Syrgiannis Frank Hauke Andreas Hirsch Janina Maultzsch, *Raman bands of nano-graphene flakes on carbon nanotubes after oxidation*, Phys. Status Solidi 12, 2687–2691 (2013)
13. Leonhard Grill, Matthew Dyer, Leif Lafferentz, Mats Persson, Maike V. Peters & Stefan Hecht, *Nano-architectures by covalent assembly of molecular building blocks*, Nature Nanotechnology 2, 687–691 (2007)
14. Jinming Cai, Pascal Ruffieux, Rached Jaafar, Marco Bieri, Thomas Braun, Stephan Blankenburg, Matthias Muoth, Ari P. Seitsonen, Moussa Saleh, Xinliang Feng, Klaus Müllen & Roman Fasel, *Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons*, Nature 466, 470–473 (2010)
15. Franck Para, Franck Bocquet, Laurent Nony, Christian Loppacher, Michel Féron, Fréderic Cherioux, David Z. Gao, Filippo Federici Canova & Matthew B. Watkins, *Micrometre-long covalent organic fibres by photoinitiated chain-growth radical polymerization on an alkali-halide surface*, Nature Chemistry 10, 1112–1117 (2018)
16. A. Richter, V. Haapasilta, C. Venturini, R. Bechstein, A. Gourdon, A. S. Foster and A. Kühnle, *Diacetylene polymerization on a bulk insulator surface*, Phys. Chem. Chem. Phys., ,19, 15172-15176 (2017)
17. Michael Kathan, Fabian Eisenreich, Christoph Jurissek, Andre Dallmann, Johannes Gurke & Stefan Hecht, *Light-driven molecular trap enables bidirectional manipulation of dynamic covalent systems*, Nature Chemistry 10, 1031–1036 (2018)
18. De-Liang Bao, Yu-Yang Zhang, Shixuan Du, Sokrates T. Pantelides, Hong-Jun Gao, *Barrierless On-Surface Metal Incorporation in Phthalocyanine-Based Molecules*, J. Phys. Chem. C 122, 12, 6678-6683 (2018)
19. Leo Gross, Fabian Mohn, Nikolaj Moll, Peter Liljeroth1, Gerhard Meyer, *The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy*, Science 325, 5944, 1110-1114 (2009)
20. https://authors.library.caltech.edu/53057/
21. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. Lett. 49, 57 (1982)

22. Szymon Godlewski, Marek Kolmer, Jakub Lis, Rafal Zuzak, Bartosz Such, Wojciech Gren, Marek Szymonski, Lev Kantorovich, *Dynamical behavior of a dangling bond dimer on a hydrogenated semiconductor: Ge (001):H,* Phys. Rev. B 92, 115403 (2015)
23. https://www.techmfg.com/
24. D. M. Eigler & E. K. Schweizer, *Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope,* Nature 344, 524–526 (1990)
25. G. Binnig, K. H. Frank, H. Fuchs, N. Garcia, B. Reihl, H. Rohrer, F. Salvan, and A. R. Williams, *Tunneling Spectroscopy and Inverse Photoemission: Image and Field States,* Phys. Rev. Lett. 55, 991 (1985)
26. https://www.zhinst.com/sites/default/files/li_primer/zi_whitepaper_principles_of_lock-in_detection.pdf2221
27. https://www.ifw-esden.de/userfiles/groups/iff_folder/general_pictures/Intro_to_STM_on_SC_Part1.pdf
28. Hajo Söde, Leopold Talirz, Oliver Gröning, Carlo Antonio Pignedoli, Reinhard Berger, Xinliang Feng, Klaus Müllen, Roman Fasel, and Pascal Ruffieux, *Electronic band dispersion of graphene nanoribbons via Fourier-transformed scanning tunneling spectroscopy,* Phys. Rev. B 91, 045429 (2015)
29. Sifan You, Jing-Tao Lü, Jing Guo & Ying Jiang, *Recent advances in inelastic electron tunneling spectroscopy,* Advances in Physics: X, 2, 3, 907–936 (2017)
30. Marek Kolmer, Pedro Brandimarte, Jakub Lis, Rafal Zuzak, Szymon Godlewski, Hiroyo Kawai, Aran Garcia-Lekue, Nicolas Lorente, Thomas Frederiksen, Christian Joachim, Daniel Sanchez-Portal, Marek Szymonski, *Electronic transport in planar atomic-scale structures measured by two-probe scanning tunneling spectroscopy,* Nature Communications 10, 1573 (2019)
31. G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber, *Atomic Force Microscope,* Phys. Rev. Lett. 56, 930 (1986)
32. https://www.nanowerk.com/nanocatalog/productimages/1441024751Non-Contact-AFM-vs.-Tapping-Mode-AFM.pdf
33. Franz J. Giessibl, *Atomic resolution on Si(111)-(7×7) by noncontact atomic force microscopy with a force sensor based on a quartz tuning fork,* Appl. Phys. Lett. 76, 1470, (2000)
34. Harry Mönig, Saeed Amirjalayer, Alexander Timmer, Zhixin Hu, Lacheng Liu, Oscar Díaz Arado, Marvin Cnudde, Cristian Alejandro Strassert, Wei Ji, Michael Rohlfing & Harald Fuchs, *Quantitative assessment of intermolecular interactions by atomic force microscopy imaging using copper oxide tips,* Nature Nanotechnology 13, 371–375 (2018)
35. Fabian Mohn, Leo Gross, Nikolaj Moll & Gerhard Meyer, *Imaging the charge distribution within a single molecule,* Nature Nanotechnology 7, 227–231 (2012)
36. M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, *Confinement of Electrons to Quantum Corrals on a Metal Surface,* Science 262, 5131, 218-220 (1993)
37. Saw-Wai Hla, Ludwig Bartels, Gerhard Meyer, and Karl-Heinz Rieder, *Inducing All Steps of a Chemical Reaction with the Scanning Tunneling Microscope Tip: Towards Single Molecule Engineering,* Phys. Rev. Lett. 85, 2777 (2000)
38. Niko Pavliček, Anish Mistry, Zsolt Majzik, Nikolaj Moll, Gerhard Meyer, David J. Fox & Leo Gross, *Synthesis and characterization of triangulene,* Nature Nanotechnology 12, 308–311 (2017)
39. Leo Gross, Fabian Mohn, Nikolaj Moll, Gerhard Meyer, Rainer Ebel, Wael M. Abdel-Mageed & Marcel Jaspars, *Organic structure determination using atomic-resolution scanning probe microscopy,* Nature Chemistry 2, 821–825 (2010)
40. F. Ullmann Jean Bielecki, Ueber Synthesen in der Biphenylreihe, EurJIC, 34, 2 (1901)
41. Bimalendu Adhikari, Yuki Yamada, Mitsuaki Yamauchi, Kengo Wakita, Xu Lin, Keisuke Aratsu, Tomonori Ohba, Takashi Karatsu, Martin J. Hollamby, Nobutaka Shimizu, Hideaki Takagi, Rie Haruki, Shin-ichi Adachi & Shiki Yagai, *Light-induced unfolding and refolding of supramolecular polymer nanofibers,* Nature Communications 8, 15254 (2017)
42. Simon Jaekel, Antje Richter, Robert Lindner, Ralf Bechstein, Christophe Nacci, Stefan Hecht, Angelika Kühnle, Leonhard Grill, *Reversible and Efficient Light-Induced Molecular Switching on an Insulator Surface,* ACS Nano 12, 21, 821-1828 (2018)

43. Kyoko Nakada, Mitsutaka Fujita, Gene Dresselhaus, and Mildred S. Dresselhaus, *Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence*, Phys. Rev. B 54, 17954 (1996)
44. Yen-Chia Chen, Dimas G. de Oteyza, Zahra Pedramrazi, Chen Chen, Felix R. Fischer, Michael F. Crommie, *Tuning the Band Gap of Graphene Nanoribbons Synthesized from Molecular Precursors*, ACS Nano 7, 7, 6123-6128 (2013)
45. Shigeki Kawai, Shohei Saito, Shinichiro Osumi, Shigehiro Yamaguchi, Adam S. Foster, Peter Spijker & Ernst Meyer, *Atomically controlled substitutional boron-doping of graphene nanoribbons*, Nature Communications 6, 8098 (2015)
46. Matthias Treier, Carlo Antonio Pignedoli, Teodoro Laino, Ralph Rieger, Klaus Müllen, Daniele Passerone & Roman Fasel, *Surface-assisted cyclodehydrogenation provides a synthetic route towards easily processable and chemically tailored nanographenes*, Nature Chemistry 3, 61–67 (2011)
47. V. Madhavan, W. Chen, T. Jamneala, M. F. Crommie, N. S. Wingreen, *Tunneling into a Single Magnetic Atom: Spectroscopic Evidence of the Kondo Resonance*, Science 280, 5363, 567-569 (1998)
48. Daniel Leykam, Alexei Andreanov & Sergej Flach, Artificial flat band systems: from lattice models to experiments, ADVANCES IN PHYSICS: X, 3, 1, 1473052 (2018)
49. Jean-Joseph Adjizian, Patrick Briddon, Bernard Humbert, Jean-Luc Duvail, Philipp Wagner, Coline Adda & Christopher Ewels, *Dirac Cones in two-dimensional conjugated polymer networks*, Nature Communications 5, 5842 (2014)
50. H. Meier, U. Stalmach, H. Kolshorn, *Effective conjugation length and UV/vis spectra of oligomers*, Acta Polym. 48, 379–384 (1997)
51. César Moreno, Manuel Vilas-Varela, Bernhard Kretz, Aran Garcia-Lekue, Marius V. Costache, Markos Paradinas, Mirko Panighel, Gustavo Ceballos, Sergio O. Valenzuela, Diego Peña, Aitor Mugarza, *Bottom-up synthesis of multifunctional*

    nanoporous graphene, Science 360, 199–203 (2018)
52. Kun Xu, JoséI. Urgel, Kristjan Eimre, Marco Di Giovannantonio, Ashok Keerthi, Hartmut Komber, Shiyong Wang, Akimitsu Narita, Reinhard Berger, Pascal Ruffieux, Carlo A. Pignedoli, Junzhi Liu, Klaus Müllen, Roman Fasel, and Xinliang Feng, On-*Surface Synthesis of a Nonplanar Porous Nanographene*, J. Am. Chem. Soc. 141, 7726−7730 (2019)
53. Hong-Ying Gao, Jörn-Holger Franke, Hendrik Wagner, Dingyong Zhong, Philipp-Alexander Held, Armido Studer, Harald Fuchs, *Effect of Metal Surfaces in On-Surface Glaser Coupling*, J. Phys. Chem. C 117,36,18595-18602 (2013)
54. Gurpreet Singh Selopal, Hui-Ping Wu, Jianfeng Lu, Yu-Cheng Chang, Mingkui Wang, Alberto Vomiero, Isabella Concina & Eric Wei-Guang Diau, *Metal-free organic dyes for TiO2 and ZnO dye-sensitized solar cells*, Scientific Reports 6, 18756 (2016)
55. Makoto Akizuki, Yoshito Oshima, *Acid catalytic properties of TiO2, Nb2O5, and NbOX/TiO2 in supercritical water*, *The Journal of Supercritical Fluids*, 141, Pages 173-181 (2018)
56. K. A. Simonov, A. V. Generalov, A. S. Vinogradov, G. I. Svirskiy, A. A. Cafolla, C. McGuinness, T. Taketsugu, A. Lyalin, N. Mårtensson & A. B. Preobrajenski, *Synthesis of armchair graphene nanoribbons from the 10,10'-dibromo-9,9'-bianthracene molecules on Ag(111): the role of organometallic intermediates*, Scientific Reports 8, 3506 (2018)
57. Marek Kolmer, Amir A. Ahmad Zebari, Jakub S. Prauzner-Bechcicki, Witold Piskorz,Filip Zasada, Szymon Godlewski, Bartosz Such, Zbigniew Sojka, and Marek Szymonski, *Polymerization of Polyanthrylene on a Titanium Dioxide (011)-(2x1)Surface*, Angew. Chem. Int. Ed. 52, 10300 –10303 (2013)
58. Z. Y. Meng, T. C. Lang, S. Wessel, F. F. Assaad & A. Muramatsu, *Quantum spin liquid emerging in two-dimensional correlated Dirac fermions*, Nature 464, 847–851 (2010)