

Imię i nazwisko autora rozprawy	Tomasz Żaba
Rok urodzenia autora rozprawy	1989
Imię i nazwisko promotora rozprawy	Piotr Cyganik
Wydział	Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej
Instytut/ Katedra	Instytut Fizyki
Dziedzina wg klasyfikacji KBN	fizyka
Nadawany tytuł	Doktor

Tytuł rozprawy w języku polskim	Struktura i Przewodność Elektryczna Nanostruktur Organicznych typu SAM
Słowa kluczowe (maksymalnie 5)	Molekuły organiczne, Przewodnictwo, Nanotechnologia
Streszczenie rozprawy (maksymalnie 1 400 znaków)	<p>Celem pracy doktorskiej było określenie zależności pomiędzy strukturą, składem i stabilnością cząsteczek organicznych a ich przewodnictwem elektrycznym. Pomimo dekad badań, społeczność naukowa nadal nie potrafi odpowiedzieć na niektóre z fundamentalnych pytań dotyczących transportu ładunków przez cząsteczki organiczne. Jednym z nich jest: jak na właściwości przewodnictwa złączy molekularnych wpływa zmiana rodzaju lub siły wiązania pomiędzy cząsteczką a kontaktem elektrycznym? Zdaniem autora wynika to z faktu, że cząsteczki organiczne są z natury trudne do manipulacji.</p> <p>Struktury molekuł organicznych, które można by było powtarzalnie wytwarzać i które zapewniałyby spójną orientację molekuł, gęstość molekularną oraz siłę oddziaływań międzycząsteczkowych byłyby doskonałą platformą do uzyskania wiarygodnych wyników. Dlatego niniejsza dysertacja skupia się na badaniu Samoorganizujących Warstw Monomolekularnych (SAM). Struktury te przygotowuje się poprzez zanurzenie płaskiej i cienkiej warstwy podłoża - na przykład Au, w roztworze cząsteczek prekursora - najczęściej tioli. Natychmiast po zatopieniu podłoża, cząsteczki zaczynają adsorbować się do powierzchni w pozycji leżącej. Wraz ze wzrostem gęstości cząsteczek na powierzchni - zaczynają one spontanicznie podnosić się i tworzyć gęsto upakowaną warstwę. Projektując odpowiednie molekuły prekursorów, można wymusić samoograniczenie wzrostu warstwy. Jeśli molekuły prekursorów mogłyby wiązać się silnie tylko z</p>

podłożem, ale nie ze sobą, to proces zatrzyma się, gdy warstwa osiągnie wysoki stopień pokrycia powierzchni i grubość tylko jednej molekuly. Tak wytworzone struktury mogą wykazywać dobrze zdefiniowaną orientację i uporządkowanie molekuł wewnątrz monowarstwy.

Pytania badawcze niniejszej pracy doktorskiej zostały sformułowane jako: 1) Czy zmiana grupy chemicznej wiążącej molekuly monowarstwy SAM z podłożem ma istotny wpływ na właściwości przewodnictwa organicznych złączy molekularnych? 2) Czy zmiana tylko atomu wiążącego cząsteczki monowarstwy SAM z podłożem ma istotny wpływ na przewodnictwo? 3) Czy wprowadzenie wolnych par elektronowych do łańcucha molekularnego znacząco zwiększa przewodnictwo cząsteczki? Tematy te dotyczą najbardziej podstawowych zagadnień elektroniki molekularnej i mogą pomóc w rozwiązaniu palących problemów związanych z wytwarzaniem urządzeń opartych na pojedynczych cząsteczkach organicznych.

Każde z projektów badawczych niniejszej rozprawy rozpoczęto od opracowania niezawodnego protokołu wytwarzania próbek, który pozwala uzyskać wysokiej jakości próbki wybranych SAM-ów. Zadbano aby monowarstwy, które porównano między sobą, mają podobne właściwości fizykochemiczne, takie jak orientacja molekularna, uporządkowanie krystaliczne, gęstość molekularna, pokrycie powierzchni i swobodna energia powierzchniowa, a różnią się jedynie intencjonalnie wprowadzonymi zmianami. Każda część proponowanych protokołów fabrykacji została sprawdzona poprzez monitorowanie wytwarzanych próbek za pomocą technik spektroskopowych i mikroskopowych, takich jak: XPS, IRRAS, WCA, STM.

W celu zbadania stabilności próbek monowarstw SAM przeprowadzono dwa rodzaje eksperymentów: eksperymenty wymiany i eksperymenty termiczne. Eksperyment wymiany polega na zanurzeniu próbki danego SAM w roztworze cząsteczek prekursora innej monowarstwy SAM i monitorowaniu dynamiki zmian monowarstwy za pomocą WCA lub IRRAS (w zależności od eksperymentu). Przedstawiony proces wywołuje konkurencję na powierzchni pomiędzy oboma typami monowarstw SAM i jeśli obserwowane właściwości próbki pozostają niezmiennymi lub zmiana jest niewielka, możemy powiedzieć, że badana

monowarstwa SAM jest strukturą o niższej energii - a więc jest układem bardziej stabilnym.

W eksperymencie termicznym próbka monowarstwy SAM była podgrzewana w komorze próżniowej do stosunkowo wysokiej temperatury, a jej skład był monitorowany za pomocą spektroskopii XPS. Wraz ze wzrostem temperatury obserwujemy termiczną desorpcję różnych części molekuł w obrębie próbki SAM. Wszystkie eksperymenty zostały przeanalizowane poprzez porównanie danej monowarstwy SAM do referencyjnego układu SAM - monowarstwy SAM alkanotiole.

W celu uzupełnienia analizy przeprowadzono pomiar transferu ładunku z wykorzystaniem wielkopowierzchniowego złącza molekularnego z ciekłą elektrodą eGaIn (zwanego złączem eGaIn). Specjalnie uformowana elektroda z ciekłego stopu eutektycznego Ga-In została wykorzystana do uzyskania miękkiego kontaktu elektrycznego z wierzchnią warstwą SAM. Metaliczne podłoże było traktowane jako druga elektroda. Mierząc gęstość prądu pod napięciem dla homologicznych szeregów próbek SAM, można wyznaczyć parametry uproszczonego równania Simmonsa, opisującego proces tunelowania ładunków przez cienką warstwę materiału. W ten sposób można porównać rozpatrywane monowarstwy SAM z układami referencyjnymi, tj. homologicznymi seriami monowarstw SAM alkanotiole. Opisane podejście zapewnia wysoki stopień wiarygodności wniosków, gdyż daje holistyczny obraz badanych układów SAM.

W celu zaadresowania pierwszego z pytań badawczych przeanalizowano układy SAM oparte na cząsteczkach alkinów na podłożu Au. Cząsteczki te składają się z potrójnie związanej pary atomów węgla na jednym z końców cząsteczki oraz łańcucha alkilowego. Pierwszym znaczącym osiągnięciem badań było opracowanie protokołu wytwarzania, który pozwala na uzyskanie beztlenowych, wysoce uporządkowanych monowarstw SAM z alkinów na Au – fakt który był uznawany za nieintuicyjny we wcześniejszych publikacjach. Następnie przeprowadzono badania stabilności, które wykazały wyższą odporność na wymianę oraz wyższą odporność termiczną monowarstw SAM na bazie alkinów niż monowarstw SAM dodekanotiole. Wyniki wskazały na znaczącą różnicę w sile wiązania grup chemicznych alkinowych i tiolowych z Au, gdzie grupa alkinowa wytwarzała silniejsze wiązanie. Pomiar złączem eGaIn wykazały brak różnicy w przewodnictwie

między seriami homologicznymi monowarstw SAM alkinów i alkanotioli. Wynik stoi w sprzeczności z popularną hipotezą, że siła wiązania cząsteczek z elektrodą silnie wpływa na przenoszenie ładunku, ponieważ wysoka siła wiązania powinna w znaczący sposób zaginać pasma energetyczne w pobliżu powierzchni elektrody. W opinii autora rozprawy, przeprowadzona holistyczna analiza badanych układów pozwoli na zajęcie stanowczego głosu w tej debacie.

W drugiej części pracy wykorzystano wcześniej scharakteryzowaną parę monowarstw SAM na bazie naftalen z nitylową grupą końcową i z tiolową lub selenową grupą wiążącą na podłożu Ag. Powstałe monowarstwy SAM różnią się jedynie posiadaniem innego atomu wiążącego, przy czym wszystkie inne właściwości strukturalne pozostały takie same, jak opisano w Ossowski *et al.* *ACS Nano* **9**, 4508–4526 (2015) – jednej z wcześniejszych publikacji naszej grupy badawczej. Do badań dołączono również molekuły z karboksylową grupą wiążącą, aby rozszerzyć dociekania dotyczące wpływu grupy wiążącej na przewodnictwo o takie, które realizuje wiązanie typu jonowego. Dodatkowo, przeprowadzono pierwsze pomiary na świeżo skonstruowanym w Krakowie układzie złącza eGaIn. Dotychczas polegaliśmy na naszych współpracownikach z Uniwersytetu Harvarda, którzy byli pomysłodawcami koncepcji złącza eGaIn. Nitylowo-naftalenowe monowarstwy SAM z selenową grupą wiążącą wykazują silniejsze wiązanie z podłożem niż ich tiolowy odpowiednik, jednak posiadają znacznie słabsze wiązanie pomiędzy atomem wiążącym a pierwszym atomem węgla w łańcuchu w porównaniu z tiolami. Można powiedzieć, że wymiana atomu wiążącego prowadzi do redystrybucji gęstości elektronowej wokół atomu wiążącego. Pomiary złącza eGaIn wykazały podobne przewodnictwo dla wszystkich mierzonych próbek SAM, co prowadzi do wniosku, że ani zmiana siły wiązania, lokalna redystrybucja gęstości elektronowej, czy zmiana charakteru wiązania nie prowadzi do istotnej zmiany właściwości przewodzących złączy molekularnych na bazie badanych molekuł.

W ostatniej, trzeciej części rozprawy, zbadano wpływ wprowadzenia do łańcucha molekularnego alkanotioli atomów z wolnymi parami elektronowymi poprzez zbadanie homologicznych serii monowarstw SAM na bazie oligoetylenoglikolotioli (OEG) na podłożu Au. Cząsteczki OEG posiadają atom tlenu

	<p>jako co trzeci atom w łańcuchu molekularnym. Pomimo faktu, że cząsteczki OEG wykazują wiele konformacji i faz, uzyskano powtarzalne wyniki pomiarów transferu ładunku z wykorzystaniem złącza eGaIn. Pomiary te wykazały znaczący wzrost przewodności monowarstw SAM na bazie OEG, co można wyjaśnić mechanizmem "superexchange", który opiera się na sprzężeniu orbitali cząsteczek tlenu i dostępności wolnych par elektronowych.</p> <p>Podsumowując, wykazano, że charakter i siła wiązania cząsteczek organicznych z elektrodami metalicznymi ma nieznaczny wpływ na ogólne przewodnictwo złączy molekularnych. Wykazano także, że wprowadzenie sprzężenia orbitalnego do łańcuchów molekularnych powoduje radykalny wzrost przewodnictwa. A także, zaproponowano podejście do badań nad przewodnictwem, które, jak sądzimy, może mieć znaczący wpływ na dyskurs w temacie elektroniki pojedynczych molekuł organicznych.</p>
--	---

Tytuł rozprawy w języku pracy *	
Słowa kluczowe (maksymalnie 5)	
Streszczenie rozprawy (maksymalnie 1 400 znaków)	

Tytuł rozprawy w języku angielskim	Structure and Electric Conductance of SAM Organic Nanostructures
Słowa kluczowe (maksymalnie 5)	Organic Molecules, Conductance, Nanotechnology
Streszczenie rozprawy (maksymalnie 1 400 znaków)	<p>The goal of the PhD thesis was to determine the relationship between structure, composition and stability of organic molecules and their electrical conductivity. Despite decades of research, the scientific community still cannot resolve some of the most fundamental questions regarding charge transfer through organic molecules, such as: how conductivity properties of molecular junctions are influenced by the change in type or strength of bonding between a molecule and an electrical contact. In the opinion of the author, it is due to the fact that organic molecules are inherently difficult to handle and to manipulate.</p> <p>The structures, that are reproducible and ensure coherent orientation, density and the strength of intermolecular interactions would be a perfect platform</p>

for yielding trustworthy results. Therefore, the thesis focuses on studying Self-Assembled Monolayers (SAMs). These structures are prepared by immersing a flat layer of a substrate – for example Au, in the solution of precursor molecules – most often thiols. Immediately after sinking the substrate, the molecules start to adsorb to the surface lying down, and as the density of the molecules on the surface increases – they are starting to spontaneously stand up and create a densely packed layer. By designing appropriate precursors, the self-limitation can be enforced. If the precursors could only bind strongly to the substrate but not to each other, then the process will stop when the layer achieves a high degree of surface coverage and the thickness of only one molecule with well-defined orientation and ordering of molecules within the layer.

With the molecular platform chosen, the research questions of the PhD thesis have been formulated as: 1) Does the change of the chemical group that binds the molecules of SAMs to the substrate have a significant impact on the conductivity properties of organic molecular junctions? 2) Does the change of only the atom which binds the molecules of SAMs to the substrate have a significant impact on the conductivity? 3) Does the introduction of free electron pairs into the molecular chain significantly increase the conductivity of the molecule? These subjects touch the most basic topics of molecular electronics and could help resolve pressing problems in the fabrication of devices based on single organic molecules.

Each research study was started by developing a reliable fabrication protocol that produces high quality samples of chosen SAMs. It was ensured that resulting samples that will be compared have similar physical and chemical properties, such as molecular orientation, crystalline ordering, molecular density, surface coverage and surface free energy and only differ in the matter and the extent that was intentionally introduced. Each part of the protocols was evaluated by monitoring the samples with a lineup of spectroscopic and microscopic techniques, such as: XPS, IRRAS, WCA, STM.

To probe the stability of the SAM samples two types of experiments were conducted: the exchange experiments and thermal experiments. The exchange experiment consists of immersing the sample of given SAM in the solution of different SAM precursor molecules and monitoring the dynamics of change of the layer using either WCA or IRRAS - depending on the experimental design. That induces a competition

on the surface between both types of SAMs and if the observed properties of the sample remain unchanged or if the change is minor, we can say that the tested SAM is a lower energy structure – and therefore it is a more stable system.

In thermal experiment, a sample of SAM was heat up in high-vacuum chamber to relatively high temperatures and the composition of the sample was monitored using XPS. As the temperature rises, we can observe thermal desorption of various parts of molecules within the SAM sample. All of the experiments were analyzed by comparing SAM in question to a reference SAM system – an alkanethiol SAM.

To complete the analysis a charge transfer measurement using large area molecular junction with liquid eGaIn electrode (commonly referred as eGaIn junction) was performed. The specifically formed electrode made of liquid Ga-In eutectic alloy was used to make a soft electric contact with the top of SAM layer. The metallic substrate was treated as the other electrode. By measuring current density under a load for the homological series of SAM samples we can derive parameters of the Simmons equation, that describes charge tunneling process through thin layer of a material. Having that, the comparison of SAMs in question and reference systems – i.e., alkanethiol homological series can be done. Described approach provides high degree of confidence of conclusions as it gives a comprehensive view of SAM system.

To address the first of the research questions, SAM systems based on alkyne molecules on Au substrate were analyzed. These molecules are composed of triple bonded pair of carbon atoms at one of the end of the molecule and an alkyl chain. The first notable achievement of the research was a development of fabrication protocol that produces oxygen-free, highly ordered SAM monolayers of alkynes on Au – as it was deemed counter-intuitive by previous publications. That was followed up with stability studies that showed higher resistance towards exchange and higher thermal resistance of alkyne-based SAMs than dodecanethiol SAM. The results indicated significant difference in bonding strength between alkyne and thiol chemical groups with Au, with the alkyne group producing the stronger bond. Lastly, the eGaIn measurements revealed no difference in conductance between alkyne and alkanethiol SAM homological series. This result stands in contrary with a popular hypothesis that the bonding strength of

molecules to the electrode heavily influences the charge transfer, as high bonding strength should bend the energy bands near the surface of the electrode in a significant way. We believe that our apples-to-apples comparison will provide a strong voice in the debate.

In the second part of the thesis, previously characterized pair of SAM monolayers: nitril-naphthalene with either thiol or selenide binding group on Ag substrate were utilized in the study. Resulting SAMs only differ by having a different binding atom with all other structural properties remained the same, as described in Ossowski et al. *ACS Nano* **9**, 4508–4526 (2015) - a previous publication from our group. Nitril-naphthalene SAMs with carboxylic binding group was also investigated to extend the inquiry into chemical group influence with ionic-type binding. Additionally, the first measurements on the eGaIn system freshly constructed in Cracow were conducted. So far, we relied on our collaborators from Harvard University, who were originators of the eGaIn junction concept. The nitril-naphthalene SAMs with selenide binding group exhibit stronger bond to the substrate than its thiolate counterpart, however it possesses much weaker bond between the binding atom and the first carbon atom in the chain as compared to thiolate. One can say that the exchange of binding atom leads to redistribution of electron density around the binding atom. eGaIn junction measurements showed similar conductance for all measured SAM samples, which led to conclusion that neither change in binding strength, local redistribution of electron density nor change of binding character leads to significant change in conductive properties of molecular junctions.

In the final, third part of the thesis, the influence of introducing atoms with free electron pairs to the alkanethiol molecular chain was explored by investigating homological series of Oligoethyleneglikolthiols SAMs on Au substrate. OEG molecules have oxygen as every third atom in the molecular chain. Despite the fact that OEG molecules exhibit multitude of conformations and phases, a reproducible results of charge transfer measurements using eGaIn junction were provided. Those measurements showed unexpectedly high conductance of OEG SAMs, which could be explained by super-exchange mechanism that relies on conjugation of the Oxygen Molecular orbitals and availability of free electron pairs.

To sum up, it has been shown that the character and strength of binding of organic molecules to

	<p>metallic electrodes has very limited influence in overall conductance of the molecular junctions. The dramatic increase of conductance by introducing orbital conjugation to molecular chains was demonstrated. Finally, a framework for approaching conductance studies was proposed, that we believe, could have a significant impact in the discourse in the topic of single molecule electronics.</p>
--	--

* Jeżeli rozprawa jest napisana w języku polskim wystarczy wypełnić pierwszą rubrykę.