

Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej

Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie



Struktura i Przewodność Elektryczna Nanostruktur Organicznych typu SAM

Praca doktorska wykonana w

Zakładzie Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii Instytutu Fizyki UJ

pod kierunkiem

prof. dr hab. Piotra Cyganika

Tomasz Żaba

Kraków, sierpień 2022

Podziękowania

Pragnę wyrazić serdeczne podziękowania mojemu promotorowi, prof. dr hab. Piotrowi Cyganikowi za poświęcony czas, energię i cierpliwość w trakcie powstawania niniejszej pracy oraz w trakcie trwania całego okresu doktoratu. Za przekazaną wiedzę, umiejętności, rady i postawy składam wielkie: „Dzięki!”.

Dziękuję serdecznie prof. George Whitesides’owi za wsparcie w trakcie prac oraz za gościnę w swojej grupie badawczej na Harvard University. Dzięki temu pobytowi, zrozumiałem co to znaczy prowadzić dużą grupę badawczą na światowym poziomie.

Kolejno, chciałby podziękować dr Carleen Bowers oraz dr Mostafa Baghbanzadeh za twórcze dyskusje nad analizą danych, stawianiem hipotez i ich weryfikacji.

Bez naszej grupy badawczej w składzie: Kuba Ossowski, Aga Noworolska, Dominika Gnatek, Anna Krzykawska, Aga Grabarek, Monika Kruk, Mateusz Wróbel, Daria Cegiełka czas spędzony w laboratorium nie byłby tak satysfakcjonujący i rozwijający. W szczególności chciałbym podziękować Kubie, z którym dzieliłem pokój przez te wszystkie lata – nie tylko na wydziale, a również i w trasie. Dzięki Wam dojrzałem jako naukowiec i jako człowiek.

Na końcu pragnę podziękować moje żonie Iwonie i dzieciom: Zosi, Łukaszowi i Emilii. Wsparcie jakie doświadczyłem z Waszej strony sprawiło, że ta praca powstała.

Spis treści

1	Wprowadzenie	8
1.1	Motywacja pracy	8
1.2	Czym są monowarstwy SAM?	12
1.3	Nanometryczna struktura monowarstw alkanotiole na podłożu Au(111)	15
1.4	Model transportu ładunku przez molekuły organiczne	17
2	Techniki eksperymentalne	19
2.1	Wprowadzenie do technik eksperymentalnych	19
2.1.1	Preparatyka podłoża	19
2.2	XPS	24
2.3	IRRAS	34
2.4	Goniometria kąta zwilżania	44
2.5	STM	48
2.6	Zasada działania i budowa złącza molekularnego typu eGaln	53
2.6.1	Przegląd metod pomiaru transportu ładunku przez molekuły organiczne ...	53
2.6.2	Metoda działania złącza eGaln	57
2.6.3	Budowa złącza eGaln	61
2.6.4	Metodologia pomiaru oraz analizy danych	64
2.6.5	Projektowanie i konstrukcja systemu eGaln w Krakowie	69

3	Wyniki	77
3.1	Alkiny	77
3.1.1	Motywacja badań	77
3.1.2	Protokół fabrykacji monowarstw na bazie alkinów	82
3.1.3	Struktura monowarstw SAM na bazie alkinów	84
3.1.4	Fabrykacja utlenionych monowarstw oraz eksperymenty starzeniowe.....	101
3.1.5	Stabilność monowarstw SAM alkinów	106
3.1.6	Transport ładunku wzdłuż molekuł alkinów.....	118
3.1.7	Podsumowanie	123
3.2	Naftaleny	125
3.2.1	Wprowadzenie.....	125
3.2.2	Struktura monowarstw na bazie naftalenów	127
3.2.3	Transport ładunku wzdłuż molekuł naftalenów	132
3.2.4	Podsumowanie	137
3.3	Molekuły sprzężone typu OEG	138
3.3.1	Wprowadzenie.....	138
3.3.2	Struktura monowarstw SAM na bazie molekuł OEG	140
3.3.3	Transport ładunku wzdłuż molekuł OEG	148
3.3.4	Podsumowanie	151

4	Podsumowanie pracy.....	152
5	Lista publikacji autora rozprawy na dzień 30.06.2022r.	157
6	Przyznane nagrody oraz wystąpienia konferencyjne	159
7	Bibliografia	161

1 Wprowadzenie

1.1 Motywacja i cel pracy

W obecnych czasach, organizacja współczesnego społeczeństwa bez bardzo szybkich maszyn liczących – komputerów, zdaje się być niewyobrażalna. Jednakże na początku rewolucji informatycznej (kiedy pojedyncze tranzystory mierzyły po kilkanaście centymetrów)¹ miniaturyzacja, oraz idące za tym zwiększanie mocy obliczeniowej komputerów, nie była tak oczywista jak teraz. Z pomocą nadeszła nanotechnologia – dziedzina nauki opisująca fizyko-chemiczne procesy w skali nanometrów, dzięki której wraz z biegiem czasu udało się zwiększać eksponencjalnie gęstość powierzchniową tranzystorów w nowopowstałych procesorach. Fakt ten doprowadził do sformułowania słynnej obserwacji przez jednego z założycieli firmy Intel Gordon’a Moore’a: „Ilość tranzystorów na jednostkę powierzchni będzie się podwajać co około 18 miesięcy”.² Pomimo ogromnych sukcesów przewidzianych przez prawo Moore’a, miniaturyzacja posiada swoją fizyczną granicę: jeżeli tranzystory osiągną rozmiary paru nanometrów, zbiór atomów tworzących kanał tranzystora może być zbyt mało liczny, aby wytworzyć pasmową strukturę elektronową krzemu, przez co materiał przestanie wykazywać własności półprzewodzące.³ Dodatkowo, przy tak małych rozmiarach, znaczny wkład w pracę tranzystora zaczynają mieć efekty kwantowe, takie jak tunelowanie elektronów przez bariery potencjału, które może spowodować zwiększenie prądu upływu do takiego stopnia, że przełączanie stanu tranzystora zaczyna być niemożliwe. Odpowiedzią na ten problem miało być opracowanie monoatomowych układów elektronicznych⁴ oraz takich zbudowanych z pojedynczych molekuł organicznych,^{5,6} gdzie właśnie efekty kwantowe miały być sercem układów wykorzystywanych do budowy elementów logicznych. Niestety, ani pierwsze, ani drugie z podejść nie spełniło jak dotąd pokładanych w nich nadziei ze względu na znaczące bariery natury inżynierskiej oraz fizycznej.

Manipulacja pojedynczymi atomami w temperaturze pokojowej okazała się zbyt wymagającym zadaniem, i dopiero na początku XXI wieku, wraz rozprzestrzenieniem się niskotemperaturowych skaningowych mikroskopów tunelowych (lt-STM), dziedzina elektroniki monoatomowej zaczęła prężnie się rozwijać. O ile badania w niskich temperaturach i ultra-

wysokiej próżni z każdym dniem przynoszą coraz to ciekawsze wyniki pozwalające na głębsze zrozumienie fizyki tych układów,⁷ to wykorzystanie układów monoatomowych na szeroką skalę wydaje się mało praktyczne ze względu na wysoką niestabilność osiąganych stanów w temperaturach zbliżonych do temperatury pokojowej. Dodatkowo, badania te charakteryzują się znaczącą barierą wejścia, ponieważ finansowanie wymaganej aparatury jest osiągalne przez nieliczne grupy badawcze na świecie. Drugie z proponowanych podejść natrafiło na jeszcze poważniejsze przeszkody. Wielką trudnością okazało się określenie z zadowalającą precyzją podstawowych własności elektronicznych układów molekula – podłoże. Kolejnym z fundamentalnych problemów blokującym rozwój dziedziny elektroniki molekuł organicznych jest kwestia podłączenia drugiej elektrody – osadzenie molekuli na podłożu jednej z elektrod w wielu przypadkach jest obecnie zadaniem trywialnym, natomiast „złapanie” pojedynczej molekuli organicznej za pomocą elektrody o rzędy wielkości większych rozmiarach, w odpowiedniej konfiguracji oraz w odpowiednim miejscu na molekułę, do tego w powtarzalny sposób, po dziś dzień wydaje się nie osiągalne. W odpowiedzi na wymienione problemy pojawiło się wiele rozwiązań, takich jak różnorakie metody budowania złączy monomolekularnych, czy sposoby pomiaru transportu ładunku.^{8–13} Pomimo ogromnego wysiłku, środowisko naukowe wciąż nie może osiągnąć konsensusu co do podstawowych zagadnień, takich jak: wpływu różnych grup chemicznych jako grup łączących molekułę z podłożem na własności transportu ładunku poprzez złącze, czy wpływu wprowadzenia atomów z wolnymi parami elektronowymi do łańcucha molekularnego badanych molekuł.

Proponowanym przez wielu^{14–17} rozwiązaniem problemu braku dobrze zdefiniowanej struktury pojedynczych molekuł jest zastosowanie Samoorganizujących Warstw Monomolekularnych (z ang. Self-Assembled Monolayers, SAM) jako układu zapewniającego kontrolowane ustawienie molekuł w przestrzeni. Monowarstwy SAM zapewniają quasi-krystaliczne uporządkowanie oraz pewność, że wytworzona monowarstwa posiada grubość tylko jednej molekuli, co zapewnia samo-limitujący charakter procesu jej tworzenia. Złącza budowane na bazie monowarstw SAM¹⁸ oferują znacznie dokładniejszy i powtarzalny proces pomiarowy, co może być kluczem do rozwiązania omawianych problemów.

W ramach niniejszej pracy, przeprowadzono szereg badań mających na celu eksplorację relacji pomiędzy strukturą, stabilnością oraz przewodnictwem wzdłuż molekuł organicznych w monowarstwach typu SAM. Skupiono się głównie na znalezieniu odpowiedzi na następujące pytania:

- 1) Jak zmiana grupy chemicznej wiążącej molekuły do powierzchni podłoża z tiolowej na alkinową, wpływa na strukturę, stabilność oraz transport ładunku w monowarstwach SAM?
- 2) Jak podmiana samego atomu wiążącego z S na Se wpłynie na stabilność oraz własności przewodności monowarstwy SAM?
- 3) Jaki wpływ na przewodność będzie podmiana atomów C na O w łańcuchu molekularnym dla monowarstw SAM na bazie alkanotiole?

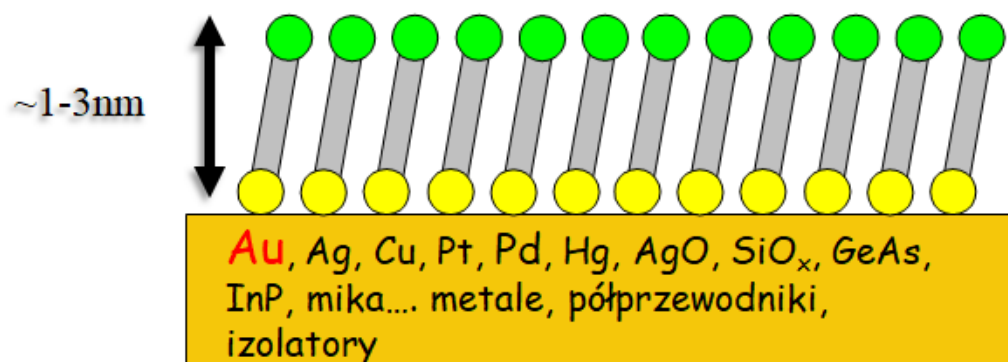
Głównymi czynnikami odróżniającymi przeprowadzony plan badań od innych tego typu prac, jest ostrożny wybór systemów SAM, jakie zostały wzięte do analizy oraz staranne dobranie metody preparatyki próbek i ich dokładnej analizy strukturalnej, tak aby fabrykowane próbki wykazywały się najlepszym możliwym uporządkowaniem. Takie podejście pozwoliło na dobranie par systemów SAM, gdzie zmiana kompozycji chemicznej molekuł prekursorów powodowały znikome lub minimalne zaburzenia w strukturze porównywanych monowarstw SAM. Sprawiało to, że efekty wynikające ze zmiany gęstości powierzchniowej molekuł w monowarstwie, czy zmianie orientacji molekuł w monowarstwie były zanedbywalnie małe, co pozwoliło na uzyskanie bezpośredniej relacji pomiędzy modyfikacją chemiczną, a obserwowanymi zmianami własności monowarstwy SAM.

Praca została podzielona na cztery rozdziały. W rozdziale 1 opisano czym są monowarstwy SAM, natomiast w rozdziale 2 zamieszczono opis wykorzystanych technik eksperymentalnych, w tym zbudowanego w ramach niniejszej, pracy układu do pomiaru własności transportu ładunku z ciekłą elektrodą typu eGaln. W rozdziale 3 zaprezentowano uzyskane wyniki badań, które odpowiadają postawionym wcześniej problemom badawczym. I tak w rozdziale 3.1 opisano badania przeprowadzone nad monowarstwami SAM na bazie alkinów optymalizując ich strukturę

na powierzchni Au(111), analizując stabilność termiczną i chemiczną oraz własności transportu ładunku w porównaniu ze standardowymi monowarstwami na bazie alkanotioli. W badaniach użyto szeregu technik: mikroskopowych (STM), spektroskopowych (IRRAS, XPS), goniometrii kąta zwilżania i złącza molekularnego eGaln, które pozwoliły na zbadanie relacji pomiędzy grupą wiążącą monowarstwy SAM a wymienionymi własnościami fizykochemicznymi. W rozdziale 3.2 przedstawiono badania nad parą monowarstw na bazie, odpowiednio, 6-cyjanonaftaleno-2-tioli z tiolową grupą wiążącą i 6-cyjanonaftaleno-2-selenoli z selenolową grupą wiążącą. Przeprowadzono analogiczną analizę struktury, jak w przypadku alkinów wraz z pomiarem własności przewodności dla obu typów monowarstw SAM. Wreszcie w rozdziale 3.3 zaprezentowano wyniki badań dla rodziny molekuł sprzężonych typu OEG (z ang. oligoethyleneglycol), których łańcuch molekularny składa się z powtarzających się modułów C-C-O. W tym przypadku również przeprowadzono analizę struktury monowarstw oraz pomiary transportu ładunku. Dodatkowo, w rozdziale 2.6.5 zaprezentowano układ pomiarowy typu eGaln, jaki został skonstruowany w laboratorium prof. Piotra Cyganika w Instytucie Fizyki UJ w ramach niniejszej pracy. Jest to pierwszy w Polsce tego typu układ i został on wykorzystany do pomiarów przewodności monowarstw naftalenów opisanych w rozdziale 3.3. Podsumowanie całości przeprowadzonej analizy zamieszczono w rozdziale 4.

1.2 Czym są monowarstwy SAM?

Monowarstwy SAM są dwuwymiarowymi nanostrukturami zbudowanymi z molekuł organicznych o specyficznej budowie, osadzonymi na powierzchni odpowiednio dobranego typu nieorganicznych podłoży i charakteryzującymi się stosunkowo wysokim stopniem uporządkowania. Molekuły mające potencjał do budowy monowarstw SAM są zbudowane z trzech części: 1) grupy czołowej, 2) łańcucha molekularnego oraz 3) grupy końcowej. Poglądowy schemat monowarstwy SAM został umieszczony na Rys. 1.



Rys. 1 Schemat budowy monowarstwy SAM. Podłoże jest reprezentowane przez żółty prostokąt, grupy czołowe molekuł pokazane są jako żółte koła, łańcuchy molekularne jako szare prostokąty, natomiast grupy końcowe jako zielone koła. Podpisy na podłożu wskazują możliwe typy podłoży na jakich udało się wytworzyć monowarstwy SAM.

Grupa czołowa jest odpowiedzialna za proces chemisorpcji do podłoża, dlatego kluczowym jest dobranie odpowiedniej grupy czołowej molekuły do danego materiału podłoża. Jedną z najczęściej używanych kombinacji jest grupa tiolowa ($-SH$) oraz złoto Au używane jako podłoże. Choć to rozwiązanie jest traktowane jako standard w dziedzinie badań nad monowarstwami SAM to istnieje bardzo szeroki zakres możliwych do zastosowania grup chemicznych i typów podłoży prowadzących do formowania tych nanostruktur organicznych.¹⁹ Kolejną częścią molekuły, która jest niezbędna do wytworzenia monowarstwy jest łańcuch molekularny, który może przyjmować kształt prętopodobny lub dyskopodobny, gdy zbudowany

jest z odpowiednio grup alifatycznych lub aromatycznych. Łańcuch molekularny jest zazwyczaj największą częścią molekuł budujących monowarstwę SAM i odpowiada za wytworzenie oddziaływań typu van der Waals'a z sąsiadującymi molekułami w monowarstwie. Łańcuch molekularny najczęściej przyjmuje orientację zbliżoną do wertykalnej w stosunku do podłoża, co zapewnia gęste upakowanie molekuł w monowarstwie oraz ekspozycję grupy końcowej do otoczenia. Główną rolą grupy końcowej jest definicja powierzchniowych własności fizykochemicznych powstałej monowarstwy. Przy zastosowaniu grup polarnych jako grupy końcowej, np. grupy karboksylowej ($-COOH$), monowarstwa przybiera własności hydrofilowe, natomiast użycie grup apolarnych, np. grupy metylowej ($-CH_3$), powoduje zmianę eksponowanej powierzchni monowarstwy w hydrofobową.²⁰ Wybór grupy końcowej charakteryzuje się największą swobodą, jednakże musi ona spełniać wymogi słabej interakcji z podłożem oraz z grupą czołową, tak aby zapewnić samo-limitujący charakter procesu tworzenia monowarstw SAM.

Sposób wytwarzania monowarstw SAM nie jest skomplikowany i polega na przygotowaniu roztworu molekuł prekursorów, inkubacji podłoża w tym roztworze, a kończy się przepłukaniem czystym rozpuszczalnikiem i wysuszeniem próbki. Znacznie bardziej skomplikowany jest jednak proces samoorganizacji,^{19,21–24} który się odbywa na powierzchni podłoża i prowadzi do uformowania monowarstwy.²⁵ Po ekspozycji powierzchni podłoża na molekuły w roztworze następuje spontaniczna adsorpcja molekuł w dowolnej, przypadkowej konfiguracji. Te z molekuł, które zbliżyły się do podłoża grupą czołową mają szansę stworzyć bardziej stabilne wiązanie z powierzchniowym atomem, lub zbiorem atomów.^{26–28} Pomimo silnego wiązania z podłożem, molekuły posiadają możliwość przemieszczania się po powierzchni, najprawdopodobniej wraz z podłączonym atomem podłoża.²⁹ Po natknięciu się na powierzchni na bliźniaczy kompleks „molekuła - atom podłoża”, łańcuchy molekularne sąsiadujących molekuł przyciągają się w wyniku oddziaływań van der Waals'a, co tworzy strukturę będącą zalążkiem zwartej monowarstwy SAM, analogicznym do zarodków krystalizacji. Z biegiem czasu, coraz więcej wędrujących molekuł natyka się na powstałą strukturę, przyłączając się do niej, co efektywnie prowadzi do zwiększania jej rozmiarów w płaszczyźnie XY. Po przekroczeniu pewnego rozmiaru

krytycznego, na molekuly wewnątrz monowarstwy działa ujednolicone pole oddziaływań przyciągających molekułę z każdej strony w płaszczyźnie XY. W konsekwencji, molekuly adoptują konfigurację wertykalną.^{17,30} W wyniku adopcji koherentnej orientacji w przestrzeni przez molekuly, w monowarstwie pojawia się uporządkowanie bliskiego zasięgu, natomiast dzięki periodyczności centrów adsorpcji na powierzchni, która przekłada się na periodyczność lokalizacji molekuł względem podłoża, monowarstwa wykazuje również uporządkowanie dalekiego zasięgu. Samo-limitujący charakter procesu samoorganizacji jest zapewniony przez odpowiedni dobór grupy końcowej molekuł prekursora, która wykazuje słabe oddziaływanie zarówno z podłożem, jak i grupą czołową. W momencie, gdy monowarstwa na powierzchni została uformowana, strumień molekuł prekursora z roztworu nie zatrzymuje się i kolejne molekuly osiadają na powierzchni monowarstwy. Nie dochodzi jednak do formowania silnych wiązań pomiędzy molekułami a adsorbentem, co sprawia, że molekuly te mogą zostać usunięte z próbki podczas przepłukiwania rozpuszczalnikiem.

Proces formowania monowarstw SAM jest powtarzalny oraz możliwy do zaaplikowania do szerokiego zakresu par molekula organiczna – podłoże. Dodatkowo, proces fabrykacji jest stosunkowo elastyczny i pozwala na optymalizację takich parametrów, jak rodzaj rozpuszczalnika, kwasowość roztworu prekursorów, czy temperatura inkubacji, co umożliwia wytworzenie próbek wysokiej jakości dla bardziej wymagających zastosowań.

1.3 Nanometryczna struktura monowarstw alkanotoli na podłożu Au(111)

Jak zostało już wspomniane, najpopularniejszym systemem SAM są monowarstwy alkanotoli na powierzchni $Au(111)$. Ze względu na dostępność materiałów, łatwość fabrykacji oraz wysoką powtarzalność w produkowaniu próbek wysokiej jakości, monowarstwy te zostały przyjęte jako standard w dziedzinie SAM. W konsekwencji, monowarstwy alkanotoli zostały intensywnie przebadane pod kątem ich struktury oraz własności fizyko-chemicznych.

Obrazy wykonane skaningową mikroskopią tunelową (z ang. Scanning Tunneling Microscopy, STM),^{31–34} pomiary metodami dyfrakcji rentgenowskiej pod kątem ślizgowym (z ang. Grazing Incidence X-ray Diffraction, GIXD)³⁵ oraz pomiary dyfrakcji atomów He o niskiej energii (z ang. Low Energy Atom Diffraction, LEAD)³⁶ umożliwiły określenie parametrów sieci krystalograficznej, jaką adaptują molekuly alkanotoli na powierzchni $Au(111)$. Strukturę można opisać komórką elementarną $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ w sieci heksagonalnej z odległościami pomiędzy molekułami wynoszącymi $a \approx 5\text{\AA}$.³¹ Zaobserwowano również uporządkowanie łańcuchów molekularnych w nadsieć $c(4 \times 2)$ wraz z ich pochyleniem o około $\sim 30^\circ$ w stosunku do normalnej do powierzchni.³² Opisana struktura odpowiada zajęciu przez pojedynczą molekułę powierzchni równej $21.6\text{\AA}^2$.

Warty zaznaczenia jest fakt, iż istnieje optymalny zakres długości łańcucha molekuł alkanotoli, dla którego fabrykowane monowarstwy wykazują minimalną gęstość defektów. Efekt ten jest spowodowany przez bezpośrednią konkurencję dwóch procesów: interakcji pomiędzy łańcuchami molekularnymi sąsiadujących molekuł, a interakcjami pomiędzy grupą czołową i atomami podłoża. Choć obie granice zakresu są dość rozmyte i trudne do zdefiniowania, to przyjmuje się, że wysokiej jakości monowarstwy alkanotoli na $Au(111)$ otrzymywane są dla molekuł z $n = 8 - 22$, gdzie n to liczba grup alkilowych w łańcuchu.^{37,38}

Kolejnym interesującym efektem, jaki wykazują monowarstwy SAM, jest efekt parzystości. Mówi on, że własności fizyko-chemiczne monowarstw SAM silnie zależą od parzystości liczby grup chemicznych w łańcuchu molekuł prekursora. Efekt parzystości manifestuje się między innymi w:

stopniu hydrofobowości powierzchni monowarstwy,³⁹ szybkości transportu ładunku przez monowarstwy,^{40–42} stabilności elektrochemicznej⁴³, stabilności na oddziaływanie z wiązkami elektronów^{44,45} i jonów,⁴⁶ strukturze monowarstwy⁴⁷ czy nawet obecności polimorfizmu.^{48–50} Hipoteza, jaką próbuje się wytłumaczyć efekt parzystości, brzmi następująco: w wyniku zmiany parzystości ilości grup chemicznych w łańcuchu molekularnym, zmienia się orientacja w przestrzeni osi głównej grupy końcowej molekuly, ponieważ molekuly w konfiguracji *all-trans* wykazują symetrię translacyjną o okresie dwóch grup chemicznych.

1.4 Model transportu ładunku przez molekuly organiczne

Ze względu na swoje uporządkowanie, monowarstwy SAM stanowią wartościową platformę do studiowania transportu ładunku wzdłuż pojedynczych molekuł organicznych. Stabilne podłączenie molekuł do powierzchni metalicznej, która może funkcjonować jako jedna z elektrod złącza oraz dobrze zdefiniowana orientacja grupy końcowej molekuł sprawiają, że monowarstwy SAM w połączeniu z metodami elektrodowymi pomiaru transportu ładunku wprowadzają nową jakość w dziedzinie elektroniki molekularnej poprzez zwiększoną wiarygodność oraz powtarzalność wyników.¹⁸

Dominującym procesem definiującym transport ładunku wzdłuż molekuł organicznych jest tunelowanie nośników ładunku, które dla niewielkich napięć polaryzacji zostało opisane uproszczonym równaniem Simmons'a:^{51,52}

$$J = J_0 e^{-\beta d} \quad (1)$$

gdzie J to mierzona gęstość prądu (w jednostkach A/cm^2), J_0 to gęstość prądu wstrzykiwania (w jednostkach A/cm^2), β to współczynnik osłabienia, natomiast d to długość molekuly. Jednostka oraz wartość nominalna współczynnika osłabienia β zależą od reprezentacji długości molekuly d , jaką wybrano w danym eksperymencie. Najczęściej, długość molekuly określa się jako odległość najdalej wysuniętego atomu grupy końcowej od atomu podłoża, z którym molekula jest związana i wyrażona jest w Å – w takim przypadku jednostką współczynnika osłabienia β jest Å⁻¹.⁵³ Reprezentacją, jaka jest szczególnie użyteczna w badaniach porównujących wpływ grup wiążących o różnej długości, jest określenie długości molekuly w funkcji ilości powtarzających się bloków w łańcuchu molekularnym, np. grup CH_2 w przypadku alkanotiolei. W takiej sytuacji jednostką długości jest liczba grup n_{CH_2} , natomiast jednostką współczynnika osłabienia β jest $n_{CH_2}^{-1}$.⁴¹

Pomiar transportu ładunku wzdłuż molekuł organicznych polega na zbieraniu charakterystyk prądowo-napięciowych dla szeregu złączy bazujących na molekułach z tego

samego szeregu homologicznego, a następnie wyznaczeniu parametrów Równania (1). Gęstość prądu wstrzykiwania J_0 można rozumieć jako gęstość prądu hipotetycznej molekuly o zerowej długości, która zachowuje własności interfejsów molekula – podłoże oraz molekula – górna elektroda. Drugi z parametrów równania, współczynnik osłabienia β , charakteryzuje spadek prądu tunelowania z szerokością bariery charakterystyczny dla danego typu monowarstw, który determinuje wysokość bariery tunelowania. Warty zaznaczenia jest fakt, że β w uproszczonym równaniu Simmons’a jest wartością uśrednioną po całej długości molekuly.

2 Techniki eksperymentalne

2.1 Wprowadzenie do technik eksperymentalnych

2.1.1 Preparatyka podłoża

Do wytworzenia warstw SAM potrzebne są podłoża, aby osadzić na nich molekuły prekursora. Materiałami użytymi w niniejszej pracy do fabrykacji podłoży były dwa metale: Au oraz Ag. Wybór ten jest motywowany dostępnością znaczącej ilości danych dla monowarstw SAM alkanotiole oraz tiole aromatycznych^{17,25,39,54–60} wytworzonych na tych podłożach traktowanych w opisywanych badaniach jako układ referencyjny, a także ze względu na łatwość otrzymywania dla tych metali wysokiej czystości cienkich warstw o niskiej szorstkości.⁶¹ Dodatkowym materiałem użytym w pracy był Cr, którego zadaniem było zwilżenie interfejsu wafel Si – metal. Ze względu na fakt, iż każda z metod pomiarowych może mieć inne wymagania w stosunku do własności podłoża, w pracy zostały wykorzystane trzy typy podłoży: (i) metal osadzony na Si, tzw. AD (z ang. as deposited),⁶¹ (ii) metal osadzony na miedzi⁶² oraz (iii) metal odklejany od matrycy, tzw. TS (z ang. Template Stripping).⁶¹ W niniejszym rozdziale zostanie opisana metoda fabrykacji wszystkich trzech typów podłoży wraz z wyjaśnieniem ich zastosowań w badaniach.

Do wytworzenia cienkich warstw Au i Ag wykorzystano technikę fizycznej depozycji par (Physical Vapor Deposition). Wykorzystany w tym celu układ próżniowy składał się z kilku zasadniczych elementów, w tym z: wolframowych koszyczków na materiał źródłowy, stolika na matrycę z możliwością podgrzewania, wagi kwarcowej do monitorowania grubości warstwy, termopary do monitorowania temperatury matrycy, próżniomierza, ruchomej przesłony strumienia par oraz zestawu pomp próżniowych. Pierwszym krokiem do wytworzenia cienkiej warstwy metalu na matrycy jest zainstalowanie matrycy na stoliku oraz zamknięcie układu, a następnie wytworzenie i ustabilizowanie próżni na poziomie $\sim 10^{-6} \text{ mbar}$. W zależności od typu wytwarzanego podłoża, matrycą może być wafel krzemowy lub świeżo rozwarstwiony kryształ miki. Kolejnym krokiem jest podgrzanie materiału źródłowego w spiralnych koszyczkach zbudowanych z drutu wolframowego o dużej wytrzymałości termicznej (koszyczki używane do podgrzewania metali o stosunkowo niskiej temperaturze topnienia, takich jak Au lub Ag, są

dotatkowo powlekane warstwą ceramiczną Al_2O_3). W układzie wykorzystanym do badań, wysoka temperatura była wytwarzana poprzez podgrzewanie rezystywne koszyczka w wyniku przyłożenia napięcia do jego końców. Po osiągnięciu odpowiedniej temperatury, zależnej od typu materiału źródłowego, z koszyczków zaczynają unosić się pary podgrzewanego materiału, które trafiają na matrycę znajdującą się na stoliku ustawionym bezpośrednio nad koszyczkiem. Atomy uderzając w powierzchnię matrycy mają szansę pozostać na powierzchni, co prowadzi do depozycji materiału na matrycy. W pobliżu stolika, na tej samej wysokości nad koszyczkami jest ustawiona waga kwarcowa, która ma na celu monitorowanie ilości oraz tempa depozycji materiału. Metodę naparowywania należy dokładnie dostosować do wybranego układu materiałów – matryca, ponieważ jakość warstwy zależy od szeregu parametrów, takich jak: temperatura materiału źródłowego w trakcie parowania i związane z nią tempo oraz stabilność parowania, grubość finalna warstwy oraz temperatura matrycy w trakcie parowania. Pierwsze trzy z tych parametrów

Typ warstwy	Cr	Au^{AS}	Ag^{AS}	Au^{mika}	Ag^{mika}	Au^{TS}	Ag^{TS}
<i>Typ matrycy</i>	Si	Si	Si	mika	mika	Si	Si
<i>Temperatura matrycy</i>	RT	RT	RT	300°C	300°C	RT	RT
<i>Tempo parowania</i>	0.1 Å/s	1.5 Å/s	1.5 Å/s	1.5 Å/s	1.5 Å/s	1.5 Å/s	1.5 Å/s
<i>Grubość końcowa</i>	2-3 nm	100 nm	100 nm	100 nm	100 nm	300 nm	300 nm
<i>Wymaga warstwy Cr</i>	ND	TAK	TAK	NIE	NIE	NIE	NIE

Tabela 1 Spis parametrów parowania cienkich warstw potrzebnych do przygotowania podłoży wykorzystywanych w badaniach. Wytlumaczenie oznaczeń: RT – temperatura pokojowa, ND – nie dotyczy.

można kontrolować poprzez napięcie przyłożone do koszyczka, natomiast temperaturę matrycy można kontrolować poprzez kontrolę temperatury stolika. Każdy z typów użytych podłoży wymaga innych parametrów, które zostały podsumowane w Tabeli 1.

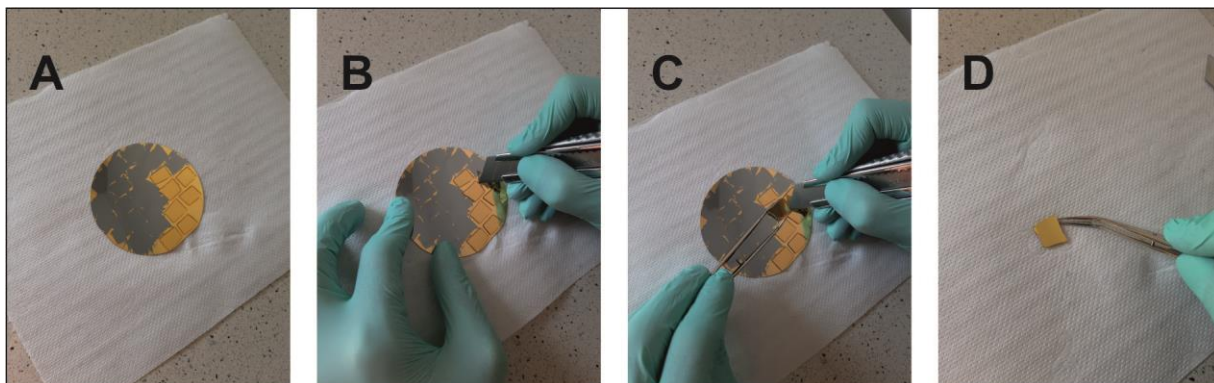
Podłoża typu AS, były najczęściej używanymi podłożami w badaniach, ze względu na łatwość ich przygotowania. Przed rozpoczęciem naparowywania, wafel Si (będący matrycą) czyszczono przeprowadzając kąpiel w etanolu w łaźni naddźwiękowej, w celu pozbycia się zanieczyszczeń na powierzchni, a następnie suszono w strumieniu suchego azotu. Po instalacji matrycy na stoliku, zamknięciu systemu naparowywarki oraz wytworzeniu próżni na odpowiednim poziomie, podgrzewano matrycę do temperatury 120°C i pozostawiano na co najmniej 6 godzin. Operacja ta miała na celu pozbycie się resztek rozpuszczalnika oraz zanieczyszczeń powierzchni. Następnym krokiem było wyłączenie grzania oraz czekanie, aż układ powróci do temperatury pokojowej, będącej docelową temperaturą parowania. Zarówno Au, jak i Ag, posiadają znacznie różniące się wielkości stałych sieciowych w porównaniu do Si, co powoduje niedopasowanie struktur krystalograficznych układu materiałów i w konsekwencji niską wzajemną adhezję. Ten problem rozwiązuje naparowanie tzw. warstwy zwilżającej przed naparowaniem warstwy właściwej; w przypadku opisywanych badań warstwą zwilżającą jest cienką warstwą Cr o grubości 2-3 nm. Kolejnym krokiem jest naparowanie właściwej warstwy metalu (parametry procesu, takie jak tempo parowania czy finalna grubość warstwy podane są w Tabela 1). Następnie układ naparowywarki się zapowietrza, matrycę łupie się na odpowiednio mniejsze kawałki (co jest możliwe dzięki monokrystalicznemu charakterowi wafla Si) i podłoża są gotowe do osadzenia na nich molekuł. Podłoża typu AS były wykorzystywane przy pomiarach spektroskopowych oraz kąta zwilżania, ze względu na płaską makroskopowo powierzchnię oraz dużą sztywność matrycy.

Miki to grupa minerałów z gromady krzemianów, charakteryzująca się strukturą krystalograficzną typu *TOT-c*, gdzie równoległe do siebie warstwy materiału trzymają się między sobą przez relatywnie słabe wiązania jonowe.⁶³ Warstwy TOT składają się z dwóch warstw tetraedrycznych (*T*), pomiędzy którymi znajduje się połączone dwoma ścianami warstwa oktaedryczna (*O*). Za połączenie między warstwami odpowiadają kationy – stąd podtyp *c*. Dzięki

temu, miki wykazują doskonałą łupliwość – co znaczy, że posiadają tylko jedną płaszczyznę łupliwości. W wyniku przełupania miki można otrzymać cienkie arkusze materiału o dobrze określonym kierunku krystalograficznym, co stanowi wygodne podłoże do nanoszenia cienkich, epitaksjalnych (z dobrą zgodnością sieciową) warstw Au lub Ag. Tak przygotowane podłoża są szczególnie użyteczne przy pomiarach STM monowarstw SAM, gdzie zorientowanie ułożenia molekuł względem kierunku krystalograficznego przełupanej miki pozwala na dokładniejsze opisanie komórki krystalograficznej monowarstwy SAM.

Ostatnim z typów podłoży wykorzystywanych w niniejszej pracy są podłoża odrywane z matrycy TS (z ang. Template Stripping). Ten sposób przygotowania podłoży został opracowany przez grupę prof. Whitesides'a z Harvard University na potrzeby badań transportu ładunku przez monowarstwy molekuł organicznych.⁶² Pierwszym krokiem jest naparowanie warstwy metalu na matrycę, zupełnie podobnie jak w przypadku podłoży AS. Dwoma różnicami pomiędzy etapami naparowywania obu typów podłoży są: 1) pominięcie parowania warstwy zwilżającej w przypadku podłoży TS (w celu wytworzenia interfejsu o niskiej adhezji) oraz 2) naparowanie grubszej warstwy (ok. 300 nm), w celu zmniejszenia kruchości warstwy metalu. Po naparowaniu oraz wyciągnięciu matrycy z naparowaną warstwą metalu z układu próżniowego, na powierzchni próbki deponowano kroplę kleju optycznego Norland Optical Adhesive NOA 61, a następnie przykładano na nie wyczyszczone i pocięte kawałki szkiełek mikroskopowych. Objętość kleju w deponowanej kropli jest zależna od pola powierzchni pociętych szkiełek, którego przeciętne rozmiary wynosiły około 1cm x 1cm. W przypadku niekompletnego rozlania się kleju pod szkiełkiem pod wpływem masy własnej, aplikowano delikatny nacisk. Czynność osadzania kleju oraz szkiełek powtarzano, aż do osiągnięcia pełnego pokrycia przygotowanej matrycy – co dla całego wafla Si o średnicy 3 cali dawało około 20 próbek. Następnie klej utwardzano, pozostawiając matrycę ze szkiełkami pod lampą UV na co najmniej 3 godziny. Ekspozycja kleju na promienie UV powodują, że interfejs metal – klej oraz klej – szkło charakteryzują się wyższą adhezją niż interfejs metal – krzemowa matryca. Fakt ten pozwala na stosunkowo proste odseparowanie warstwy metalu od matrycy poprzez oderwanie próbki, co kończy proces przygotowania podłoża do osadzenia na nim molekuł

prekursora monowarstwy SAM. Proces odrywania podłoża od matrycy krzemowej zilustrowany jest na Rys. 2.



Rys. 2 Sekwencja zdjęć prezentująca proces odrywania próbek podłoża Au typu TS z matrycy. A) Matryca z naniesioną cienką warstwą Au wraz z przyklejonymi kawałkami szkła. B) Z pomocą ostrza, przerywana jest ciągłość warstwy Au, co pomaga w odrywaniu próbek od matrycy. C) Próbką wraz z przyklejoną warstwą Au z matrycy jest podważana z użyciem pęsety. D) Gotowa próbka podłoża.

Ekspozowana powierzchnia przez podłoża TS odwzorowuje powierzchnię matrycy, w przypadku niniejszej pracy – powierzchnię wypolerowanego wafla krzemowego, co sprawia, iż szorstkość powierzchni podłoża TS jest znacząco mniejsza niż podłoża AS, zachowując jednocześnie podobną sztywność. Fakt ten ma wyjątkowe znaczenie w przypadku badań nad transportem ładunku przez monowarstwy molekuł organicznych, które realizuje się z użyciem na przykład techniki wielkopowierzchniowego złącza typu eGaln,⁵³ gdzie kontakt elektryczny złącza jest zapewniony przez ciekłą elektrodę posiadającą możliwość odkształcania. Zastosowanie podłoża TS w pomiarach techniką eGaln powoduje zmniejszenie udziału złącz wykazujących krótkie spięcie z 90% do mniej niż 10%.

Podsumowując, w niniejszym rozdziale zostały skrótkowo opisane trzy typy używanych podłoży: AS, na mice oraz TS. Każde z nich jest stosowane do pomiarów w odpowiadających im technikach.

2.2 XPS

Główną techniką pomiarową wykorzystywaną przez autora tej pracy była rentgenowska spektroskopia fotoelektronów – XPS (z ang. X-Ray Photoelectron Spectroscopy), znana również jako ESCA (z ang. Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Jest to czuła powierzchniowo technika wykorzystująca efekt fotoelektryczny do jakościowej oraz ilościowej analizy składu chemicznego zarówno organicznych, jak i nieorganicznych materiałów.

Technika XPS opiera się na efekcie fotoelektrycznym, który został zaobserwowany po raz pierwszy w roku 1887 przez Heinricha Hertza, kiedy spowodował on przeskok iskry elektrycznej na iskierniku przez oświetlenie urządzenia światłem ultrafioletowym.⁶⁴ Wyjaśnienie tego efektu nadeszło dopiero w 1905 roku, kiedy Albert Einstein zaproponował istnienie kwantów światła – fotonów, które były w stanie wybić z materiału pojedyncze elektrony, jeżeli posiadały energię powyżej pewnego poziomu.⁶⁵ Odkrycie to zrewolucjonizowało dziedzinę mechaniki kwantowej oraz było podstawą do przyznania Albertowi Einsteinowi nagrody Nobla w dziedzinie fizyki w roku 1921. Pierwsze zastosowanie efektu fotoelektrycznego jako spektroskopowej techniki analitycznej nastąpiło w roku 1951,⁶⁶ kiedy to Ralph Steinhardt oraz Earl Serfass zarejestrowali widmo fotoelektronów dla szeregu materiałów: miedzi, cynku, srebra, złota, mosiądzu oraz stopu srebra i złota. Jednakże osobą, która najbardziej przyczyniła się do rozwoju techniki XPS w jej początkowym okresie był Kai Siengbahn z Uniwersytetu w Uppsali, który to w latach pięćdziesiątych i sześćdziesiątych XX wieku opracował oraz skomercjalizował wysokorozdzielcze instrumenty XPS, a także znacząco rozszerzył teorię analizy chemicznej powierzchni.⁶⁷ Za swój wkład w rozwój technik spektroskopowych, Siengbahn otrzymał nagrodę Nobla z fizyki w roku 1981. Do dziś technika XPS uchodzi za podstawowe narzędzie do analizy powierzchni materiałów,⁶⁸ nanostruktur⁶⁹ czy biologicznie czynnych makromolekuł.^{70,71}

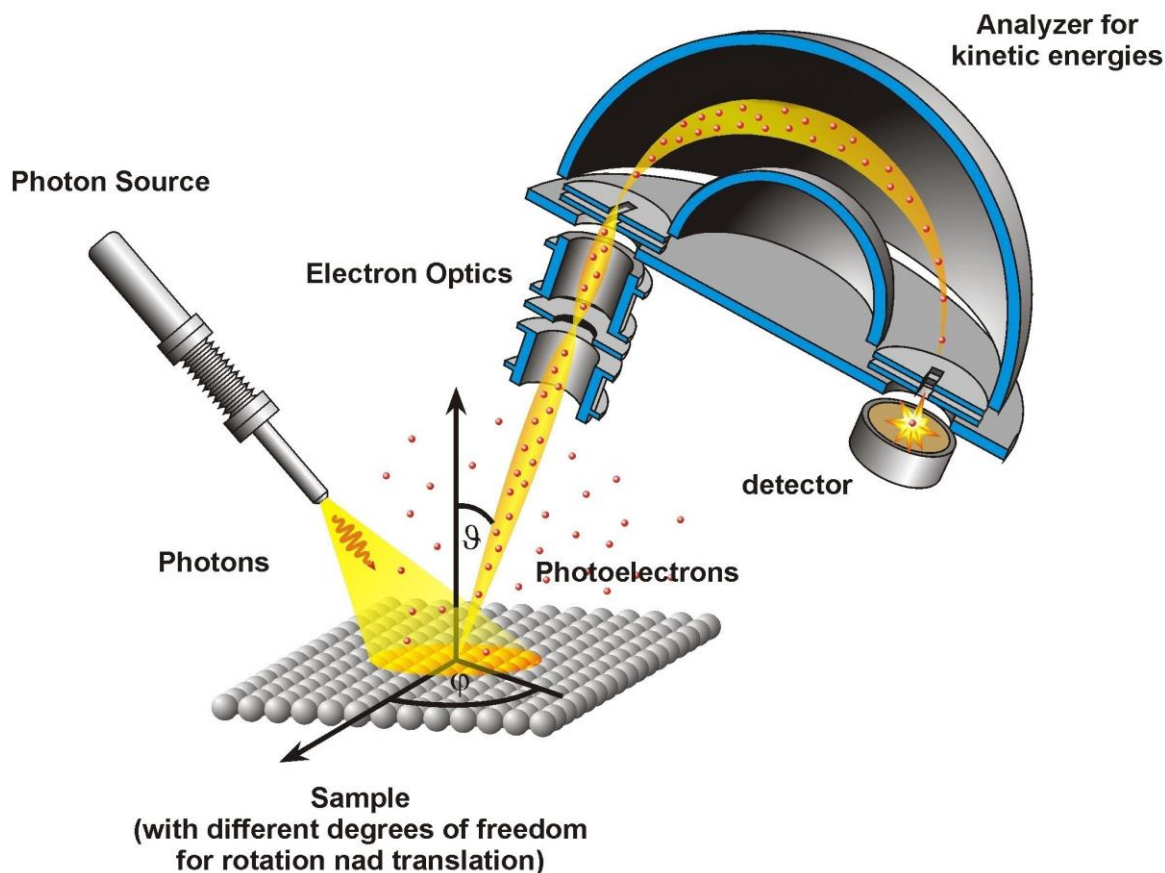
Podczas eksperymentów XPS możemy dokonać pięciu głównych obserwacji: 1) fotoemisja elektronów nie zachodzi i to niezależnie od intensywności promieni X, gdy częstota fali jest niższa od pewnego progu, specyficznego dla badanego pierwiastka; 2) przy wzroście częstoty światła powyżej wspomnianego progu, zaczyna się obserwować elektrony wybijane z powierzchni

materiału, przy czym ich ilość jest wtedy liniowo zależna od intensywności promieni X; 3) przy dalszym wzroście częstości światła, energia kinetyczna fotoelektronów liniowo wzrasta razem z energią fotonów; 4) proces fotoemisji jest bardzo szybki – czas od ekscytacji do emisji fotoelektronu wynosi około 10^{-16} s; 5) intensywność sygnału XPS jest nieliniową funkcją grubości materiału na powierzchni, która wysycza się asymptotycznie przy pewnej grubości charakterystycznej dla danego typu badanego materiału. Energetykę całego procesu można opisać równaniem Einsteina:

$$E_B = h\nu - E_k' \quad (2)$$

Gdzie E_B jest energią wiązania elektronu w atomie, człon $h\nu$ odpowiada energii padających fotonów, gdzie h to stała Plancka, natomiast ν jest częstością promieniowania, E_k' opisuje energię kinetyczną elektronów po ich wybiciu z materiału. Z tych trzech członów energia padających fotonów jest wartością znaną i stałą w czasie, energia kinetyczna fotoelektronów jest wielkością mierzoną w trakcie eksperymentu, natomiast energia wiązania jest wielkością charakteryzującą badaną próbkę.

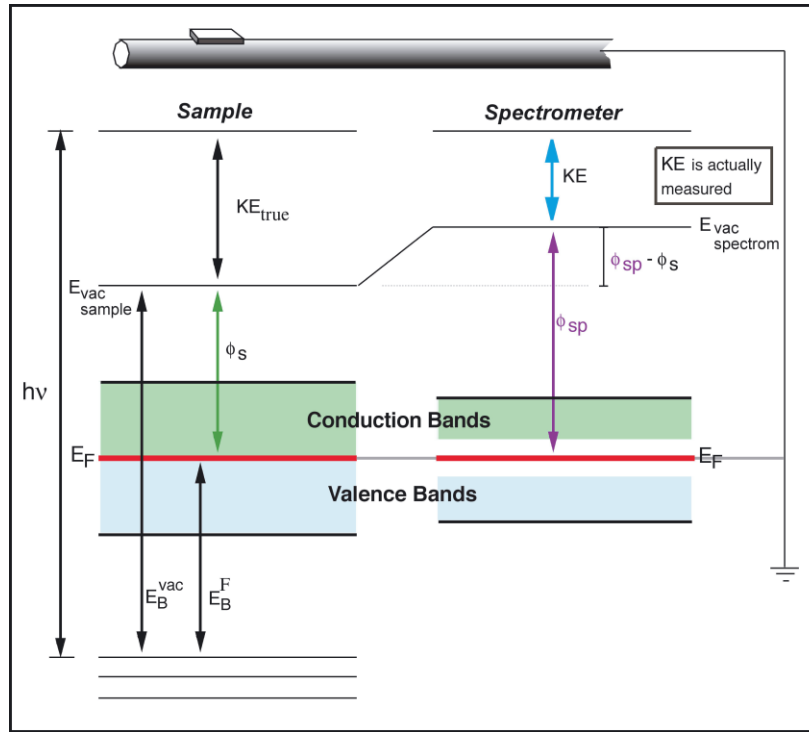
Pierwszym etapem pomiaru XPS jest generacja wąskiej spektralnie wiązki światła o dobrze zdefiniowanej energii w zakresie promieniowania rentgenowskiego. Zrealizowane jest to przy użyciu lamp rentgenowskich z katodą z Mg lub Al, których generowane fotony posiadają energie odpowiednio 1253.6 eV oraz 1486.6 eV. Naturalna szerokość spektralna tych linii wynosi 0.7 eV dla lampy Mg oraz 0.85 eV dla lampy Al. W celu poprawienia zdolności rozdzielczej techniki XPS, można użyć monochromator dyfrakcyjny, dzięki któremu możliwe jest zmniejszenie szerokości linii spektralnej wiązki nawet do 0.15 eV. Po wytworzeniu odpowiedniej wiązki, fotony padają na próbkę powodując wybite fotoelektronów. Następnie fotoelektrony przechodzą przez układ soczewek elektrostatycznych w celu skupienia ich wiązki na wejściu analizatora. Obecnie najpopularniejszym analizatorem fotoelektronów jest elektrostatyczny analizator hemisferyczny, dzięki któremu możliwe jest określenie zarówno energii elektronów, jak i ich ilości. Urządzenie to jest zbudowane z dwóch koncentrycznych półkul, z której do każdej jest przyłożony inny potencjał (Rys. 3). W wyniku manipulacji napięciami w analizatorze możliwe jest takie zakrzywienie toru



Rys. 3 Schemat poglądowy spektroskopu XPS z lampą rentgenowską jako źródłem fotonów oraz hemisferycznym analizatorem energii kinetycznej fotoelektronów.²¹⁹ Szczegółowy opis techniki oraz instrumentu znajduje się w tekście.

ruchu elektronu, aby tylko elektrony o specyficznej wartości energii kinetycznej były w stanie przejść przez cały analizator. Warunek na przejście fotoelektronu o danej energii kinetycznej E_k przez analizator hemisferyczny jest dany układem równań równaniem:⁷²

$$\begin{cases} V_{zew} = \frac{E_k \left(3 - 2 \left(\frac{R_0}{R_{zew}} \right) \right)}{e} \\ V_{wew} = \frac{E_k \left(3 - 2 \left(\frac{R_0}{R_{wew}} \right) \right)}{e} \end{cases} \quad (3)$$



Rys. 4 Diagram energetyczny dla próbki przewodzącej, która jest uziemiona razem ze spektrometrem, w trakcie pomiaru XPS. Poziomy Fermiego próbki oraz spektrometru są na tym samym poziomie. Szczegółowy opis diagramu znajduje się w tekście.

Gdzie V_{zew} oraz V_{wew} to napięcia przyłożone na odpowiednio zewnętrzną i wewnętrzną półkulę analizatora, E_k to energia kinetyczna fotoelektronu, którego tor ruchu pozwala na wydostanie się z analizatora, R_{zew} oraz R_{wew} to promień krzywizny odpowiednio zewnętrznej i wewnętrznej półkuli analizatora, R_0 jest uśrednioną krzywizną analizatora $R_0 = (R_{zew} + R_{wew}) / 2$, natomiast e to ładunek elektronu.

Po przejściu przez analizator elektron jest rejestrowany w detektorze. Ze względu na fakt, iż praca wyjścia próbek może różnić się od pracy wyjścia detektora, energia kinetyczna rejestrowana przez detektor może się różnić od prawdziwej jej wartości. Aby rozwiązać ten problem, zarówno próbka jak i detektor są spięte do wspólnego uziemienia, co powoduje wyrównanie ich poziomów Fermiego. W takim razie równanie (2) zmienia postać do równania:

$$hv = E_B^F + \phi_s + (E_k + \phi_{sp} - \phi_s) \quad (4)$$

Gdzie $h\nu$ to energia fotonów rentgenowskich, E_B^F to energia wiązania wyznaczana względem energii Fermiego, ϕ_s to praca wyjścia próbki, ϕ_{sp} to praca wyjścia spektroskopu oraz E_k to energia kinetyczna rejestrowana przez spektrometr. Po przekształceniach, równanie na energię wiązania wygląda następująco:

$$E_B^F = h\nu - E_k - \phi_{sp} \quad (5)$$

Kalibrację pracy wyjścia spektroskopu dokonuje się poprzez pomiar referencyjny sygnału Au4f_{7/2} oraz przyrównanie tego sygnału do wartości właściwej 83.96 eV.⁷³

Każdy z pierwiastków posiada inną strukturę elektronową, więc poprzez pomiar energii wiązania fotoelektronów możliwa jest dokładna analiza chemiczna materiałów. Ze względu na fakt, iż promieniowanie rentgenowskie jest reprezentowane przez fotony o stosunkowo wysokiej energii, to rejestrowane fotoelektrony pochodzą z rdzenia atomowego. Siostrzaną techniką do XPS, która próbkuje elektrony walencyjne jest technika ultrafioletowej spektroskopii elektronowej, gdzie elektrony są wybijane z materiału z pomocą światła ultrafioletowego.⁷⁴ Oznaczenie sygnałów XPS konstruuje się poprzez podanie kolejno: 1) symbolu pierwiastka, np. Au, C, O itp.; 2) głównej liczby kwantowej powłoki n , z której pochodzi fotoelektron (1, 2, 3, 4 ...); 3) symbolu podpowłoki (s, p, d, f ...), które odpowiadają pobocznej liczbie kwantowej l (kolejno 0, 1, 2, 3 ...); 4) liczbie kwantowej j – całkowitym momencie pędu. Kwantyzacja całkowitego momentu pędu jest następstwem sprzężenia spinowo – orbitalnego. Liczba kwantowa j opisywana jest wzorem:

$$j = l + s \quad (6)$$

Gdzie l to wspomniana już wcześniej orbitalna liczba kwantowa, natomiast s to magnetyczna spinowa liczba kwantowa, która może przyjmować wartości $\pm 1/2$. W związku z obecnością efektu sprzężenia spinowo – orbitalnego, większość sygnałów XPS występuje w formie dubletu, czyli podwójnego piku o dobrze zdefiniowanym stosunku intensywności komponent, odstępem między centrami komponent piku oraz o tym samym kształcie komponent piku. Jedynie

sygnały charakteryzujące podpowłokę s (tj. dla $l=0$) nie ulegają rozszczepieniu i obserwowane są jako pojedyncze piki. Przykładowymi sygnałami analizowanymi w tej pracy są: C 1s, O 1s, oraz dublety S 2p_{1/2}, S 2p_{3/2} i Au 4f_{5/2}, Au 4f_{7/2}.

Bardzo istotną informacją, jaką można wyekstrahować z danych energii wiązania jest w jakim otoczeniu chemicznym lub w jakich wiązaniach chemicznych uczestniczą atomy, z których pochodzą mierzone fotoelektrony. Jest to możliwe dzięki efektowi określanemu jako przesunięcie chemiczne, które objawia się w nieznacznym przesunięciu piku danego sygnału na osi energii w widmie XPS. Dzieje się tak dlatego, że jonizacja lub zmiana stopnia utlenienia danego atomu zmienia pole elektryczne również wewnątrz atomu, powodując zmianę energii rdzeniowych poziomów elektronowych. Ze względu na fakt, że fotoelektrony rejestrowane w technice XPS pochodzą z wewnętrznych powłok elektronowych i są stosunkowo silnie ekranowane, to efekt ten jest dosyć słaby – obserwowane przesunięcia są rzędu 0.5 – 5 eV (gdzie przykładowo, pozycja sygnału C1s dla nasyconego łańcucha węglowodorowego to 284.6 eV).⁷⁵ Niemniej jednak obecne analizatory oraz nowoczesne źródła promieniowania pozwalają na rozdzielczość rzędu 0.15 eV. W jednej strukturze możliwe jest istnienie atomów tego samego pierwiastka o różnym otoczeniu chemicznym (np. grup alkilowych CH₂ oraz grup karboksylowych COOH), dlatego wprowadzono pojęcie źródeł sygnału XPS. Źródła sygnału XPS są to atomy danego pierwiastka o różnym otoczeniu chemicznym, które charakteryzowane są sygnałami o różnej energii wiązania.

Kolejnym parametrem sygnałów XPS, który można analizować, jest ich intensywność. Miarą intensywności widma jest ilość zliczeń w detektorze, która jest proporcjonalna do liczby fotoelektronów emitowanych przez próbkę. Ze względu na różną ilość źródeł sygnałów w próbce (różny stosunek sygnału do szumu), a co za tym idzie różne czasy zbierania widma, intensywność widma normalizuje się poprzez podzielenie przez parametr zwany *dwell time*, który określa czas, przez jaki rejestrowano fotoelektrony w pojedynczym oknie energetycznym, co zmienia miarę intensywności widma na ilość zliczeń na sekundę. Następnie od widma, w zakresie w jaki znajduje się pik XPS, odejmuje się tło typu Shirley'a.⁷⁶ Zabieg ten pozwala na usunięcie z widma sygnału, który pochodzi od wtórnie nieelastycznie rozproszonych fotoelektronów. Tak przygotowane widmo jest gotowe do wyznaczenia intensywności poszczególnych pików, co wykonywane jest

poprzez dopasowanie do widma krzywych Voigta (liniowego złożenia krzywych Gaussa i Lorentza) oraz odczytanie pola powierzchni pod krzywą. Na intensywność pików składa się wiele parametrów, które można podsumować wzorem:⁷⁷

$$I_A = I_X \cdot p \cdot S \cdot \sigma_A \cdot L \cdot T_A \cdot D_A \cdot \int_0^{\infty} N_A(z) \cdot \exp\left(-\frac{z}{\lambda_A \sin\theta}\right) dz \quad (7)$$

Gdzie I_A to intensywność pików pochodząca ze źródła sygnału A, I_X to strumień fotonów rentgenowskich, p to współczynnik opisujący szorstkość powierzchni, S to powierzchnia analizy, σ_A przekrój czynny na fotojonizację źródła sygnału A, L to współczynnik asymetrii kątowej orbitalu odpowiadającemu źródłu sygnału A, T_A to wydajność transmisji spektrometru dla fotoelektronów ze źródła sygnału A oraz D_A to wydajność detektora dla fotoelektronu ze źródła sygnału A. Całka znajdująca się we wzorze opisuje zależność intensywności pików od głębokości z , gdzie $N_A(z)$ to dystrybucja źródeł sygnału A w funkcji głębokości z , czynnik eksponentialny wynika z aplikacji prawa Lamberta – Beer’a,⁷⁸ którego składowe: θ to kąt ucieczki fotoelektronu z próbki, mierzony w stosunku do płaszczyzny powierzchni, natomiast λ_A to średnia droga atenuacji sygnału fotoelektronu. Fotoelektrony rejestrowane przez spektrometr są rozpraszane na materiale, który, w pierwszym przybliżeniu, jest na linii pomiędzy źródłem danego fotoelektronu a analizatorem, co powoduje że parametr λ_A jest zależny również od gęstości materiałów które leżą „nad” źródłem fotoelektronu.

Wszystkie parametry z równania (7) można podzielić na dwa typy: zależne od konfiguracji sprzętowej eksperymentu (I_X , S , θ) oraz te zależne od typu i budowy próbki (p , σ_A , L , T_A , D_A , $N_A(z)$, λ_A). Zakładając niezmienność czynników aparaturowych w trakcie eksperymentu oraz przyjmując standardowy model SAMu zbudowanego z alkanotoli (taki jak na Rys. 1), otrzymujemy uproszczone zależności na intensywność sygnałów C 1s, S 2p oraz Au 4f:

$$I_{C1s} = I_{C1s}^0 \cdot A \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{z - z_{C-S-Au}}{\lambda_{C1s}^C}\right)\right] \quad (8)$$

$$I_{S2p} = I_{S2p}^0 \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{z - z_{C-S-Au}}{\lambda_{S2p}^C}\right) \quad (9)$$

$$I_{Au4f} = I_{Au4f}^0 \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{z}{\lambda_{Au4f}^C}\right) \quad (10)$$

gdzie: I_{C1s} , I_{S2p} i I_{Au4f} to intensywności sygnałów odpowiednio C 1s, S 2p i Au 4f, A to iloczyn parametrów zależnych od konfiguracji sprzętowych, I_{C1s}^0 , I_{S2p}^0 i I_{Au4f}^0 to iloczyn parametrów zależnych od próbki oraz danego źródła sygnału, z to grubość monowarstwy, z_{C-S-Au} to odległość od powierzchni złota do pierwszego atomu węgla za grupą czołową, λ_{C1s}^C , λ_{S2p}^C i λ_{Au4f}^C to średnia droga atenuacji sygnału fotoelektronów typu odpowiednio C 1s, S 2p oraz Au 4f przy przechodzeniu przez gęsto upakowane łańcuchy węglowodorowe monowarstwy SAM. W przypadku λ_{Au4f}^C przyjęto założenie, iż ze względu na niewielką grubość (pojedyncza warstwa atomów siarki), różnica w całkowitej atenuacji na monowarstwie atomów siarki jest zanedbywalnie mała w porównaniu do całkowitej atenuacji na monowarstwie atomów węgla. Następnym tego założenia jest przyjęcie takiej samej wartości średniej drogi atenuacji sygnału dla warstw siarki oraz węgla.

Chcąc wyznaczyć grubość badanego SAMu, układ równań (8), (9) oraz (10) nie jest wystarczający, ponieważ na trzy równania jest pięć niewiadomych (I_{C1s}^0 , I_{S2p}^0 , I_{Au4f}^0 , A oraz z_C). Pozostałe parametry są mierzone w trakcie eksperymentu (dotyczy: I_{C1s} , I_{S2p} , I_{Au4f}) lub można je wyznaczyć innymi metodami (λ_{C1s}^C , λ_{S2p}^C , λ_{Au4f}^C , z_{C-S-Au}) i dostępne są w literaturze.^{79–81} W metodzie zaproponowanej przez *Thome et al.*⁸² przeprowadzany jest pomiar próbki referencyjnej o zbliżonych własnościach fizyko-chemicznych jak próbka właściwa, takich jak gęstość i kompozycja monowarstwy SAM czy szorstkość powierzchni, oraz grubość której wartość została określona innymi technikami.^{83–85} W przypadku badań w niniejszej pracy na próbkę referencyjną wybrano układ SAM dodekanotioli (DDT) na Au(111) oraz Ag(111), ze względu na powtarzalną i wysoką jakość nanostruktur tworzonych przez ten układ.^{17,19} Następnie poprzez podzielenie równania (8) przez równanie (10) otrzymujemy równanie:

$$\frac{I_{C1s}}{I_{Au4f}} = \frac{I_{C1s}^0}{I_{Au4f}^0} \cdot \frac{[1 - \exp\left(-\frac{z - z_{C-S-Au}}{\lambda_{C1s}^C}\right)]}{\exp\left(-\frac{z}{\lambda_{Au4f}^C}\right)} \quad (11)$$

Które w przypadku próbki referencyjnej DDT o znanej wartości grubości $d = 15.4\text{\AA}$,⁸⁶ przyjmuje postać równania z jedną niewiadomą:

$$\frac{I_{C1s}^{0,DDT}}{I_{Au4f}^{0,DDT}} = K_{DDT} = \frac{I_{C1s}^{DDT}}{I_{Au4f}^{DDT}} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{z^{DDT}}{\lambda_{Au4f}^{C,DDT}}\right)}{[1 - \exp\left(-\frac{z^{DDT} - z_{C-S-Au}}{\lambda_{C1s}^{C,DDT}}\right)]} \quad (12)$$

Gdzie K_{DDT} to stała kalibracyjna opisująca zachowanie fotoelektronów C 1s oraz Au 4f przy przechodzeniu przez DDT SAM. Znając wartość stałej kalibracyjnej wyliczonej z równania (12) możliwa jest zatem estymacja grubości dla próbki właściwej:

$$\frac{I_{C1s}}{I_{Au4f}} = K_{DDT} \cdot \frac{[1 - \exp\left(-\frac{d - z_{C-S-Au}}{\lambda_{C1s}^C}\right)]}{\exp\left(-\frac{d}{\lambda_{Au4f}^C}\right)} \quad (13)$$

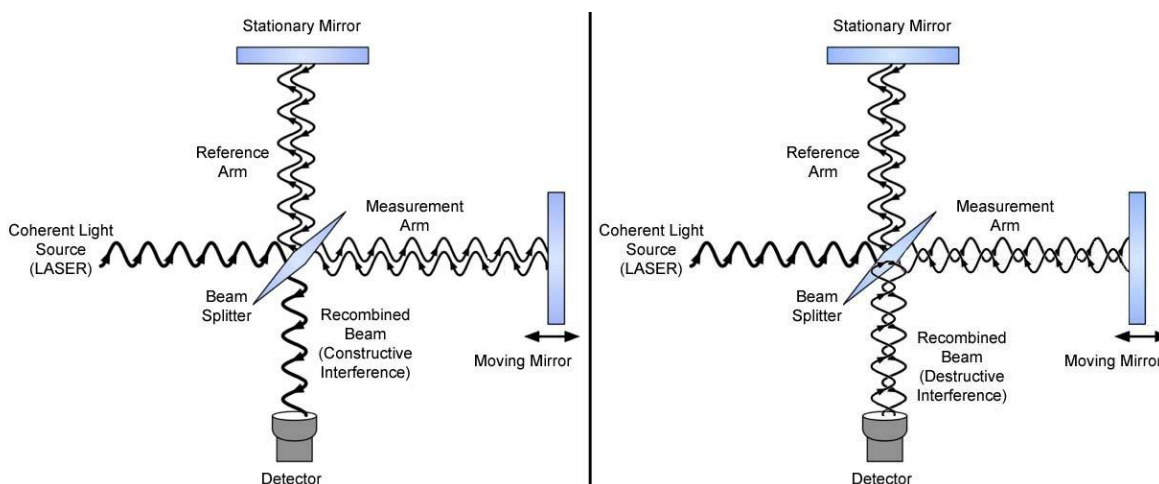
Gdzie d to grubość efektywna monowarstwy. Przyczyną zastąpienia grubości z , grubością efektywną d jest fakt wyznaczenia tego parametru w oparciu o własności fizyko-chemiczne próbki referencyjnej, a nie próbki właściwej. Warto podkreślić, iż estymacja grubości opiera się na pomiarze spektroskopowym, gdzie sygnał jest zbierany z makroskopowej powierzchni i ma charakter statystyczny uśredniający zarówno obszary krystalicznych domen jak i wszystkie defekty i granice domenowe zmniejszające średnią gęstość monowarstwy. Ze względu na bardzo małą grubość analizowanych struktur (odpowiadającą długości pojedynczej molekuly, tj. 1 – 3 nm) wspomniane defekty mają znacznie większy wpływ na pomiar średniej grubości, niż w przypadku innych materiałów, których grubość można określić używając techniki XPS, takich jak cienkie

warstwy polimerowe lub nanostruktury bazujące na półprzewodnikach nieorganicznych. W niniejszej pracy parametr grubości efektywnej jest wykorzystywany jako wyznacznik makroskopowej jakości badanych monowarstw oraz jako narzędzie do analizy porównawczej w stosunku do standardu pośród monowarstw SAM – molekuł alkanotiooli DDT na Au(111).

Instrumentem użytym do badań w niniejszej pracy był rentgenowski spektrometr fotoelektronów zlokalizowany na Wydziale Chemii UJ w grupie prof. Piotra Kuśtrowskiego. Spektrometr wyposażony jest w hemisferyczny analizator VG SCIENTA R3000 oraz aluminiową lampę rentgenowską z monochmatorem model MX-650 VG Scienta, działającą na linii Al K α o energii $h\nu = 1486.6$ eV. Bazowe ciśnienie operacyjne wewnątrz komory analitycznej wynosiło $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Widma były zbierane w normalnej geometrii emisji ($\theta = 90^\circ$) oraz w rozdzielczości analizatora ustalonej na 0.15 eV. Do pomiarów XPS w temperaturze pokojowej używano próbek na podłożach AS, natomiast do pomiarów termicznych – podłoży na mice.

2.3 IRRAS

Kolejną techniką pomiarową intensywnie wykorzystywaną w niniejszej pracy jest Refleksyjno-Absorpcyjna Spektroskopia w Podczerwieni IRRAS (z ang. Infra-Red Reflection Absorption Spectroscopy). Technika ta pozwala na określenie obecności poszczególnych grup chemicznych w próbce poprzez próbkowanie ich widm oscylacyjnych. W odróżnieniu od najbardziej powszechnych spektrometrów podczerwieni w transmisyjnej konfiguracji, technika IRRAS pozwala na szybkie i wydajne pomiary cienkich warstw na powierzchni, w tym monowarstw SAM, a także na estymację orientacji grup chemicznych względem normalnej do powierzchni. Historia metod spektroskopii w podczerwieni zaczęła się w 1800 roku, kiedy znany astronom Frederick William Herschel w trakcie eksperymentu rozszczepiania światła słonecznego na pryzmacie, ustawił termometr tuż za czerwonym końcem widma światła widzialnego, tak aby monitorować temperaturę w laboratorium. Ku jego zdziwieniu,^{87,88} termometr wskazywał najwyższą temperaturę w tym miejscu, czym wykazał po raz pierwszy, że istnieje światło, którego ludzie nie mogą zobaczyć gołym okiem. Pierwszy udany pomiar widma podczerwonego molekuł nastąpił w roku 1881, i został wykonany przez William'a de Wiveleslie Abney oraz Edward'a R. Festing na szeregu próbek rozpuszczalników organicznych.⁸⁹ W tym samym roku nadszedł kolejny przełom, który doprowadził do pojawienia się techniki IRRAS – Albert A. Michelson skonstruował pierwszy prototyp swojego interferometru.⁹⁰ Do lat pięćdziesiątych XX wieku technika spektroskopii w podczerwieni wymagała znacznych nakładów pracy oraz posiadała słaby stosunek sygnału do szumu, co spowodowało, iż tylko garstka naukowców była zaangażowana w jej rozwój. Oba problemy zostały rozwiązane przez naukowca o imieniu Peter Fellgett, który w swojej pracy doktorskiej z 1949 roku⁹¹ zaproponował zaaplikowanie interferometru Michelsona do pomiarów widma podczerwonego, a następnie dekonwolucje sygnału przy użyciu transformaty Fouriera. W roku 1965, na potrzeby systemu do detekcji testów broni nuklearnej, James Cooley oraz John Tukey opracowali algorytm do liczenia transformaty Fouriera o niskiej złożoności obliczeniowej⁹² tzw. FFT (z ang. Fast Fourier Transformation), co, wraz z konstrukcją lasera⁹³ oraz szybkim rozwojem mocy obliczeniowej komputerów, okazały się ostatnimi elementami układanki do



Rys. 5 Schemat działania interferometru Michelson'a na przykładzie koherentnej i monochromatycznej wiązki laserowej.²²⁰ Układ może znajdować się w modzie interferencji konstruktywnej (po lewej) lub w modzie interferencji destruktywnej (po prawej).

udanej komercjalizacji technologii i eksponencjalnego wzrostu ilości publikowanych widm molekularnych. Obecnie spektroskopia w podczerwieni jest obecna praktycznie w każdym laboratorium chemii organicznej na świecie.

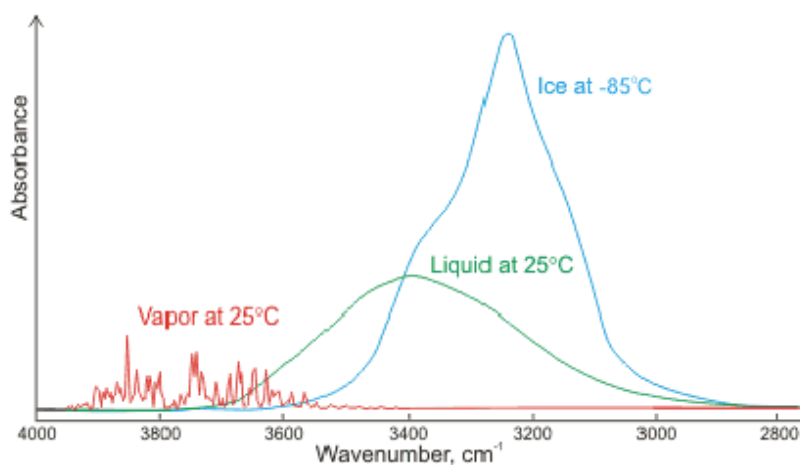
W nowoczesnych spektrometrach IR, wiązka światła podczerwonego powstaje w ceramicznym źródle promieniowania IR typu Globar,⁹⁴ a następnie wpada do interferometru Michelson'a (patrz Rys. 5). Przy wejściu do interferometru, wiązka światła pada na rozdzielacz wiązki, ustawiony pod kątem 45° do osi wiązki, co powoduje że wiązka pierwotna dzieli się na dwie prostopadłe do siebie wiązki cząstkowe, każda o intensywności wynoszącej 50% intensywności wiązki pierwotnej. Następnie obie wiązki cząstkowe padają na osobne lustra – jedno o ustalonej pozycji, a drugie mające możliwość ruchu. Po odbiciu od luster, wiązki cząstkowe padają z powrotem na rozdzielacz wiązki i przechodzą do wyjścia interferometru. W zależności od pozycji ruchomego lustra, która indukuje różnicę w drodze optycznej pomiędzy wiązkami w ramionach interferometru, wiązka na wyjściu interferometru może być wynikiem konstruktywnej lub destruktywnej interferencji tych fal. W celu uzyskania wysokiej rozdzielczości spektrometru, wewnątrz urządzenia znajduje się laserowy system rejestracji położenia ruchomego lustra. Sygnał na wyjściu interferometru jest rejestrowany w funkcji różnicy dróg

optycznych pomiędzy oboma ramionami interferometru i w przypadku koherentnej i monochromatycznej wiązki światła laserowego (tak jak na Rys. 5) funkcja ma charakter sinusoidalny. Jednak aby otrzymać pełne widmo IR, należy zbadać szeroki zakres częstotliwości, co realizowane jest poprzez zastosowanie polichromatycznego źródła światła, a nie monochromatycznego lasera. W tej sytuacji rejestrowane widmo na wyjściu spektrometru jest sumą sygnałów interferencyjnych pochodzących od każdej z częstotliwości; taki wykres nazywany jest interferogramem z charakterystycznym pikiem dla zerowej różnicy dróg swobodnych (efekt będący rezultatem interferencji konstruktywnej wszystkich fal składowych widma).

Po przejściu przez interferometr, wiązka IR kierowana jest na próbkę. Specyfika interakcji pomiędzy materią a światłem zależy od energii jaką niosą fotony wiązki światła, i tak promieniowanie rentgenowskie indukuje przejścia elektronowe, natomiast promieniowanie podczerwone sprzęga się z poziomami wibracyjnymi molekuł. Każde wiązanie chemiczne pomiędzy dwoma atomami, w temperaturze wyższej od 0 K, drga w specyficzny sposób oraz ze specyficzną częstotliwością. Gdy promieniowanie podczerwone padające na dwu-atomowy układ charakteryzuje się odpowiednią częstotliwością, dostrojoną do częstotliwości drgania cząsteczki, to następuje osłabienie wiązki przy przejściu przez dany układ. Falowa interpretacja tego zjawiska zakłada traktowanie światła jako fali elektromagnetycznej, natomiast cząsteczki jako dwóch odseparowanych przestrzennie, przeciwnych ładunków elektrycznych. Kiedy układ ładunków zostanie umieszczony w periodycznie zmiennym polu elektrycznym, ładunki ze względu na ich przeciwny znak, będą poruszały się w tym samym kierunku, natomiast z przeciwnym zwrotem, pod warunkiem, że częstotliwość zmian pola będzie spełniała warunki rezonansu układu. W tej sytuacji zostaje wyindukowane symetryczne drganie rozciągające cząsteczki. Klasycznym analogiem opisanego układu są dwie masy połączone sprężyną, których ruch wymuszany jest przez periodyczną siłę zewnętrzną, np. silnik. Jako że, to pole elektryczne wiązki wykonuje pracę przemieszczania ładunków w przestrzeni, to intensywność wiązki zostaje osłabiona w wyniku interakcji z układem.

W przypadku zwiększenia ilości atomów w cząsteczce, następuje zwiększenie liczby stopni swobody do $3N$, gdzie N to liczba atomów w molekule. Kolektywny ruch atomów można opisać

poprzez ruch środka masy molekuly, który jest reprezentowany przez trzy stopnie swobody. Dodatkowo molekuly mogą rotować wokół środka masy na trzech prostopadłych do siebie osiach (jeżeli molekula posiada liniową geometrię, to rotacje wzdłuż dwóch z trzech kierunków są ambiwalentne). W związku z czym ilość rodzajów wibracji normalnych, czyli wibracji atomów wewnątrz molekuly z pominięciem kolektywnych ruchów translacyjnych oraz rotacji, wynosi $3N - 6$ ($3N - 5$ dla molekuł liniowych). Każda vibracja normalna jest charakteryzowana specyficzną wartością częstości. W tym miejscu warto zaznaczyć, że jeżeli w molekule znajduje się wiele wiązań chemicznych wykazujących te same vibracje normalne, to każde z nich drga z tą samą częstością. W związku z powyższym absorbcja fotonów IR znajdujących w rezonansie z daną vibracją normalną będzie proporcjonalna do ilości odpowiadających jej wiązań chemicznych, co pozwala na charakteryzację ilościową w spektroskopii w podczerwieni. Dodatkowo, na częstość rezonansową wpływa otoczenie chemiczne danego wiązania. W związku z np. obecnością oddziaływań van der Waals'a czy obecności masywnego atomu połączonego chemicznie z wibrującymi atomami może dojść do zmiany warunków rezonansu danej vibracji, czego manifestacją przesunięcie lub poszerzenie odpowiadającego jej pików absorbcji w widmie spektroskopii IR. Obrazowym przykładem tego efektu jest różnica w widmie podczerwieni wody przy przejściu ze stanu gazowego w stan ciekły lub stan stały. Mnogość konfiguracji wiązań wodorowych cząsteczek wody pomiędzy sobą powoduje znaczne poszerzenie oraz przesunięcie pików absorbcji w widmie IR – z wielu dobrze zdefiniowanych i wąskich rozkładów w jedno szerokie pasmo.



Rys. 6 Widma IR dla wody w trzech stanach skupienia: gazowym (czerwony wykres), ciekłym (zielony wykres) oraz stałym (niebieski wykres).²²¹

W przypadku niektórych wibracji normalnych, spełnienie jedynie kryterium energetycznego nie jest wystarczające do absorpcji fotonu IR przez molekułę. Według teorii mechaniki kwantowej, aby mogła zajść absorpcja lub emisja promieniowania pomiędzy dwoma poziomami energetycznymi molekuły, musi być spełnione równanie:

$$\mu_{mn} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_n \mu \Psi_m dQ \neq 0 \quad (14)$$

gdzie μ_{mn} to całka elektrycznego dipolowego momentu przejścia, Ψ_n oraz Ψ_m to wektory własne molekuły w stanach wibracyjnych o wibracyjnych liczbach kwantowych wynoszących odpowiednio n i m , μ to wektor elektrycznego momentu dipolowego, natomiast Q to odległość względna pomiędzy ładunkami dipolu w bazie współrzędnych zredukowanych (współrzędnych normalnych). Elektryczny moment dipolowy μ może zmienić się w momencie zmiany dystrybucji ładunków w przestrzeni, co sprawia, że elektryczny moment dipolowy jest funkcją współrzędnej normalnej $\mu \rightarrow \mu(Q)$. W związku z tym, funkcję $\mu(Q)$ można rozwinąć w szereg Taylor'a wokół stanu równowagowego:

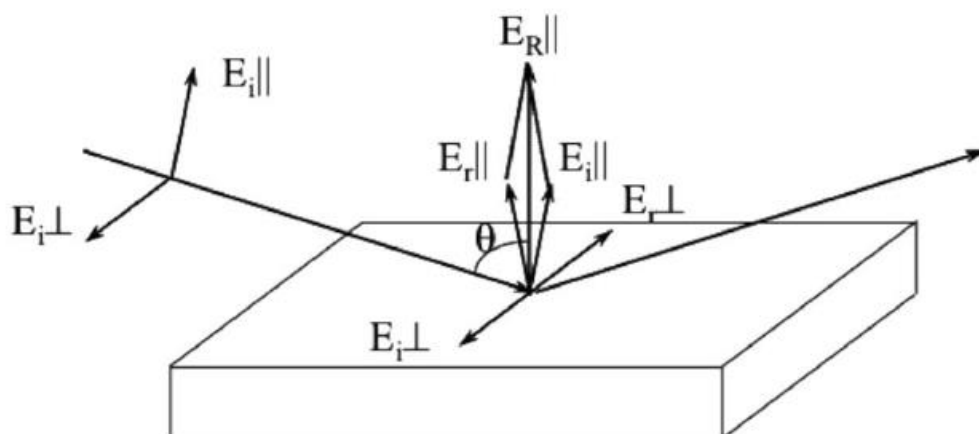
$$\mu_{mn} = \mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)_0 Q + \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial Q^2} \right)_0 \frac{Q^2}{2} + \dots \quad (15)$$

Gdzie μ_0 to elektryczny moment dipolowy w stanie równowagi. Q ma bardzo małą wartość, ponieważ przemieszczenia atomów w trakcie wibracji są niewielkie, co pozwala na zaniedbanie wyrazów drugiego i wyższych rzędów w szeregu (15). W związku z powyższym równanie (14) przyjmuje postać:

$$\mu_{mn} = \mu_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_n \Psi_m dQ + \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_n Q \Psi_m dQ \neq 0 \quad (16)$$

Ze względu na ortogonalność stanów własnych, pierwszy człon jest różny od zera jedynie gdy $n = m$. Człon ten opisuje wielkość permanentnego elektrycznego momentu dipolowego molekuly. W przypadku absorpcji lub emisji promieniowania $n \neq m$, co sprawia że jedynie drugi człon równania (16) wpływa na wartość μ_{mn} . Stąd wynikają dwa warunki na zajście absorpcji bądź emisji: $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)_0 \neq 0$ oraz $\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_n Q \Psi_m dQ \neq 0$. Z równania Schrödingera wynika, że całka jest różna od zera tylko gdy przejście następuje pomiędzy sąsiadującymi poziomami, tj. $n = m \pm 1$, co jest tzw. pierwszą regułą wyboru spektroskopii IR. Druga reguła wyboru związana jest z symetrią wibracji i wynika bezpośrednio z wyrażenia $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)_0 \neq 0$ – jedynie wibracje które zmieniają elektryczny moment dipolowy będą obserwowane w widmie IR. Te wibracje nazywa się wibracjami aktywnymi w podczerwieni.

Ze względu na geometrię interakcji światła z próbką, spektroskopię w podczerwieni można stosować w układach transmisyjnym,⁹⁵ odbiciowym,⁹⁶ całkowitego odbicia,⁹⁷ czy nawet w połączeniu z mikroskopem optycznym⁹⁸ lub mikroskopem próbnikowym AFM.⁹⁹ Technika IRRAS, która została wykorzystana w niniejszej pracy, jest techniką absorpcyjno-odbiciową. Największą zaletą techniki IRRAS jest możliwość relatywnie szybkiego oraz dokładnego pomiaru widma cienkich warstw na powierzchni próbki, takich jak SAMy – organicznych nanostruktur o grubości



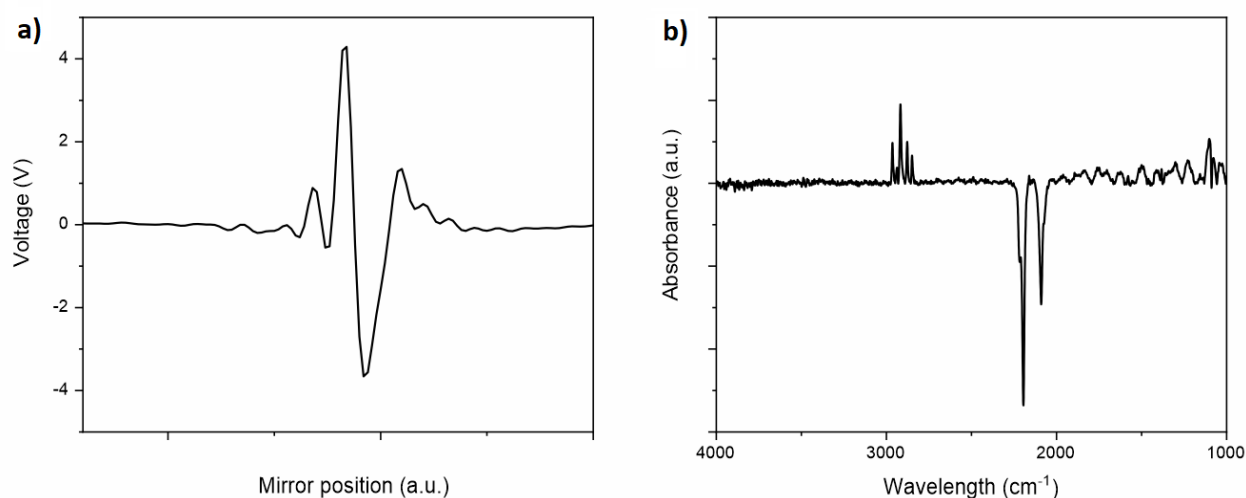
Rys. 7 Schemat wektorów pola elektrycznego E wiązki IR padającej na powierzchnię metalu podczas pomiaru IRRAS.

1-3 nm. Techniki odbiciowe spektroskopii w podczerwieni, oprócz standardowych reguł wyboru spektroskopii IR, posiadają dodatkową regułę wyboru odnoszącą się do geometrii wibracji cząsteczkowych w próbce.

Wiązkę światła podczerwonego padającą i odbitą pod kątem θ do powierzchni metalu można scharakteryzować przez składowe wektora pola elektrycznego które są równoległe i prostopadłe do płaszczyzny padania tej wiązki to jest odpowiednio $E_i^{\parallel}$ i $E_i^{\perp}$ (dla wiązki padającej) oraz $E_r^{\parallel}$ i $E_r^{\perp}$ (dla wiązki odbitej). W wyniku odbicia wiązki, wektor $E_r^{\perp}$ znajduje się w odwrotnej fazie w stosunku do wektora $E_i^{\perp}$ przez co tuż przy powierzchni metalu wypadkowa pola elektrycznego w kierunku prostopadłym do płaszczyzny padania, a więc równoległa do płaszczyzny powierzchni metalu, ma zerową wartość. Z kolei składowe $E_i^{\parallel}$ i $E_r^{\parallel}$ przy powierzchni metalu sumują się zwiększając wypadkową wartość natężenia pola w kierunku prostopadłym do powierzchni metalu. W efekcie, wibracje molekularne nie posiadające składowej dipolowego momentu przejścia równoległej do normalnej do powierzchni, nie będą rejestrowane w widmie IRRAS, natomiast te które ją posiadają - zostaną wzmocnione. To stwierdzenie jest treścią dodatkowej reguły wyboru w pomiarach IRRAS. Z uwagi na fakt, iż absorpcja fotonów zależy od stopnia sprzężenia pola elektrycznego oraz dipolowego momentu przejścia, który jest opisany

iloczynem skalarnym obu wektorów, intensywność pików w widmie IRRAS jest zależna od kąta pomiędzy kierunkiem dipolowego momentu przejścia, a normalną do powierzchni. W kontekście badań nad organizacją molekuł na powierzchni, pozwala to na estymację kąta nachylenia do powierzchni, gdy owa molekula wykazuje drganie charakteryzujące jej oś główną.

Po odbiciu od powierzchni metalu z naniesioną warstwą organiczną, wiązka pada na detektor promieniowania podczerwonego. Jak zostało już wspomniane, rejestrowany sygnał jest złożeniem szerokiego spektralnie widma źródła promieniowania podczerwonego (interferogramu), którego odpowiednie składowe zostały pomniejszone w wyniku absorpcji na próbce. Interpretacja czystego interferogramu jest wyjątkowo wymagającym zadaniem ze względu na efekty interferencyjne pomiędzy składowymi widma, w związku z czym należy przeprowadzić operację transformaty Fourier'a. Operacja ta jest wykonywana przy użyciu algorytmu FFT i jej wynikiem jest widmo spektralne z widocznymi pikami absorpcyjnymi. Przykład widma przed i po użyciu FFT znajduje się na Rys. 8.



Rys. 8 Przykład widma dla próbki SAM HDT na Au przed oraz po zastosowaniu algorytmu FFT. Wykres a) prezentuje interferogram, który jest bezpośrednio rejestrowany przez detektor, natomiast wykres b) pokazuje widmo uzyskane po zastosowaniu procedury FFT.

Widmo otrzymane w pomiarze IRRAS jest wyrażone jako absorbancja spektralna w funkcji liczby falowej, co można wyliczyć w następujący sposób:

$$A_\nu = \log_{10} \left(\frac{\Phi_\nu^i}{\Phi_\nu^t} \right) \quad (17)$$

Gdzie A_ν to absorbanca wyznaczona dla danej liczby falowej ν , Φ_ν^i to strumień promieniowania o liczbie falowej ν padający na próbkę, natomiast Φ_ν^t to strumień promieniowania o liczbie falowej ν po transmisji lub odbiciu od próbki. Powodem stosowania absorbancji spektralnej do wyrażania intensywności widma jest potrzeba normalizacji mierzonego sygnału ze względu na fluktuacje lub różnice w widmie lamp podczerwonych, a także ze względu na molekuły znajdujące się na drodze wiązki, które mogą absorbować fotony IR. Parametrem mierzonym w eksperymencie docelowym jest Φ_ν^t , natomiast parametr Φ_ν^i mierzy się w pomiarze pomocniczym zwanym pomiarem tła. W przypadku pomiarów IRRAS, próbka na której jest przeprowadzany pomiar tła powinna z jednej strony wykazywać podobne własności fizykochemiczne co próbka docelowa, a z drugiej posiadać widmo absorpcji w zupełnie innej części widma. Idealnym kandydatem na próbkę tła, w przypadku badań zawartych w niniejszej pracy, są monowarstwy SAM alkanotolioli, gdzie każdy atom wodoru został zastąpiony przez ich cięższy izotop – deuter. W ten sposób takie zjawiska jak kondensacja pary wodnej na powierzchni próbki czy współczynniki załamania światła wewnątrz monowarstwy pozostają na podobnym poziomie, natomiast drgania $C - D$ występują w regionie nieaktywnych drgań próbek docelowych.

Analiza widma IRRAS polega na korekcji linii bazowej przy użyciu łamanej, a następnie dopasowanie jednego lub więcej wykresów funkcji typu Voigt do pasm absorpcyjnych. Parametry dopasowywanych funkcji, takie jak pozycja, szerokość czy intensywność pozwalają na jakościową i quasi-ilościową identyfikację grup chemicznych z których zbudowana jest próbka. Ze względu na istnienie geometrycznej reguły wyboru, dekonwolucja informacji ilościowej oraz orientacji geometrycznej jest stosunkowo trudnym zadaniem, którego rozwiązanie wymaga przeprowadzenie dodatkowych, komplementarnych badań lub zastosowania przybliżonych modeli. W związku z powyższym, w niniejszej pracy technika IRRAS została użyta jedynie do analizy trendów zmian poszczególnych parametrów pików i pasm IR wewnątrz rodziny molekuł - prekursorów monowarstw SAM.

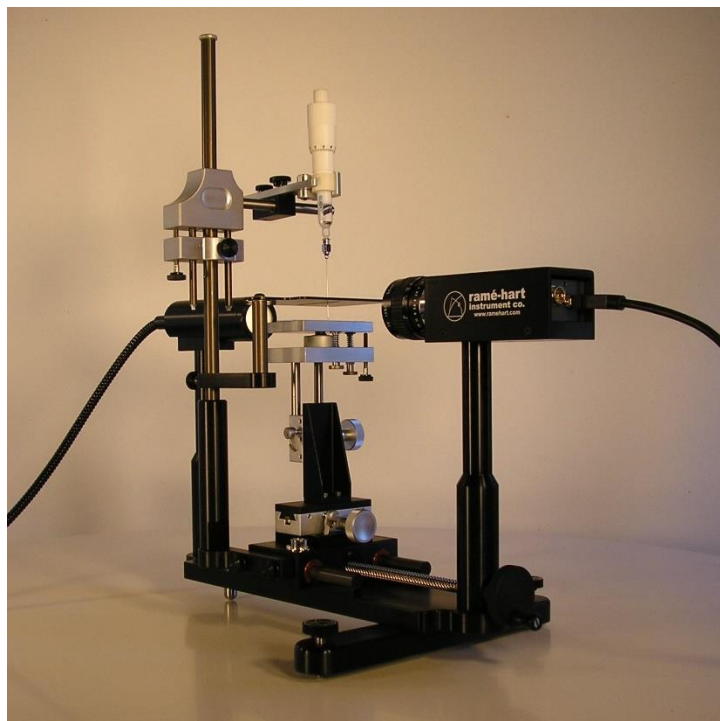
Aparaturą IRRAS użytą w tej pracy był spektrometr FTIR Nicolet 6700 firmy Thermo Scientific, znajdujący się w Laboratorium grupy prof. dr hab. Piotr Cyganika w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego. Instrument wyposażony jest w schładzany ciekłym azotem detektor MCT/A. W celu zminimalizowania wpływu molekuł wody w widmie IR, komora instrumentu jest ciągle przedmuchiwana osuszonym powietrzem. Wszystkie widma zostały zmierzone używając wiązki światła spolaryzowanego równolegle do normalnej do powierzchni, padającego na próbkę pod stałym kątem 80° w stosunku do normalnej do powierzchni. Widma zostały zarejestrowane z rozdzielczością 2 cm^{-1} . Do pomiarów IRRAS, próbki były przygotowywane na podłożach typu AS.

2.4 Goniometria kąta zwilżania

Technika goniometrii kąta zwilżania WCA (z ang. Water Contact Angle) jest jedną z najłatwiejszych w użyciu technik do wykorzystania w badaniach fizykochemii powierzchni.

Ojcem współczesnej goniometrii WCA jest William A. Zisman. W latach pięćdziesiątych i sześćdziesiątych dwudziestego wieku,¹⁰⁰ ten amerykański naukowiec opracował metodologię pomiaru energii powierzchniowej ciał stałych, poprzez osadzenie na ich powierzchni kropeł płynów o różnym napięciu powierzchniowym i zmierzeniu kąta pomiędzy płaszczyzną podłoża a styczną krzywizny kropli w punkcie kontaktu z podłożem. Jednak matematyczny formalizm tego zjawiska został zaproponowany ponad 150 lat wcześniej, kiedy Thomas Young przedstawił swój „Esej o kohezji płynów” w 1805 roku.¹⁰¹

Układ eksperymentalny WCA składa się z kamery podłączonej do komputera, źródła światła wraz z soczewką rozpraszającą, stolika na próbki oraz łapy ze strzykawką na płyny. Całość znajduje się na ruchomym stelażu pozwalającym na dostosowanie długości drogi optycznej światła w celu optymalizacji ostrości obrazu. Dla wygody stolik na próbki jest wyposażony w manipulator w osi y i osi z, co pozwala na odpowiednie pozycjonowanie próbki nad strzykawką. Dodatkowo, stolik na próbki można przechylić, co umożliwia pomiar postępującego i cofającego się kąta zwilżania, i w konsekwencji różnicy pomiędzy nimi, tzw. histerezy kąta zwilżania. Dzięki specjalnemu mikrolitrowemu tłokowi, strzykawka pozwala na formowanie kropeł z dobrą kontrolą objętości, natomiast dzięki manipulatorowi wbudowanym w łapę możliwe jest osadzenie kropli na powierzchni próbki. Po ustawieniu ostrości, wypozycjonowaniu próbki oraz osadzeniu kropli o odpowiedniej objętości, kamera przesyła zdjęcia do komputera w celu przeprowadzenia analizy. Do obrazu kropli dopasowywana jest krzywa opowiadająca krzywiznie kropli oraz prosta opisująca płaszczyznę podłoża próbki, a następnie wyznaczany jest kąt zwilżania na przecięciu tych linii. Przykładowy układ WCA pokazany jest na Rys. 9.

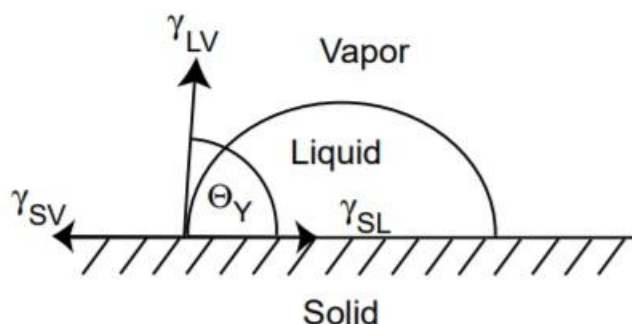


Rys. 9 Zdjęcie standardowego układu do pomiarów kąta zwilżania.¹⁰²

W zależności od typu podłoża oraz płynu, z którego wytworzona jest kropla, kąt zwilżania może przyjmować różne wartości. Zależności te można opisać równaniem Younga:¹⁰³

$$\cos \Theta_Y = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (18)$$

gdzie Θ_Y to kąt zwilżania (zwany również kątem Young'a), natomiast γ_{SV} , γ_{SL} oraz γ_{LV} to parametry charakteryzujące energię powierzchniową na interfejsach poszczególnych faz, odpowiednio: ciało stałe – gaz (SV), ciało stałe – ciecz (SL) oraz ciecz – gaz (LV). Równanie (18) można przedstawić w postaci schematu, który został przedstawiony na Rys. 10.



Rys. 10 Schemat oddziaływań na styku faz ciecz – ciało stałe – gaz w przypadku kropli cieczy spoczywającej na powierzchni ciała stałego. Schemat ten jest graficzną reprezentacją równania (18).

Zakładając niezmienność warunków laboratoryjnych, wyznaczenie jedynie kąta zwilżania jednego rodzaju płynu na wielu typach powierzchni jest wystarczające do jakościowej i ilościowej charakteryzacji powierzchni próbki. Najczęściej używaną cieczą do pomiarów kąta zwilżania jest woda destylowana wysokiej czystości. W kontekście monowarstw SAM, zwilżalność dobrze uporządkowanej monowarstwy SAM jest zdefiniowana poprzez dobór grupy funkcyjnej. I tak alkanotiole zakończone grupą $-\text{CH}_3$ są prekursorami monowarstw o charakterze hydrofobowym z relatywnie wysokim kątem zwilżania ($\theta_Y \approx 112^\circ$),¹⁰⁴ natomiast monowarstwy SAM zbudowane z alkanotiolei z karboksylową grupą funkcyjną ($-\text{COOH}$) wykazują charakter hydrofilowy i relatywnie niski kąt zwilżania ($\theta_Y < 10^\circ$).¹⁰⁴

Ciekawą formą wykorzystania techniki WCA jest określanie stosunku ilościowego materiałów wchodzących w skład warstw na powierzchni. W przypadku monowarstw SAM, gdy na powierzchni zostanie wytworzona mieszana monowarstwa SAM złożona z dwóch typów prekursorów, to możliwe jest oszacowanie ile procent powierzchni zajmuje każdy z typów molekuł. W tym celu należy wytworzyć monowarstwy SAM dla każdego z prekursorów osobno i zmierzyć kąt zwilżania dla każdej z nich oraz zmierzyć kąt zwilżania dla monowarstwy mieszanej, a następnie skorzystać z równia Cassie'go:¹⁰⁵

$$\cos \theta_C = \gamma_A \cos \theta_A + \gamma_B \cos \theta_B \quad (19)$$

gdzie $\theta_A, \theta_B, \theta_C$ to, odpowiednio, kąt zwilżania monowarstwy A, B oraz mieszanej, oraz γ_A, γ_B to, odpowiednio, ułamek powierzchni zajmowanej przez monowarstwę A i B. Ważnym warunkiem poprawności równania jest to, że $\gamma_A + \gamma_B = 1$.

Do pomiarów kąta zwilżania wykorzystano układ badawczy (komercyjnie dostępny układ goniometru firmy rame-hart model 200) znajdujący się grupie prof. dr hab. Piotra Cyganika w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego (taki jak przedstawiony na Rys. 9). Aparaturę utrzymywano w ściśle kontrolowanych warunkach laboratoryjnych – temperatury 21°C oraz wilgotności powietrza na poziomie 23%. Do przygotowania wody destylowanej użyto modelu demineralizatora HLP 30 UV firmy Hydrolab. Pomiar WCA przeprowadzano na próbkach wytworzonych z użyciem podłoży AS.

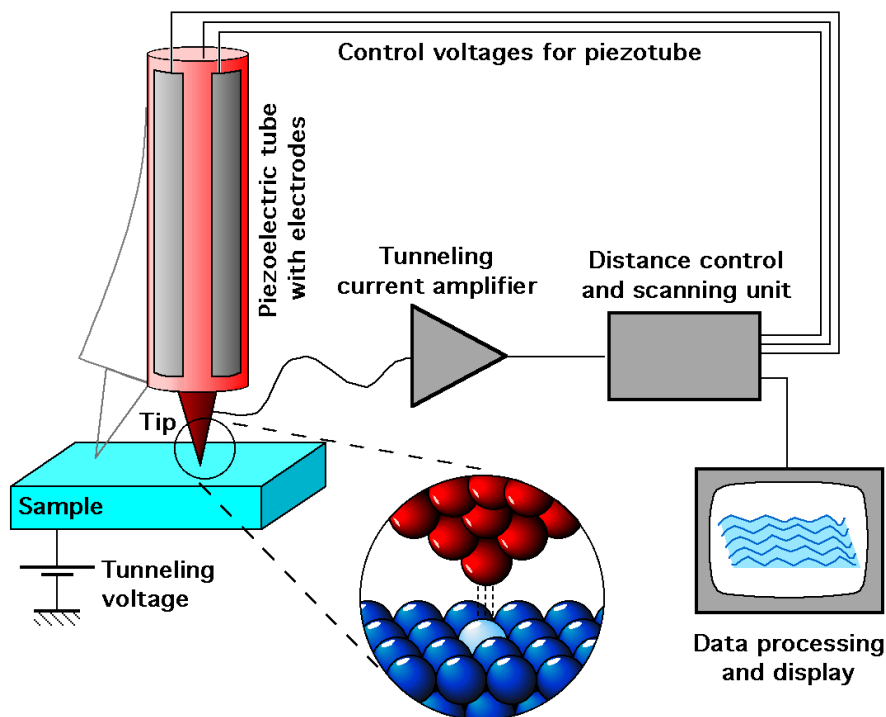
2.5 STM

Jedyną techniką mikroskopową użytą do otrzymania wyników badań prezentowanych w niniejszej pracy była Skaningowa Mikroskopia Tunelowa STM (z ang. Scanning Tunneling Microscopy). W użyciu tej techniki możliwe jest obrazowanie uporządkowania molekuł monowarstw SAM na powierzchni z rozdzielczością molekularną.

Skonstruowanie w 1982 roku mikroskopu STM przez Gerd'a Binning'a oraz Heinrich'a Rohrer'a – dwóch inżynierów z laboratoriów IBM,^{106,107} zapoczątkowało erę dynamicznego rozwoju nanotechnologii. O wzniosłości tego osiągnięcia świadczy przyznanie tym dwóm naukowcom nagrody Nobla w dziedzinie fizyki w 1986 roku, jedynie 4 lata po ogłoszeniu światu swoich wyników. Mikroskopia STM wraz z siostrzaną techniką Mikroskopii Sił Atomowych AFM (z ang. Atomic Force Microscopy), opracowaną przez Gerd'a Binnig'a, Christoph'a Gerber'a oraz Calvin'a Quate'a w 1985 roku,¹⁰⁸ tworzą rodzinę technik Skaningowych Mikroskopii Próbnikowych SPM (a ang. Scanning Probe Microscopy). W odróżnieniu od klasycznych metod mikroskopowych, obiekt który jest obrazowany technikami SPM wchodzi w interakcję z fizycznym próbnikiem – sondą, a nie z wiązką światła, co pozwala na osiągnięcie nawet sub-atomowych rozdzielczości obrazu.

Sercem mikroskopu STM jest zaostrzony metalowy próbnik, który znajdując się bezpośrednio nad obrazowaną próbką, próbkuje jej powierzchnie wykorzystując kwantowo mechaniczne zjawisko tunelowania (bardziej dokładny opis tego zjawiska znajduje się w rozdziale 1.4). Ze względu na bardzo silną zależność prądu tunelowego od odległości pomiędzy próbnikiem a próbką, około 90% elektronów przepływa pomiędzy najdalej wysuniętym atomem ostrza a powierzchnią próbki, co umożliwia uzyskanie rozdzielczości obrazu w skali atomowej. Ze względu na fakt, iż centralnym conceptem w technice STM jest rejestracja elektronów, które tunelują pomiędzy próbnikiem a próbką (kierunek tunelowania zależy od przyłożonego napięcia), to powierzchnia obrazowanych próbek musi przewodzić prąd elektryczny. W przypadku próbek izolujących możliwa jest rejestracja obrazu STM po naparowaniu cienkiej warstwy metalu (o grubości 1 – 5 nm) na ich powierzchnię¹⁰⁹ lub pomiary w środowisku o wysokiej wilgotności,¹¹⁰

lecz związane jest to z utratą subtelnych cech powierzchni, takich jak kształt stopni atomowych czy obecność defektów punktowych. Aby móc wytworzyć obraz powierzchni wysokiej rozdzielczości, a nie tylko rejestrować prąd tunelowy w jednym punkcie, potrzebny jest układ skanujący o kroku znacznie mniejszym od odległości międzyatomowych na próbce. Powyższe wymagania są spełniane przez tzw. skanery piezoelektryczne, które wykorzystują efekt piezoelektryczny do zmiany swoich rozmiarów z bardzo dużą dokładnością. Efekt piezoelektryczny polega na zmianie rozmiarów kryształu o specyficznej budowie krystalograficznej po przyłożeniu napięcia.¹¹¹ Dzięki odpowiednio zaprojektowanemu sygnałowi napięciowemu przyłożonemu do skanera, możliwe jest przeskanowanie igłą STM danego fragmentu powierzchni próbki linia po linii i rejestracja mapy oddziaływania próbka – podłoże. Mikroskop STM może rejestrować obrazy w dwóch modach – stałej wysokości lub stałego prądu.¹¹² W przypadku trybu stałej wysokości, ostrze STM utrzymywane jest na stałej wysokości, a informacja o topografii jest zawarta w zmianach prądu tunelowego. Tryb stałego prądu jest realizowany poprzez zmianę wysokości próbnika nad próbką, tak aby skompensować zmiany wartości prądu tunelowego od początkowo zadanej wartości; w tym trybie informacja topograficzna jest zawarta w zmianach wysokości próbnika. Warto zaznaczyć, że wszelkie niepożądane drgania próbnika eksponencjalnie zwiększają amplitudę szumu elektrycznego, co sprawia, że do przeprowadzenia pomiaru wymagana jest izolacja mechaniczna i termiczna układu mikroskopu. Zmierzony sygnał jest następnie wysyłany do komputera, gdzie informacja jest zachowywana i przetwarzana w celu złożenia obrazu STM. Schemat układu mikroskopu STM jest przedstawiony na Rys. 11.



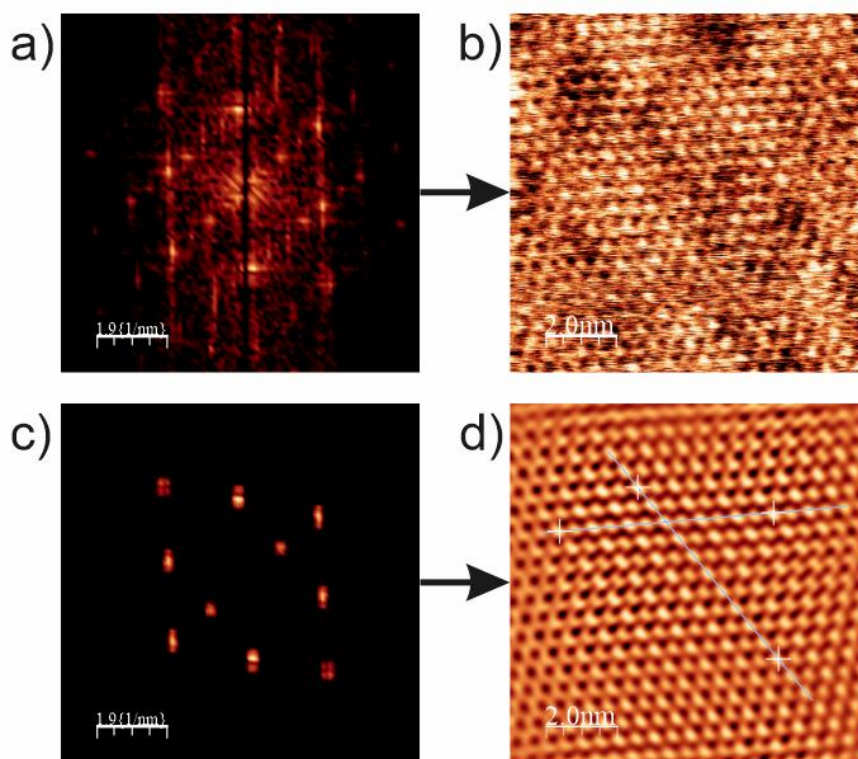
Rys. 11 Schemat budowy mikroskopu STM. ¹¹³

Przygotowanie obrazu do analizy polega na korekcji obrazu STM, co spowodowane jest dwoma niezależnymi efektami: pierwszym związanym z pomiarem prądu, a drugi ze skanerem. Ponieważ obraz STM jest otrzymywany poprzez skanowanie linia po linii, to można przyjąć, iż każda z tych linii jest w przybliżeniu niezależnym pomiarem. W związku z tym sąsiadujące pomiary mogą się różnić od siebie bazową wartością prądu. Rozwiązaniem problemu jest odjęcie od każdej z linii mediany (ewentualnie średniej wartości) punktów budujących daną linię – w ten sposób wartości bazowe wszystkich z linii będą bardzo zbliżone do siebie. Drugim z elementów zniekształcającym obraz STM są ograniczenia konstrukcyjne skanera, w szczególności zakrzywienie płaszczyzny skanu przy osiągnięciu limitu rozciągnięcia skanera. Korekcja tego efektu polega na dopasowaniu zakrzywionej płaszczyzny bazowej do punktów pomiarowy obrazu, a następnie odjęcie jej od otrzymanego obrazu. Dodatkowymi przyczynami zniekształcenia obrazu mogą być dryf termiczny (związany z różnicą rozszerzalności temperaturowej pomiędzy głowicą mikroskopu a próbką) oraz relaksacja dielektryczna skanera. Wpływ tych efektów jest trudny do eliminacji poprzez manipulację danymi, natomiast efekty te można zmarginalizować poprzez

dokładne planowanie eksperymentu, np. doprowadzenie układu mikroskop – próbka do równowagi termodynamicznej lub odpowiednio szybkie skanowanie.

Po przygotowaniu obrazów można przystąpić do właściwej analizy. Rodzajów analizy zdjęć STM jest wiele, a dobranie odpowiedniej zależy od tego jaką informację chce się uzyskać. W przypadku badań nad monowarstwami SAM, najważniejszymi informacjami jakie można wyekstrahować z mikroskopii STM są: średnia wielkość dobrze uporządkowanych domen monowarstwy SAM oraz typ struktury krystalograficznej molekuł w monowarstwie SAM. Istnieją dwa sposoby określenia wielkości domeny – pierwszy z nich polega na przybliżeniu nieregularnego kształtu domeny przez elipsę oraz wyznaczeniu długości osi głównych tejże elipsy, natomiast druga polega na numerycznym scałkowaniu pola powierzchni danej domeny. Wyznaczenie struktury krystalograficznej monowarstwy wymaga większej ilości operacji i jest bardziej skomplikowana. Pierwszym krokiem jest wykadrowanie zdjęcia, tak aby obejmowało głównie obszar domeny (można to również wykonać poprzez wykonanie zdjęcia o odpowiednio małych rozmiarach), a następnie przeprowadzenie transformacji Fourier'a w dwóch wymiarach, której celem jest odfiltrowanie sygnału od szumu co pozwala na dokładniejszy pomiar stałych sieciowych. W wyniku wspomnianej operacji, otrzymana zostaje mapa cech periodycznych obrazu, gdzie na osiach x i y oznaczone są rzuty wektora falowego w kierunkach x i y . Na danej mapie obecne są punkty reprezentujące periodyczność struktury materiału i nazywane są refleksami (poprzez analogię do technik dyfrakcyjnych). Następnie poprzez wykonanie odwrotnej transformacji Fourier'a, ograniczonej jedynie do wspomniany refleksów, otrzymuje się odfiltrowany obraz struktury krystalicznej w przestrzeni rzeczywistej. Ostatnią operacją jest pomiar wszystkich stałych sieciowych oraz kątów, co pozwala na pełne określenie komórki elementarnej. Elementy opisanego procesu zostały zaprezentowane na Rys. 12.

Systemem użytym do otrzymania obrazów STM w niniejszej pracy, był mikroskop znajdujący się w grupie prof. dr hab. Piotra Cyganika w Instytucie Fizyki Uniwersytetu



Rys. 12 Proces wyznaczania kątów oraz rozmiarów komórki elementarnej monowarstwy SAM na podstawie obrazów STM. Pierwszym krokiem jest zebranie obrazów STM powierzchni monowarstwy SAM (b), a następnie przeprowadzenie operacji FFT (Fast Fourier Transformation) na reprezentatywnym kawałku wspomnianego obrazu (a). Kolejno, zaznacza się jedynie najbardziej intensywne piki w obrazie przestrzeni odwrotnej (c), co po wykonaniu operacji IFFT (Inversed Fast Fourier Transformation) daje „odszumiony” obraz powierzchni (d). Klarowny obraz periodycznych zmian sygnału, jaki został otrzymany pozwala na dokładne wyznaczenie kierunków krystalograficznych oraz długości ich periodów.

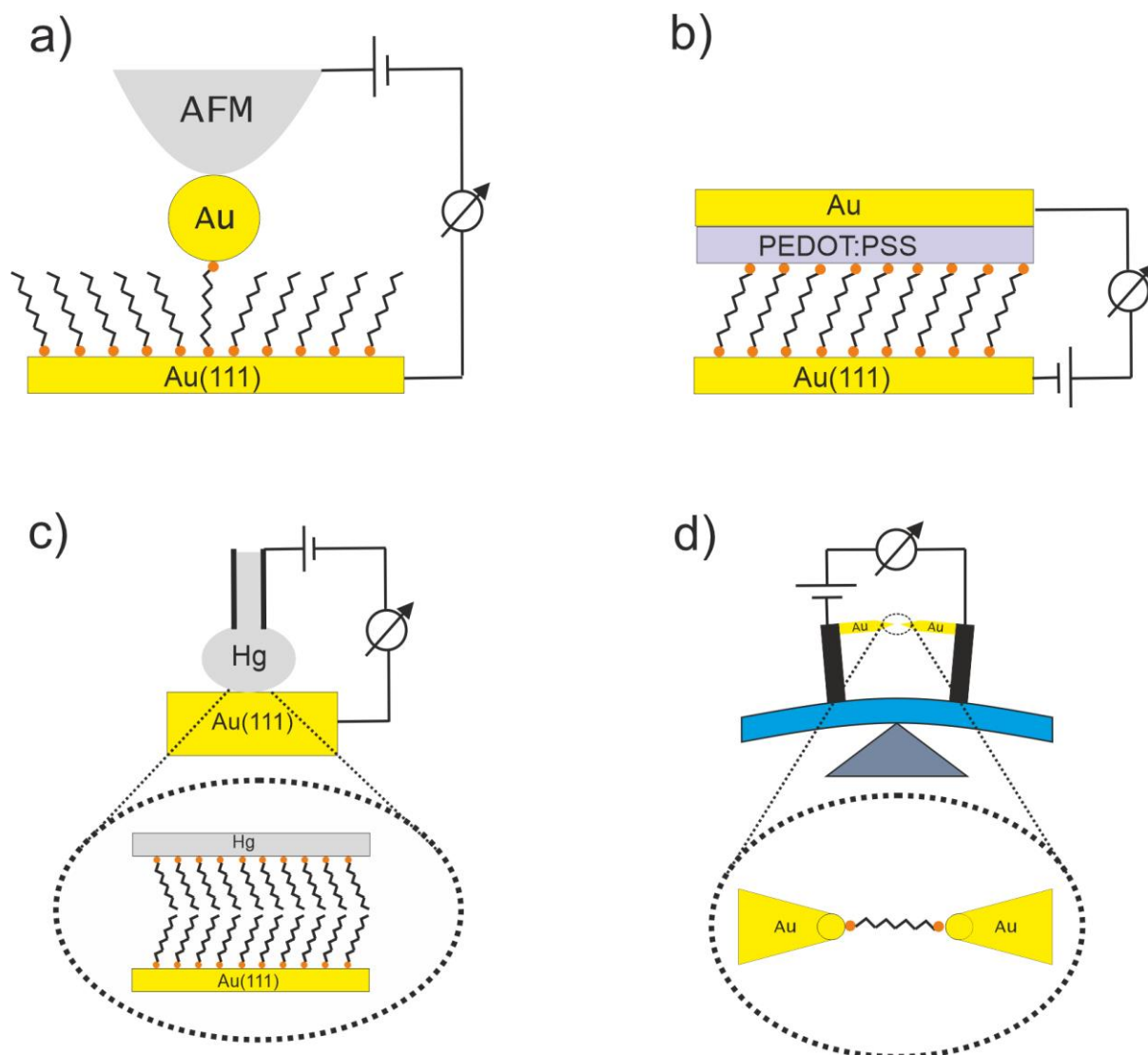
Jagiellońskiego. Jest to komercyjnie dostępny układ NanoScope® MultiMode 8 firmy Bruker, pracujący w powietrzu oraz w temperaturze pokojowej. Igły wykorzystane do obrazowania były przygotowane poprzez mechaniczne ucinanie platynowo – irydowego drutu o średnicy 0.25 mm (producentem jest firma Goodfellow). Próbki obrazowane mikroskopią STM były przygotowywane na podłożach na mice. Parametry pomiaru są silnie zależne od obrazowanego materiału i zostaną przedstawiane podczas opisu poszczególnych zdjęć.

2.6 Zasada działania i budowa złącza molekularnego typu eGaln

2.6.1 Przegląd metod pomiaru transportu ładunku przez molekuly organiczne

Wyznaczanie własności elektrycznych materiałów, takich jak konduktancja czy rezystancja, należą do najbardziej elementarnych badań naukowych. Jednakże w przypadku pojedynczych molekuł organicznych wiele aspektów tych pomiarów nadal pozostaje nie rozstrzygniętych. Na tą sytuację składają się między innymi trudności z manipulacją molekuł, brak możliwości zdefiniowania motywu łączenia pomiędzy molekułą a elektrodą, czy nawet stosunkowo wysokie koszty związane z aparaturą czy warunkami laboratoryjnymi. Te ograniczenia skłoniły badaczy z całego świata do opracowania całego zoo technik do pomiaru transportu ładunku wzdłuż łańcucha molekuł organicznych, poczynawszy od tych wykorzystujących mikroskopie STM^{114–116} i CP-AFM,^{117–120} przechodząc metod polegających na nanoszeniu lub naparowywaniu górnej elektrody^{121–125}, a skończywszy na takich z ciekłą elektrodą metaliczną Hg.^{126–130} Pomimo szerokiego wyboru w doborze technik, w ostatnich latach najbardziej popularnymi były złącza typu „break-junction”^{131,132} oraz te wykorzystujące elektrodę rtęciową.^{133,134} Geometrie wspomnianych technik zostały schematycznie przedstawione na Rys. 13.

Początek pomiaru z użyciem złącz typu „break-junction” polega na precyzyjnym rozciąganiu cienkiego drutu (najczęściej złotego) zanurzonego w roztworze badanych molekuł organicznych. Pod wpływem rozciągania powstaje nanodrut, który w pewnym momencie pęka a pomiędzy powstałymi końcami wiążą się pojedyncze molekuly (zawierające grupy wiążące na obu końcach) pozwalając na pomiar ich przewodnictwa. Pomiar przewodnictwa tego złącza jest prowadzony w sposób ciągły w trakcie całego procesu rozciągania pozwalając kontrolować zarówno formowanie i rozerwanie nanodrutu poprzez obserwację efektu kwantowania przewodnictwa jak i moment podłączenia molekuł w powstałej przerwie pomiędzy elektrodami. Po rozerwaniu nanodruta dalsze rozsuwanie elektrod w skali nanometrowej umożliwia podpięcie się pojedynczych molekuł powodując, że w pewnym wąskim zakresie dystansu pomiędzy ostrzami (który jest ograniczony



Rys. 13 Schemat geometrii technik używanych do pomiarów transportu ładunku wzdłuż molekuł monowarstw SAM. a) Metoda z wykorzystaniem próbnika AFM/STM – w przypadku użycia techniki AFM wymagane jest osadzenie nanokryształów na końcu próbnika w celu zmniejszenia rozmiarów kontaktu; b) Metody polegające na naparowaniu elektrody na uformowaną monowarstwę SAM – częstym zabiegiem zabezpieczającym monowarstwę SAM podczas parowania jest nałożenie warstwy przewodzącego polimeru (np. PEDOT:PSS); c) Technika Hg-drop z wykorzystaniem ciekłej górnej elektrody zbudowanej z rtęci; d) Metoda break-junction polegająca na rozsuwaniu od siebie elektrod poprzez wyginanie podłoża, na którym są osadzone, w celu złapania pojedynczej molekuly pomiędzy elektrodami i rozciągnięcia jej. W trakcie procesu do elektrod przyłożone jest napięcie, co pozwala na pomiar transportu ładunku w trakcie rozciągania molekuly.

wymiarami molekuł oraz zakresem elastyczności ich wewnętrznych wiązań chemicznych oraz wiązań z elektrodami) prąd płynący w układzie się nie zmienia umożliwiając, w tym dynamicznym

procesie, pomiar przewodnictwa pojedynczych molekuł. Ze względu na naturę metody w trakcie jednego cyklu pomiarowego możliwe jest otrzymanie jedynie jednego przebiegu prądowo-napięciowego, co sprawia że uzyskanie odpowiednio dużej próby obserwacji jest czaso- i pracochłonne. Kolejnym ograniczeniem tej metody jest to, że nie jest możliwe zdefiniowanie geometrii interfejsu molekula-elektroda, tak jak i dokładnej orientacji molekuly w złączu, co powoduje znaczny rozrzut otrzymywanych wartości oraz brak informacji na temat korelacji pomiędzy geometrią układu a uzyskaną wartością przewodnictwa. Nie bez znaczenia na mierzone wartości może mieć również obecność na elektrodach dodatkowych molekuł i zanieczyszczeń pochodzących z roztworu. Zakres typów molekuł jakie mogą być analizowane tą metodą jest również ograniczony poprzez wymóg posiadania grup wiążących z elektrodą metaliczną na obu ich końcach.

Popularną alternatywą w pomiarach transportu ładunku jest złącze z ciekłą elektrodą rtęciową „Hg-drop”. Podstawową różnicą pomiędzy metodami „break-junction”, a „Hg-drop” jest to, że w przypadku metody „Hg-drop” badanym obiektem nie jest pojedyncza molekula, tylko monowarstwa molekuł typu SAM uformowana na metalicznym podłożu, co sprawia że większość molekuł przyjmuje dobrze zdefiniowaną i możliwą do określenia konformację oraz geometrię wiązania z podłożem. Minusem wykorzystania monowarstw SAM jest to, że każda molekula w monowarstwie doświadcza oddziaływań typu van der Waalsa ze strony sąsiadujących molekuł. Dotychczasowe eksperymenty wskazują jednak, że tunelowanie pomiędzy elektrodami z których jedna jest podłączona do podłoża (na którym formowana jest monowarstwa SAM) a druga do wierzchniej powierzchni monowarstwy SAM odbywa się głównie wzdłuż wiązań chemicznych w obrębie danej molekuly (tzw. through bond tunneling) a nie pomiędzy niezwiązanymi chemicznie molekułami (tzw. through space tunneling), co znaczy że obecność sąsiednich molekuł nie ma dużego i bezpośredniego wpływu na mierzone wartości i można przyjąć że mierzony w tym układzie prąd tunelowy jest prostą sumą prądów tunelowych płynących przez indywidualne molekuly.¹³⁵ Sam pomiar metodą „Hg-drop” polega na wytworzeniu elektrody o kulistym kształcie poprzez wytłoczenie rtęci z igły strzykawki, a następnie delikatne doprowadzenie do kontaktu pomiędzy powierzchnią elektrody, a powierzchnią próbki. Następnie pomiędzy próbką, a ciekłą

elektrodą przykłada się trójkątny sygnał napięciowy i mierzy się prąd w funkcji przyłożonego napięcia. Niestety, stosunkowo powszechnym problemem w trakcie pomiaru są zwarcia złącza, spowodowane najprawdopodobniej tworzeniem się filamentów Hg pomiędzy elektrodami,¹³⁶ które efektywnie zmniejszają wielkość zbieranej próby pomiarów. Potencjalnym rozwiązaniem tego problemu jest pokrycie samej elektrody rtęciowej monowarstwą SAM,^{133,134} co zwiększa powtarzalność metody, aczkolwiek zmiana interfejsu molekula-górna elektroda z SAM//Hg na SAM//SAM-Hg (gdzie // symbolizuje kontakt pomiędzy próbką a elektrodą) zmienia naturę oddziaływania, dodaje warstwę izolacyjną (co w pomiarach prądu tunelowego znacząco zmniejsza mierzone wartości) oraz zwiększa nieokreśloność orientacji molekuł zaangażowanych w złącze. W rezultacie pomiary własności transportu ładunku z użyciem pasywowanej elektrody monowarstwą SAM wykazują niepokojący rozrzut w mierzonych wartościach parametrów.^{126,127,130,137} Dodatkowym ograniczeniem tej metody jest to, że elektroda Hg potrzebuje być stabilizowana w łaźni rozpuszczalnikowej (typ rozpuszczalnika musi być dopasowany do rodzaju badanych molekuł), co może mieć znaczący wpływ na wyniki pomiaru przez zanieczyszczenia lub samą obecność molekuł rozpuszczalnika w złączu.¹³⁸ Nie bez znaczenia jest również potencjalna toksyczność samego materiału elektrody dla ludzkiego zdrowia.

2.6.2 Metoda działania złącza eGaln

W odpowiedzi na diskutowane powyżej ograniczenia metod pomiaru transportu ładunku, w szczególności metody „Hg-drop”, w 2008 roku została zaprezentowana metoda wielkopowierzchniowego złącza molekularnego typu „eGaln”, która została opracowana w laboratorium prof. Whitesides’a z Harvard University.⁵³ Podobnie jak „Hg-drop”, metoda „eGaln” wymaga, aby molekuly próbek były uformowane w monowarstwy typu SAM. Zmienia się natomiast materiał górnej elektrody z Hg na eutektyczną mieszaninę 75% galu Ga i 25% indu In (w procentach masowych), która w temperaturze pokojowej przyjmuje ciekły stan skupienia (temperatura topnienia wynosi 15.5°C). Z punktu widzenia własności elektrycznych, stop eGaln jest przewodnikiem o pracy wyjścia równej 4.1 – 4.2 eV (co jest wartością zbliżoną do pracy wyjścia Hg -> 4.5 eV). Natomiast tlenek galu, powstający w naturalny sposób na powierzchni tego materiału, jest półprzewodnikiem typu n.⁵³ Niekoherentna struktura elektroniczna górnej elektrody może być zastanawiająca, aczkolwiek autorzy pracy *Reus et al.*¹³⁹ wykazali, że to monowarstwy SAM, a nie elektrody dominują proces transportu ładunku w złączach typu eGaln.

Pomimo swojego stanu skupienia, materiał eGaln nie płynie swobodnie w warunkach laboratoryjnych, ze względu na powierzchniową warstwę tlenku, które zapewniają wysoką energię swobodną powierzchni tego materiału.^{140–142} Warstwa pasywująca oraz ciekły stan skupienia nadaje materiałowi specyficzne własności reologiczne: materiał nadaje się do pompowania przez prześwit igły o średnicy około 120 μm , formowania zaawansowanych kształtów poprzez wyciąganie oraz „zamrażanie” które następuje po stosunkowo krótkim czasie w wyniku ekspozycji materiału na tlen atmosferyczny. Dzięki wymienionym własnościom materiału eGaln, możliwe jest formowanie stożkowych elektrod o zaokrąglonym wierzchołku, co z kolei pozwala na formowanie kontaktów z próbkami o kilkukrotnie mniejszej powierzchni niż w przypadku złącz „Hg-drop”.¹⁴³ Możliwość formowania jak najmniejszych złączy na powierzchni monowarstw SAM jest istotna, ponieważ wraz ze wzrostem powierzchni złącza rośnie udział kontaktu z granicami ziaren podłoża, defektami powierzchni oraz monowarstwy, co może doprowadzić do zwarć lub zniekształconych wyników. Oprócz definiowania kształtu elektrody, warstwa tlenku pełni jeszcze jedną kluczową rolę: powstrzymuje ona dyfuzję atomów metalu w

głęb monowarstwy SAM, ograniczając formowanie filamentów doprowadzających do zwarc. Efekt ten jest szczególnie widoczny, gdy porównywane są ilości cykli pomiarowych uzyskiwanych z jednego złącza z użyciem pasywowanej monowarstwą SAM elektrody Hg, gdzie około 50% złączy wytrzymuje jedynie 5 cykli napięciowych¹²⁶, oraz złącza typu „eGaln”, gdzie 80% złączy wytrzymuje około 30-35 cykli.¹⁸ Warto również podkreślić, że w przeciwieństwie do Hg, materiał eGaln jest nie toksyczny.

Jak każda z prezentowanych metod transportu ładunku, również metoda „eGaln” posiada pewne ograniczenia. Największym z nich jest brak możliwości dokładnego określenia ilości molekuł, które biorą udział w złączu w trakcie pojedynczego kontaktu elektrody z próbką. Problem powierzchni kontaktu zależy od trzech komponent: szorstkości powierzchni elektrody, szorstkości powierzchni próbki oraz stopienia pokrycia powierzchni próbki przez monowarstwę SAM.

Szorstkość powierzchni elektrody jest definiowana przez strukturę tlenku Ga_2O_3 o grubości około 0.7 nm,^{18,139} która jest złożona z losowo rozłożonych kryształów połączonych siecią filamentów oraz przestrzeni pomiędzy tymi strukturami. Przy założeniu, że w trakcie kontaktu elektrody z próbką, większość energii uderzenia jest pochłaniana przez odkształcenie metalicznej cieczy oraz przez naprężenie warstwy tlenku, pojedynczy kontakt można potraktować jako n monomolekularnych złączy tunelowych połączonych równolegle (gdzie n to liczba molekuł w złączu). W takim przypadku po przyłożeniu napięcia do złącza, zgodnie z prawami Kirchhoffa oraz biorąc pod uwagę fakt, że prąd tunelowy zmniejsza się eksponencjalnie wraz ze wzrostem odległości, znakomita większość ładunku popłynie przez molekuły, które są w kontakcie z cienką warstwą tlenku, a wpływ pozostałych struktur na wielkość mierzonego prądu można zaniedbać. Redukcja wariancji spowodowanej szorstkością powierzchni elektrody i również odpowiedniego ukształtowania stożka elektrody zależy głównie od sprawności i doświadczenia operatora, co zdaniem autora rozprawy jest największą barierą przed rozpowszechnieniem stosowania metody „eGaln”.

W przeciwieństwie do szorstkości powierzchni elektrody, szorstkość powierzchni próbki jest możliwa do zdefiniowania. Dostępny jest znaczny wybór technik tworzenia podłoży Au i Ag, które

oferują szeroką dystrybucję szorstkości otrzymywanych powierzchni: od praktycznie zerowej szorstkości (polerowane monokryształy), przez atomowo płaskie tarasy o niewielkiej powierzchni (naparowywane cienkie warstwy na kryształy miki), aż po techniki celowo zwiększające szorstkość (wytrawianie chemiczne). Niestety, stosowanie monokryształów jako podłoży dla monowarstw SAM, jest mało ekonomiczne i ze względu na to kompletnie niepraktyczne/niewykonalne zwłaszcza w przypadku technik wymagających analizy dużej liczby próbek czyli na przykład takich jak analiza przewodnictwa. W związku z powyższym, w laboratorium prof. Whitesides'a⁶¹ opracowano metodę wytwarzania powierzchni metalicznych „template-stripping” (opis metody znajduje się w rozdziale 2.1.1), dzięki której możliwy jest transfer szorstkości z powierzchni matrycy, którą może być na przykład polerowany wafel krzemowy, do powierzchni naparowywanej na nią warstwy metalicznej. Dodatkowym atutem tej metody jest fakt, że powierzchnia wytworzonych tarasów odpowiada całemu przekrojowi poprzecznemu ziaren naparowywanego materiału i sięga 100 nm^2 dla Au oraz $0.5\mu\text{m}^2$ dla Ag.

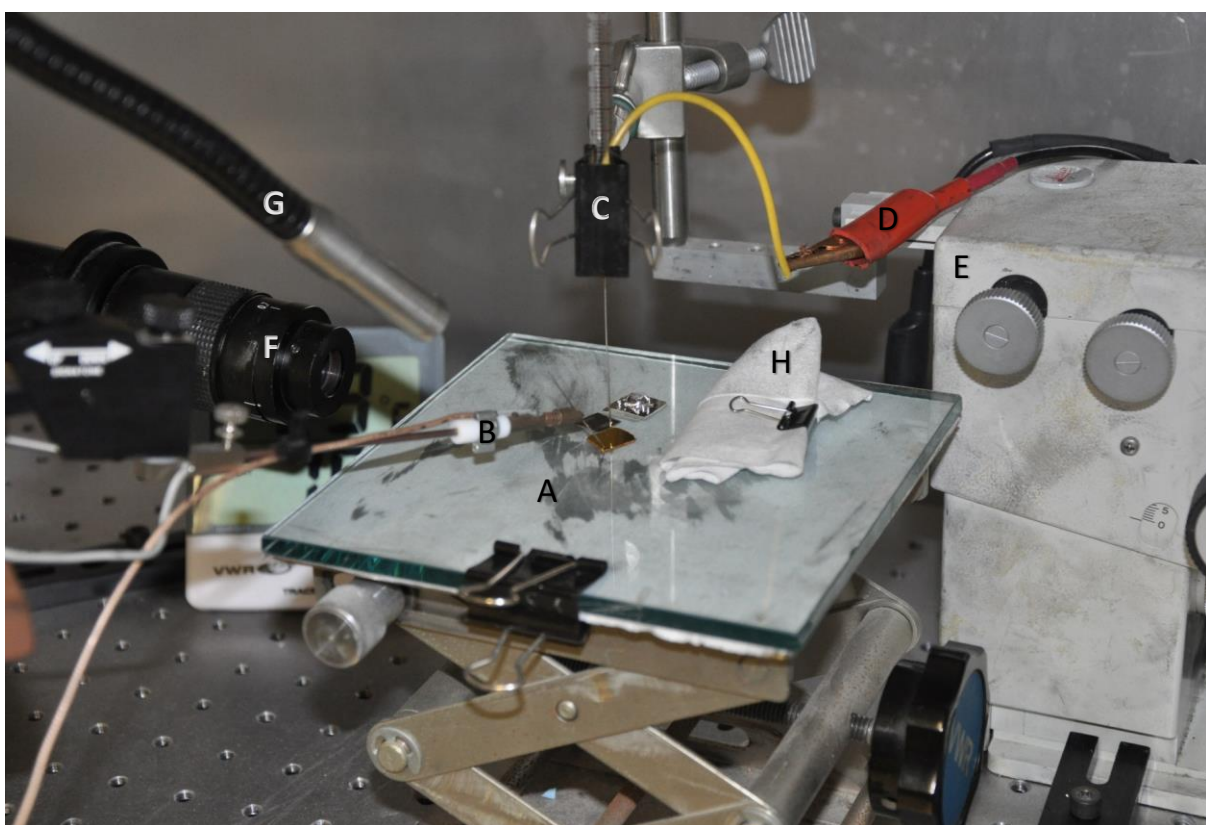
Ostatnim z elementów składającym się na powierzchnię kontaktu w pomiarze metodą „eGaln” jest stopień pokrycia powierzchni podłoża monowarstwą SAM badanych molekuł, na który składa się szereg charakterystyk monowarstwy: (1) wielkości domen, (2) gęstości defektów podłoża i monowarstwy, (3) gęstości powierzchniowej molekuł w obrębie krystalicznych domen. Odpowiedni dobór procesu fabrykacji pozwala na manipulacje powyższymi parametrami wytworzonych monowarstw.

Choć problem powierzchni kontaktu jest kompleksowy i wielowymiarowy, to w literaturze można znaleźć estymacje stosunku powierzchni kontaktu elektrycznego (A_{elek}) do powierzchni kontaktu geometrycznego¹⁴³ (obserwowanego optycznie, A_{geo}), która wynosi $A_{elek}/A_{geo} \approx 10^{-4}$ i jest zgodna z estymacjami kontaktu fizycznego z badań nad adhezją i tarcie między powierzchniami.^{144–146} Warto zaznaczyć, że rozważania nad powierzchnią kontaktu elektrycznego są istotne w przypadku porównywania wyników pomiędzy różnymi metodami pomiarów transportu ładunku, natomiast nie wpływają na badania porównawcze pomiędzy

monowarstwami SAM, analizowanymi w tym samym typie złącza i przy zadanej procedurze formowania kontaktu.

2.6.3 Budowa złącza eGaln

Jednym z niewątpliwie istotnych zalet techniki złącza molekularnego typu „eGaln” jest niska złożoność konstrukcji układu pomiarowego. W wyniku ścisłej współpracy pomiędzy grupą prof. Cyganika, którego autor rozprawy jest częścią, a grupą prof. Whitesides’a uzyskano dostęp do znajdującego się tam układu „eGaln”, którego zdjęcie zamieszczone jest na Rys. 14. Całość urządzenia jest osadzona na pasywnym stole antywibracyjnym. Pomiar rozpoczyna się od umieszczenie próbki na stoliku układu (Rys. 14A), który dzięki warstwie szkła zapewnia izolację elektryczną pomiędzy próbką a otoczeniem. Próbka przytrzymywana jest w miejscu dzięki igle na wysięgniku (Rys. 14B), która jednocześnie spełnia rolę jednego z kontaktów elektrycznych złącza. Nad próbką zawieszona jest strzykawka (Rys. 14C) w której znajduje się materiał eGaln, która jest



Rys. 14 Zdjęcie układu pomiarowego „eGaln”, znajdującego się w laboratorium prof. Whitesides’a na Harvard University. Dokładny opis poszczególnych komponent (oznaczonych literami A-G) znajduje się w tekście.

używana do formowania elektrody. Strzykawka posiada metaliczną igłę, która znajduje się w ciągłym kontakcie z materiałem elektrody ciekłometalicznej, więc poprzez podpięcie do igły (Rys. 14D) możliwe jest zapewnienie drugiego wymaganego kontaktu elektrycznego. Aby umożliwić formację stożka elektrody oraz jego przemieszczanie względem próbki, strzykawka ze stopem eGaln została zamontowana na uchwycie podłączonym do manipulatora (Rys. 14E), który zapewnia ruch w kierunkach x, y, i z.

Ze względu na wymiary złącza, cały proces pomiaru możliwy jest do obserwacji jedynie w powiększeniu, co zapewnia kamera cyfrowa wraz z powiększającym obiektywem (Rys. 14F). Kamera również została umieszczona na manipulatorze (co znajduje się poza zamieszczonym zdjęciem). Aby zapewnić odpowiednią ilość światła, do układu doprowadzony został światłowód (Rys. 14G) od lampy oraz w celu zapewnienia odpowiedniego kontrastu zbieranego obrazu, za próbką ustawiono kawałek białej ściereczki laboratoryjnej (Rys. 14H), która pełni rolę tła dla obrazu złącza. Kontakty złącza są podłączone do wysokiej jakości amperomierza, który posiada zdolność mierzenia prądów w zakresach od 2 nA do 20 mA z dokładnością do 1 fA w najniższym zakresie. Wyniki pomiarów oraz obraz zbierany z kamery jest wysyłany do komputera wyposażonego w autorskie oprogramowanie do analizy i archiwizacji danych.

Głównym czynnikiem odpowiedzialnym za zwarcia obserwowane w trakcie pomiaru jest kontakt pomiędzy warstwą SAM, a elektrodą eGaln i aby zminimalizować to ryzyko należy umiejętnie uformować elektrodę w odpowiedni kształt – stożek o zaokrąglonym wierzchołku. Sam proces formowania ostrza jest wieloetapowy i manualny (na tyle na ile wiadomo autorowi rozprawy, jeszcze nikomu nie udało się zmotoryzować tego procesu), dlatego wymaga stosunkowo dużej ostrożności ze strony operatora. Pierwszym etapem jest napompowanie „bańki” materiału eGaln o pojemności około $1\mu\text{L}$ przy pomocy tłoka strzykawki, a następnie osadzenie jej na powierzchni próbki pomocniczej (próbce Au^{TS} bez monowarstw SAM) lub właściwej. Preferowana jest metoda osadzania na próbce właściwej, gdyż wymiana próbek w ograniczonej przestrzeni stolika na próbki niesie za sobą znaczące ryzyko potrącenia igły strzykawki lub upuszczenia i zabrudzenia próbki właściwej, a także wydłuża czas pomiaru, co może być istotne podczas badań próbek wrażliwych na utlenianie. Samo osadzanie można uznać na

udane, gdy podczas odsuwania się od powierzchni obserwuje się wyraźną adhezję „bańki” do powierzchni oraz początki rozciągania materiału eGaln. Rozciąganie należy kontynuować, aż do momentu wystąpienia zauważalnego przewężenia. Następnie wykonuje się powolne ruchy góradół (2 kroki do góry, 1 w dół), co sprawia że końcówka elektrody przyjmuje kształt o mniejszej krzywiznie. Pominięcie powyższego etapu zwiększa ryzyko wystąpienia „igiełek” – długich i cienkich filamentów powstałych na skutek wycofania się materiału z przewężenia. Hipotezą roboczą oferującą możliwe wyjaśnienie jest to, że owe filamenty zbudowane są głównie z tlenku galu, ponieważ wykazują się stosunkowo dużą kruchością przy przyłożeniu zewnętrznej siły.

Bazując na obserwacjach autora pracy podczas ponad 700 godzin czynnych pomiarów złączem typu „eGaln”, można stwierdzić, że wszelkie odkształcenia tipu lub wystąpienie nieregularnych struktur na powierzchni końcówki ostrza znacząco rośnie ryzyko wystąpienia zwarcia podczas kontaktu z próbką monowarstwy SAM. W przypadku wystąpienia tego problemu dostępne są dwa rozwiązania: rozpocząć cały proces od początku lub wycofać się igłą strzykawki z powrotem do pozostawionej na powierzchni „bańki” materiału i powtórzenia jedynie procedury wyciągania. Zastosowanie każdej z tych metod daje podobne wyniki, co można wytłumaczyć faktem, że z punktu widzenia pomiaru przewodnictwa jedynym istotnym obszarem powierzchni elektrody jest ta część, która będzie w kontakcie z próbką, a która jest tworzona na nowo w obu przypadkach.

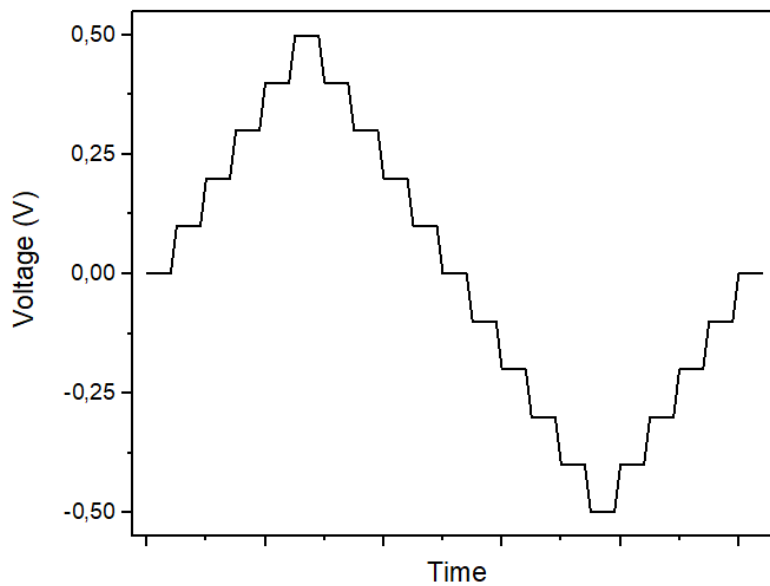
Po uformowaniu ostrza/stożka można przystąpić do wytworzenia złącza, co robi się przez doprowadzenie do kontaktu pomiędzy elektrodą a powierzchnią próbki. Operację zbliżania części układu do siebie należy wykonywać z wielką ostrożnością, gdyż wszelkie drgania układu mogą doprowadzić do przełamania się warstwy tlenku i wylania się ciekłego metalu na monowarstwę SAM. W znakomitej większości przypadków prowadzi to do zaobserwowania zwarcia przy przyłożeniu napięcia na złącze. Cały proces formowania tipu elektrody oraz tworzenia złącza można obejrzeć na filmie zamieszczonym przez autora rozprawy na serwisie YouTube (<https://www.youtube.com/watch?v=9uyWUqhuxqs>).¹⁴⁷

2.6.4 Metodologia pomiaru oraz analizy danych

Pomiar transportu ładunku wzdłuż molekuł organicznych z pomocą techniki złącza „eGaln” realizowana jest zgodnie z regułą „1/1/20” (jeden tip, jedno złącze, 20 cykli), która mówi że uformowaną elektrodę wykorzystuje się do wytworzenie tylko jednego kontaktu, podczas którego mierzy się co najmniej 20 cykli charakterystyki prądowo-napięciowej (IV). Powyższa reguła ma na celu zapewnienie optymalnych warunków pomiaru, tak aby wyniki można było uznać za wiarygodne, w szczególności ma zapobiec wypaczeniu wyników przez zbieranie przez powierzchnię elektrody zanieczyszczeń z powierzchni próbki przy wielokrotnym używaniu tego samego ostrza oraz przez pomiar niestabilnych złączy przy zbieraniu pojedynczych charakterystyk prądowo napięciowych $I(U)$ złącza. Samo zbieranie charakterystyk $I(U)$ polega na przyłożeniu odpowiednio zaprojektowanego sygnału napięciowego na złącze i równoczesnym wykonaniu pomiaru prądu tunelowego płynącego przez złącze. Kształt sygnału napięciowego został dostosowany do realiów technicznych systemu i składa się z powtarzających się etapów: (1) narastania/zmniejszania napięcia do zadanej wartości, (2) okresu stabilizacji napięcia oraz (3) zbierania punktów pomiarowych. Z kombinacji dobrych praktyk pomiarów elektrycznych oraz metody prób i błędów wyznaczono wartości parametrów kształtu sygnału napięciowego:

- Zakres mierzonego napięcia w pojedynczym cyklu: $0V \rightarrow 0.5V \rightarrow -0.5V \rightarrow 0V$
- Interwał zbierania punktu pomiarowego: $0.1V$
- Prędkość narastania/zmniejszania napięcia: $1 V/s$
- Czas stabilizacji napięcia: $300 ms$
- Czas zbierania danych wartości prądu w punkcie pomiarowym: $100 ms$

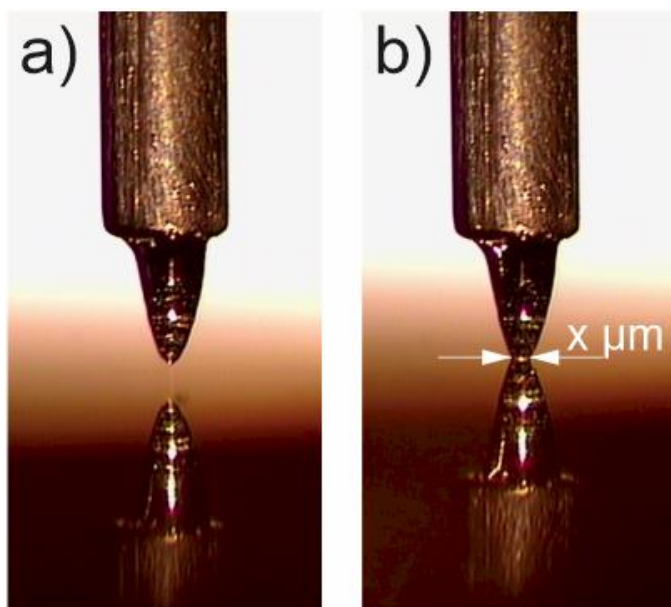
Wykres cyklu sygnału napięciowego w funkcji czasu został zamieszczony na Rys. 15.



Rys. 15 Wykres zmian napięcia przyłożonego do złącza eGaIn w trakcie pomiaru w czasie. Wykres prezentuje najczęściej używany wariant pomiaru $0V \rightarrow 0.5V \rightarrow -0.5V \rightarrow 0V$.

Pomiar prądu tunelowego złącza przeprowadza się wielokrotnie na różnych obszarach próbki, ponieważ należy wziąć pod uwagę nierównomierną dystrybucję topologii powierzchni próbki oraz warstwy przy analizie wyników. Ogólnie przyjętą regułą poprawnie przeprowadzonego pomiaru „eGaIn”¹⁴⁸ jest zebranie co najmniej 400 charakterystyk $I(U)$, z wykorzystaniem co najmniej 20 złączy, oraz z wykorzystaniem 2-4 próbek badanej monowarstwy SAM.

Ze względu na manualny proces tworzenia ostrzy elektrody, a co za tym idzie i nieprogramowalny proces tworzenia samego złącza, powierzchnia kontaktu pomiędzy elektrodą a próbką może się różnić pomiędzy złączami. Dlatego, aby móc porównywać wyniki pomiarów pomiędzy sobą, mierzone wartości prądu należy znormalizować przez podzielenie ich przez pole powierzchni danego złącza. Niestety, bezpośrednie oznaczenie pola powierzchni złącza jest stosunkowo wymagającym zagadnieniem, dlatego przy pomiarach techniką „eGaIn” ograniczono się do szacowania tej wartości. W tym celu mierzy się szerokość przewężenia, jakie powstaje

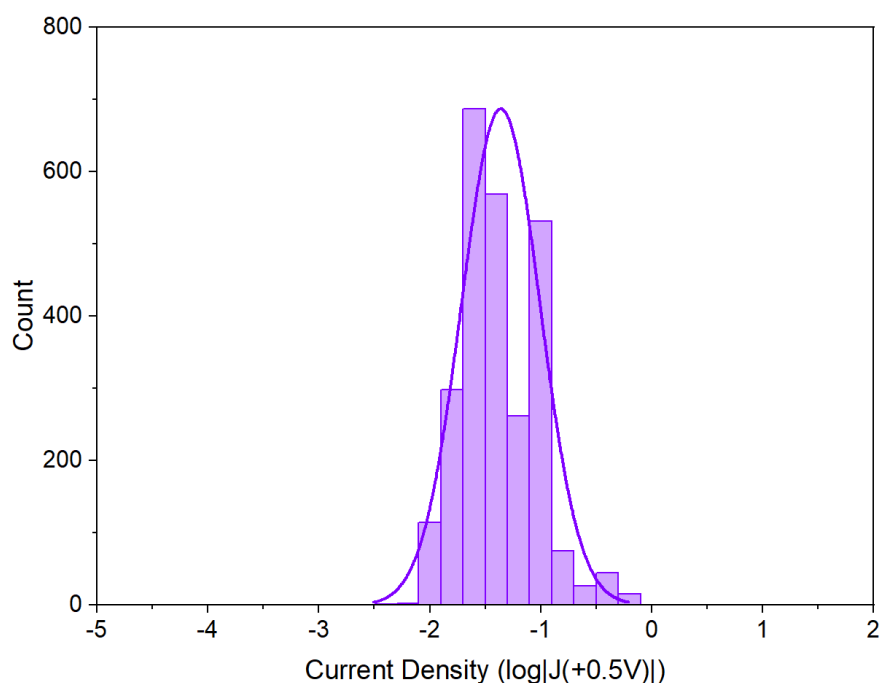


Rys. 16 Procedura tworzenia złącza monowarstwy SAM i elektrody eGaln. Widok przed kontaktem (a) i po kontakcie (b) elektrody z powierzchnią próbki. Średnica złącza jest wyznaczana jako szerokość przewężenia stworzonego przez elektrodę i jej odbicie w lustrze próbki po kontakcie z powierzchnią (b).

między ostrzem elektrody a jego obiciem w próbce, w momencie kontaktu (Rys. 16). Następnie zakłada się, że przekrój poprzeczny złącza na styku próbki i elektrody ma kolisty kształt i przyrównuje się pole powierzchni złącza z polem powierzchni koła o średnicy równej zmierzonej wartości szerokości przewężenia. Z doświadczenia autora pracy wynika, iż najbardziej stabilnymi złączami są te o powierzchni pomiędzy $10 - 40 \mu m^2$.

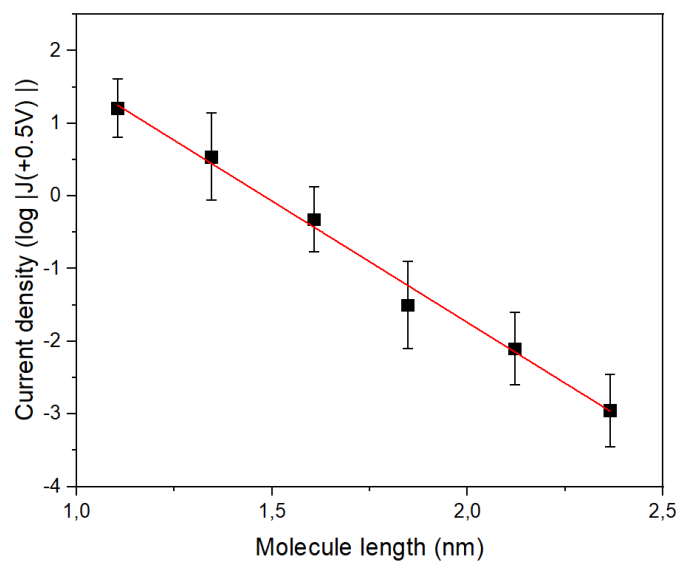
Podzielenie wyników pomiaru prądu przez pole powierzchni kontaktu daje oszacowanie wartości gęstości prądu jaki płynie przez złącze, jednakże

niezależnie od formy w jakiej jest wyrażony wynik pomiaru, jego zależność od napięcia oraz długości molekuly jest opisana równaniem Simmons'a (1). W związku z nieliniową zależnością gęstością prądu od przyłożonego napięcia, wartości gęstości prądu podaje się dla specyficznej wartości napięcia (która w przypadku monowarstw molekuł badanych w niniejszej pracy wynosi $0.5 V$). Wartości te wyznaczone dla każdej charakterystyki są zbierane w postaci histogramu. Jako, że główne źródło wariacji wyników, czyli d długość molekuly, znajduje się w równaniu Simmons'a jako czynnik eksponencjalny, to histogram mierzonej gęstości prądu przybiera kształt funkcji rozkładu log-normalnego. Przykładowy histogram wyników pomiarów techniką „eGaln” zaprezentowano na Rys. 17.



Rys. 17 Przykładowy wykres histogramu wartości gęstości zmierzonego prądu przy napięciu 0.5V wraz z dopasowanym wykresem funkcji rozkładu lognormalnego. Skala osi OX jest skalą logarytmiczną. Każdy punkt wchodzący w zliczenia histogramu odpowiada pojedynczemu cyklowi prądowo-napięciowemu. Do wytworzenia powyższego wykresu wykorzystano próbki monowarstwy SAM molekuł HDT na Au(111).

Kolejnym krokiem analizy wyników jest dopasowanie wykresu funkcji rozkładu lognormalnego, gdy dane reprezentowane są w skali liniowej, lub funkcji rozkładu normalnego, gdy dane są reprezentowane w skali logarytmicznej. Pozwala to na wyznaczenie parametrów rozkładu: pozycji środka (μ) oraz odchylenia standardowego (σ) rozkładu. Następnie powyższą operację powtarza się dla wszystkich monowarstw molekuł biorących udział w eksperymencie, co pozwala na wykreślenie wykresu średniej $\log |J(0.5V)|$ w funkcji długości molekuly (Rys. 18). Dopasowanie funkcji liniowej metodą regresji do wartości $\log |J(0.5V)|$ pozwala na określenie parametrów równania Simmons'a dla badanej rodziny homologicznych monowarstw molekuł, gdzie współczynnik kierunkowy funkcji liniowej interpretuje się jako $\beta/2.303$ (obecność liczby 2.303 wynika ze zmiany podstawy logarytmu: $1/\log e \approx 2.303$), natomiast wyraz wolny jako $\log |J_0(0.5V)|$.



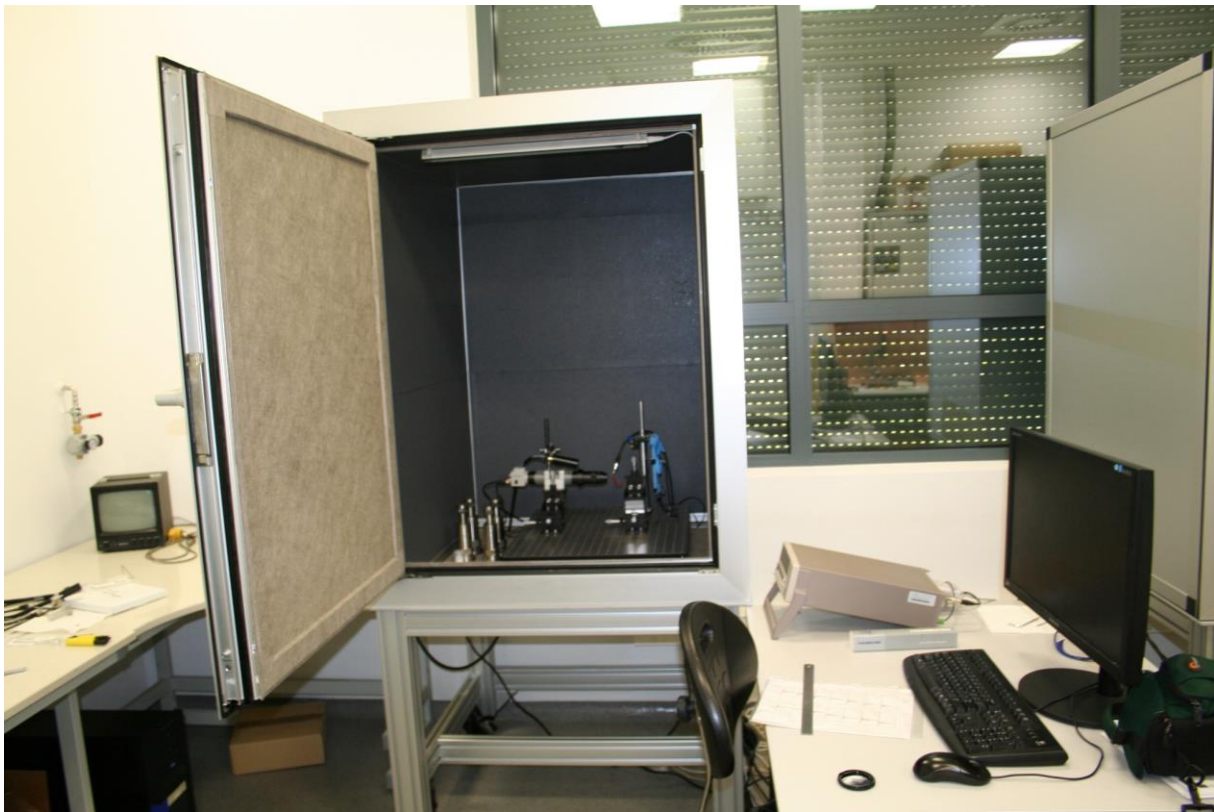
Rys. 18 Przykładowy wykres zależności średniej gęstości prądu $\log |J(0.5V)|$ w funkcji długości molekuł monowarstwy SAM. Błędy pomiarowe zostały wyznaczone przez oszacowanie odchyleniu standardowemu rozkładów pomiarów dla danej monowarstwy SAM. Czerwona linia na wykresie opisuje dopasowaną do danych linię trendu, której współczynnik kierunkowy α odpowiada szukanemu współczynnikowi β z równania Simmons'a. Do stworzenia powyższego wykresu wykorzystano monowarstwy SAM molekuł z szeregu homologicznego alkanotiolei.

Wyznaczone wartości J_0 oraz β pozwalają na porównywanie własności transportu ładunku przez różne rodzaje molekuł organicznych uporządkowanych w monowarstwach SAM.

2.6.5 Projektowanie i konstrukcja systemu eGaln w Krakowie

W trakcie prac nad niniejszą rozprawą, otrzymano pełną listę komponent wraz z planami konstrukcyjnymi systemu „eGaln”, jaki znajduje się na Harvard University, z zamysłem budowy podobnego urządzenia w laboratorium na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego. Ze względów ekonomicznych oraz szeregu możliwych do wprowadzenia usprawnień systemu, zdecydowano się na modyfikację urządzenia.

Pierwszym z aspektów, jaki zdecydowano zaadresować to obserwowalna obecność szumów mechanicznych w układzie, ponieważ nawet najłabsze obserwowane wibracje posiadają amplitudę (μm) o kilka rzędów wielkości większą niż badany układ monowarstw SAM (nm). Zdecydowano się na wymianę stolika antywibracyjnego z poduszką powietrzną, na aktywny układ dumpingowy (model TS-140 firmy The Table Stable). Całość układu „eGaln” umieszczono w



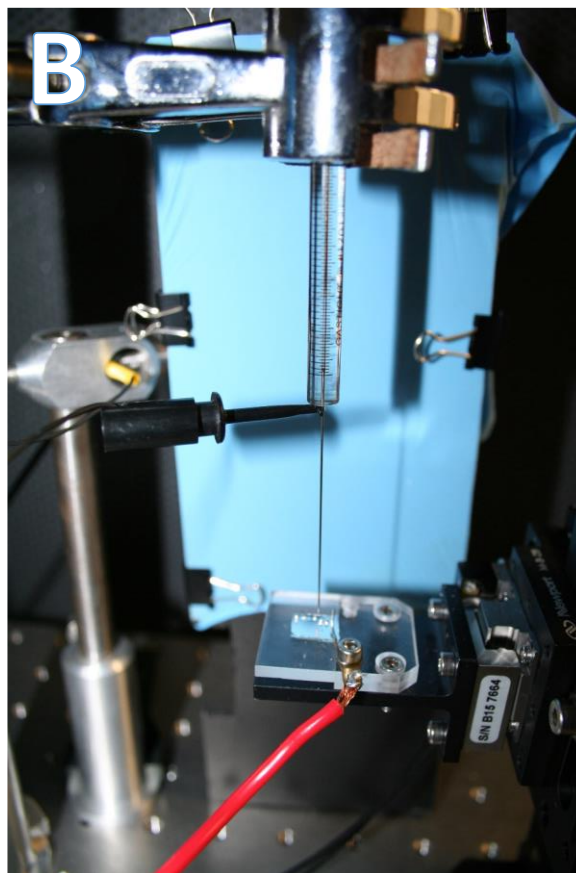
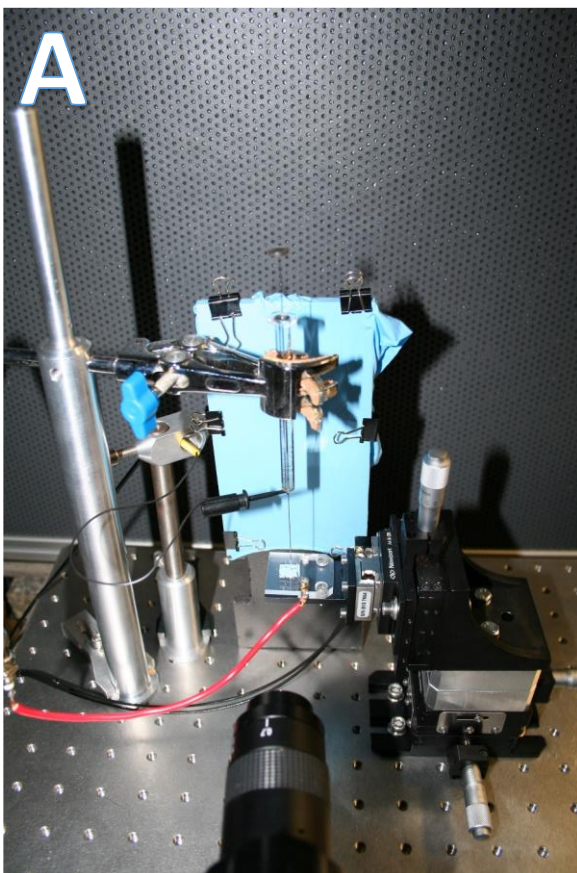
Rys. 19 Zdjęcie układu „eGaln” zbudowanego w Krakowie.

aluminiowej szafie pokrytej od środka materiałem wytłumiającym, która została zaprojektowana do umożliwienia ultra-dokładnych pomiarów obrazowania technikami STM oraz AFM. Kombinacja zastosowanego aktywnego stołu anty-wibracyjnego oraz wspomnianej szafy pełniącej także funkcje klatki Faraday'a, ma za zadanie odizolować układ od wibracji z zewnątrz/otoczenia układu oraz zewnętrznych sygnałów elektromagnetycznych. Na Rys. 19 umieszczono zdjęcie całego układu.

Kolejnym źródłem wibracji obecnych w trakcie pomiaru w układzie „eGaln” jest operator, który manipuluje zarówno układem osi optycznej kamery, jak i układem relatywnego ruchu pomiędzy igłą z materiałem eGaln a badaną próbką. Ten aspekt jest szczególnie istotny podczas tworzenia kontaktów. W celu minimalizacji tego problemu odseparowano funkcję formowania „tipu” elektrody oraz funkcję zbliżania próbki i elektrody na dwa niezależne układy manipulatorów. Układ do formowania „tipów” został zbudowany z trzech liniowych manipulatorów jedno-osiowych (ThorLabs MT1 z aktuatorem 148-811ST, zmontowane jako zestaw MT3) oferujące ruch w osiach x, y, z, działający w oparciu o śruby mikrometryczne, natomiast zbliżanie w osi z jest realizowane przez piezoelektryczny silnik liniowy (Newport AG-LS25) wraz z kontrolerem (Newport AG-UC2).

Do stolika przykręcono prostownik, który jest traktowany jako podparcie uchwytu na próbkę. Sam uchwyt na próbkę musi spełniać szereg istotnych wymagań: (1) izolować elektrycznie obszar pomiaru od reszty układu, (2) umożliwiać obrazowanie powierzchni próbki i końcówki igły (gdzie znajduje się formowane ostrze elektrody), (3) umożliwiać doprowadzenie kontaktu elektrycznego na próbkę oraz (4) wykazywać niską masę, ze względu na to, że dozwolone obciążenie silnika piezoelektrycznego wzdłuż osi ruchu wynosi jedynie 3 N. Ze względu na stosunkowo specyficzne wymagania, zlecono zaprojektowanie i wykonanie kształtki z plexi, za co autor pracy serdecznie dziękuje inż. Andrzejowi Biesiadzie, inż. Michałowi Jabłońskiemu oraz reszcie zespołu w warsztacie Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej z Uniwersytetu Jagiellońskiego. W przeciwności do układu na Harvard University, zdecydowano się na osadzenie stolika na próbki na manipulatorze oraz unieruchomienie wysięgnika na strzykawkę, ponieważ zaobserwowano tendencję igły strzykawki do wpadania w rezonans w trakcie ruchu silnika

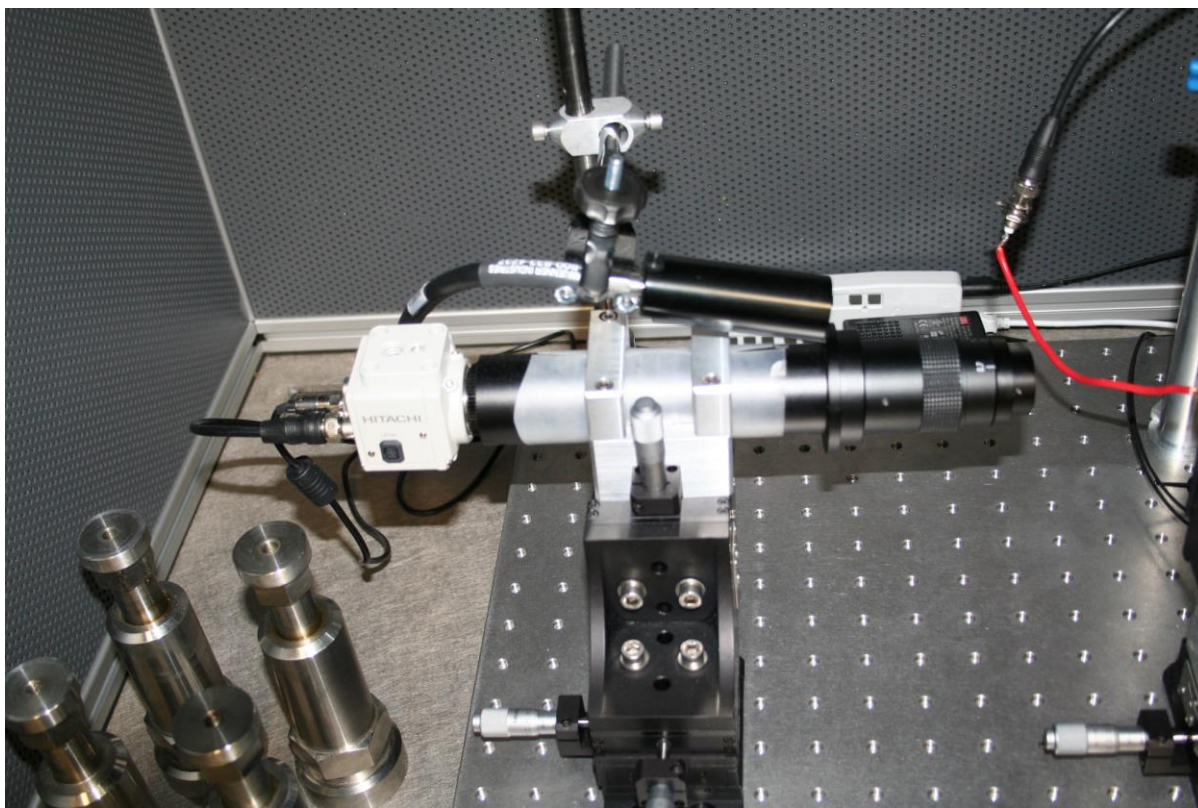
liniowego. Konsekwencją tej decyzji jest brak możliwości zastosowania wyciągnika z metalową igłą w celu zapewnienia kontaktu elektrycznego na próbce, co rozwiązano przez przykręcenie do uchwytu próbki odpowiednio zakrzywionego drutu Pt/Ir, który dodatkowo przytrzymuje próbkę w miejscu. Pomiedzy powierzchnię uchwytu a drut wsunięto miedzianą nakładkę, do której przylutowano izolowany kabel odprowadzający mierzony prąd do amperomierza. Tutaj należy podkreślić, że otwór na śrubę nie został wybrany na prześwit, tak aby uniemożliwić kontakt pomiędzy śrubą a prostownikiem i tym samym z resztą układu. Całość układu zapewniającego kontakt elektryczny z próbką został tak usytuowany, aby w jak najmniejszym stopniu ograniczał zakres ruchu osi optycznej kamery. Poniżej zostały umieszczone zdjęcia systemu „eGaln” z przybliżeniem na różne elementy tego układu pomiarowego (Rys. 20B).



Rys. 20 Zdjęcia systemu „eGaln” zbudowanego w Krakowie z przybliżeniem na układ manipulatorów holdera próbki i łapę na strzykawkę (A) oraz z przybliżeniem na holder oraz igłę strzykawki (B).

Układ kamery (Hitachi KP-D20A 1/3" CCD Color Analog Camera) wraz z soczewką powiększającą (Edmund Optics VZM 450 Zoom Imaging Lens) zamontowano na manipulatorze ThorLabs MT3 (ten sam, który użyto do manipulacji stolikiem na próbki), z pomocą dedykowanego uchwytu przykręconego do prostownika. Uchwyt ma na celu zabezpieczenie pozycji soczewki oraz ustalenie odpowiedniego nachylenia (na poziomie 2°), co pozwala na uzyskanie perspektywy podczas obserwowania ostrza elektrody i jego odbicia w trakcie kontaktu. Choć opisany zabieg wprowadza zaburzenia pomiaru związane z efektem paralaksy, to bez niego wyznaczenie szerokości przekroju poprzecznego kontaktu nie byłoby możliwe. Kolejnym elementem układu optycznego jest źródło światła (Fiber-Lite DC950H) wraz z światłowodem. W pierwszej iteracji, źródło światła umieszczono wewnątrz szafy z systemem, ze względu na stosunkowo krótki światłowód dołączany do fabrycznie nowego urządzenia. Niestety, okazało się to błędnym rozwiązaniem z dwóch powodów: (1) lampa halogenowa będąca źródłem światła nagrzewa się znacząco, i podnosi temperaturę powietrza wewnątrz szafy o 10 – 15°C, co wpływa zauważalnie na własności reologiczne materiału eGaIn, oraz (2) układ chłodzący lampy składa się z wiatraka, który w trakcie działania wytwarza znaczące wibracje mechaniczne. W związku z powyższym źródło światła umieszczono na zewnątrz szafy, wymieniono światłowód na dłuższy i doprowadzono go do wewnątrz szafy, a końcówkę światłowodu zamontowano na dedykowanym wysięgniku z łapą laboratoryjną. Zdjęcie układu kamery z soczewką oraz końcówki światłowodu zamieszczono na Rys. 21. Ostatnią modyfikacją układu optycznego było zastąpienie białej ściereczki laboratoryjnej, niebieską rękawiczką nitrylową naciągniętą na kawałek sztywnej pianki w roli ekranu. W trakcie pomiarów zaobserwowano, że układ zbudowany z rękawiczki daje lepszy kontrast w wyznaczaniu krawędzi ostrza elektrody.

Z przyczyn ekonomicznych zdecydowano się na użycie tańszego modelu amperomierza Keithley 6482, a nie modelu Keithley 6221, który znalazł swoje zastosowanie w systemach „eGaN” na Uniwersytecie Harvard’a. Główną różnicą pomiędzy modelami jest granica zakresu w kierunku niskich prądów jaki może zostać zmierzony, który w przypadku modelu Keithley 6482 wynosi 2 nA , natomiast model Keithley 6221 może zejść do 100 fA . Konsekwencją tego, w kontekście badań nad transportem ładunku przez pojedyncze molekuly organiczne, jest ograniczenie długości molekuł jakie są możliwe do zbadania. Kiedy weźmie się pod uwagę molekuly budujące monowarstwy SAM, które wykazują największe własności izolujące, czyli np. alkanotiole z alkilowym łańcuchem molekularnym, to model Keithley 6221 byłby w stanie potencjalnie zmierzyć charakterystykę prądowo-napięciową dla molekuł w szeregu homologicznym do $S(CH_2)_{17}CH_3$ ($n=17$, gdzie n to liczba grup CH_2 w łańcuchu molekularnym), natomiast model



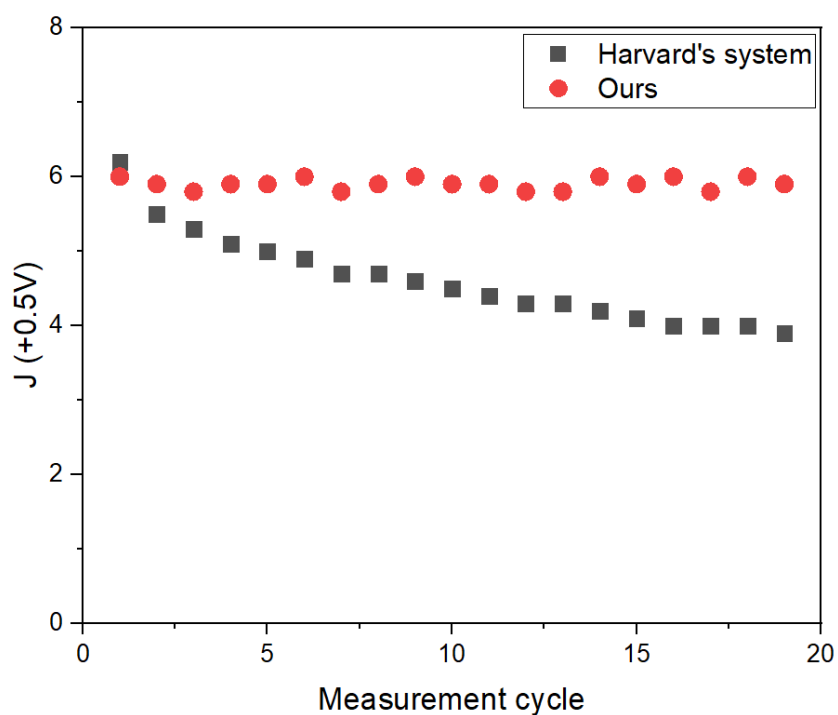
Rys. 21 Zdjęcie przybliżenia na kamerę z soczewką oraz końcówkę światłowodu zapewniającego odpowiednie oświetlenie układu pomiarowego

Keithley 6482 – do $S(CH_2)_{15}CH_3$ ($n = 15$). Powyższe molekuly zidentyfikowano poprzez ekstrapolację wyznaczonego trendu spadku gęstości prądu w zależności od długości molekuly¹⁴⁹ oraz przeliczenie gęstości prądu z powrotem do wartości mierzonych prądów podczas pomiarów techniką „eGaln”. W eksperymentach w niniejszej pracy, oraz w większości prac z dziedziny, używano molekuł z $n \leq 13$.^{18,41,143,148,150,151} Dodatkowo, monowarstwy SAM molekuł o większej długości wykazują niższy stopień uporządkowania,²⁵ co sprawia, że takowe monowarstwy nie spełniają założeń dobrze zdefiniowanego układu i znacząco utrudniają interpretację wyników. W związku z powyższym przydatność dodatkowego zakresu dla niskich prądów ogranicza się jedynie do specyficznych eksperymentów monowarstw izolujących o stosunkowo długich molekułach, więc zastąpienie amperomierza tańszym modelem nie wpływa na jakość przeprowadzonych badań, ani tych planowanych w najbliższej przyszłości.

Zaistniała jednak realna konsekwencja wymiany modeli amperomierza – oprogramowanie przygotowane do obsługi systemu eGaln przez naukowców z Harvard University przestało być kompatybilne z urządzeniem posiadanym w laboratorium na Uniwersytecie Jagiellońskim. Dodatkowo, ze względu na odmienny profil laboratoriów, zaplanowany w grupie prof. Piotra Cyganika zestaw eksperymentów wymagał rozszerzenia możliwości systemu o dodatkowe schematy inżynierii sygnału napięciowego. W związku z powyższym zdecydowano się na stworzenie własnej wersji oprogramowania dedykowanego pod zbudowany system. Tego zadania podjęła się mgr Joanna Dudek w ramach swojej pracy magisterskiej pt. „Pomiar przewodnictwa monowarstw alkanotoli przy użyciu złącza typu eGaln” zrealizowanej w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego. Program został napisany w środowisku MATLAB.

Całość układu została umieszczona w laboratorium o podniesionej czystości, gdzie temperatura i wilgotność powietrza jest ściśle kontrolowana i utrzymywana na stałym poziomie. Powietrze w laboratorium jest filtrowane przez wysokiej jakości filtry HEPA, co sprawia, że zanieczyszczenie próbek pyłami znajduje się na stosunkowo niskim poziomie.

W wyniku zaproponowanych i zrealizowanych ulepszeń systemu „eGaN” zaobserwowano szereg efektów zmniejszających wariancję pomiarów. Najbardziej wyraźną obserwacją było zmniejszenie udziału złóż, jakie doświadczały zwarcia przed dwudziestym cyklem pomiarowym z $\sim 20\%$ (jakie autor pracy uzyskiwał przy pomiarach na systemie na Harvard University) do poniżej $< 5\%$. Dodatkowo, złącza formowane na zmodyfikowanym układzie „eGaN” były w stanie wytrzymać znacznie więcej cykli prądowo-napięciowych, ze średnią około 120 cykli (gdzie inne grupy badawcze raportowały około ~ 30).^{149,152–155} Przeprowadzono próby określenia maksymalnej ilości cykli dla wytwarzanych złóż i znaleziono, że około $\sim 10\%$ złączy wytrzymuje minimum 1500 cykli, wartość która sugeruje dużo większą przydatność monowarstw SAM w elektronice molekularnej, niż wcześniej sądzono. Jednakże wydaje się, że najbardziej istotną zmianą, z punktu widzenia wiarygodności pomiaru, jaką zaobserwowano był brak systematycznego osłabiania się prądu w miarę pomiaru kolejnych cykli prądowo-napięciowych w



Rys. 22 Wykres zmierzonej wartości $\log |J(+0.5V)|$ dla próbki molekuł DDT na Au w kolejnych cyklach pomiarowych w pojedynczym złączu. Czerwone punkty reprezentują wartości zmierzone na układzie zbudowanym w Krakowie, natomiast szare punkty reprezentują pomiary zebrane na układzie na Harvard University.

ramach jednego złącza. Efekt ten jest bardzo wyraźny, gdy porównamy wykres gęstości prądu dla napięcia $0.5V$ w funkcji numeru cyklu IV (wykres został zamieszczony na Rys. 22). Wynik ten sugeruje znacząco mniejszy destruktywny wpływ pomiaru systemem „eGaln” na monowarstw SAM po implementacji opisanych zmian.

3 Wyniki

3.1 Alkiny

3.1.1 Motywacja badań

Z punktu widzenia badań nad transportem ładunku poprzez molekuly organiczne, bardzo ciekawą alternatywą dla standardowych molekuł z tiolową grupą wiążącą są molekuly alkinów. Te nienasycone węglowodory posiadają przynajmniej jedno wiązanie potrójne pomiędzy atomami węgla, co sprawia że gęstość elektronowa w okolicy tych wielokrotnych wiązań jest znacząco wyższa w porównaniu do nasyconych alkilowych łańcuchów molekularnych, takich jakie występują na przykład w alkanotiolach. Fakt ten jest o tyle interesujący, że wiele prac w dziedzinie elektroniki molekularnej sugeruje, że to różnice w rozkładzie gęstości elektronowej są odpowiedzialne za różnice we własnościach transportu ładunku pomiędzy różnymi typami molekuł.¹⁵⁶ Dla autora niniejszej pracy szczególnie nurtującym zagadnieniem są różnice budowy strukturalnej oraz zmian gęstości elektronowej w okolicach atomu wiążącego monowarstw SAM, i w związku z czym naturalnym kandydatem do badań są terminalne alkiny, czyli takie gdzie wiązanie potrójne znajduje się pomiędzy pierwszym a drugim atomem węgla w łańcuchu molekularnym ($HC \equiv C - R$). Jeżeli udałoby się wypreparować monowarstwę SAM na bazie terminalnych alkinów, fakt położenia bogatej w elektrony grupy chemicznej w sąsiedztwie wiązania atomu czołowego z atomami podłoża mógłby zaburzyć strukturę energetyczną układu w porównaniu do układów SAM na bazie alkanotiole, co przypuszczalnie znalazło by odbicie w mierzonym prądzie tunelowym w złączach typu eGaN. Jednakże, aby móc wiarygodnie porównywać obie monowarstwy, należałoby najpierw opracować metodę preparatyki monowarstw na bazie alkinów, pozwalającą na powtarzalne otrzymywanie monowarstw, o podobnie wysokiej do alkanotiole jakości to jest: (i) wykazujących uporządkowanie krystaliczne, (ii) podobną gęstością defektów, oraz (iii) czystą chemicznie strukturę - brak istotnych śladów utlenienia monowarstwy w trakcie procesu jej formowania. Jedynie porównanie układów wysokiej jakości pozwoli na przypisanie różnic w pomiarach transportu ładunku do zmian struktury molekularnej monowarstw, bez obawy przed wpływem szeregu innych efektów

mogących mieć wpływ na wyniki tych pomiarów takich jak nieuporządkowana struktura lub istotny poziom utlenienia wiązania potrójnego lub grupy tiolowej w porównywanych ze sobą układach.^{157–162}

Przegląd literatury w zakresie wiarygodnej metody preparatyki monowarstw SAM na bazie alkinów nie napawa przesadnym optymizmem. Opublikowanych zostało kilka prac adresujących problem wytwarzania tych monowarstw SAM, niestety żadna z proponowanych metod nie spełnia narzuconych powyżej założeń. W publikacji *McDonagh et al.*¹⁶³ została zaprezentowana metoda analogiczna do tej używanej przy tworzeniu monowarstw alkanotiolei, z jedną różnicą – autorzy dodali do roztworu prekursorów zasady amonowej, która, według autorów niniejszej pracy, jest wręcz niezbędna w procesie chemisorpcji molekuł alkinów do powierzchni złota.¹⁶⁴ Otrzymana monowarstwa została scharakteryzowana z pomocą metody obrazowania STM, XPS oraz IRRAS. Według autorów, analizowane zdjęcia STM sugerują, że badane molekuly fenyloacetylenu ($HC \equiv C - C_6H_5$) są związane chemicznie z powierzchnią Au(111), jednak wykazują jedynie bardzo niewielki stopień organizacji. W prezentowanych widmach XPS w zakresie energetycznym odpowiadającym sygnałowi C 1s widoczny jest asymetryczny pik z wyraźnymi czterema komponentami z centrami w pozycjach: 284.7 eV, 285.3 eV, 286.9 eV oraz 289.2 eV. Źródła komponent 284.7 eV i 285.3 eV zostały zidentyfikowane jako atomy węgla budujące pierścień aromatyczny, natomiast komponenty o wyższych energiach 286.9 eV oraz 289.2 eV zostały zidentyfikowane jako pochodzące odpowiednio od węgla z grupy epoksydowej oraz od węgla z grupy karboksylowej. Analiza ilościowa pozwoliła oszacować, że łączny udział pików od utlenionych grup chemicznych w sygnale C 1s wynosi około 20%. Widmo z regionu O 1s jest spójne z widmem C 1s, ponieważ wykazuje trzy komponenty o energiach 531.2 eV, 532.6 eV oraz 533.6 eV, co odpowiada dwóm sygnałom z grupy karboksylowej oraz jednemu z grupy epoksydowej. Wyniki IRRAS również sugerują obecność utlenionych postaci węgla przez obecność pasm 1397 cm^{-1} oraz 1607 cm^{-1} . Z opisanych powyżej wyników wyłania się obraz bardzo słabo uporządkowanej monowarstwy molekuł, które zostały utlenione do dwóch różnych układów – kwasu karboksylowego oraz epoksydu, co powoduje, że zastosowanie niniejszej metody nie przyniosłoby oczekiwanych efektów w kontekście pomiarów przewodnictwa. Dodatkowo,

autorzy sugerują, że geometria molekuł w monowarstwie jest bardziej zbliżona do molekuł leżących niż do molekuł których oś główna rozciąga się wzdłuż normalnej do powierzchni, co popierają wykonanymi obliczeniami DFT.

Kolejną publikacją na temat preparacji monowarstw SAM alkinów jest praca *Zhang et al.*,¹⁶⁵ gdzie autorzy zmodyfikowali standardową procedurę tworzenia monowarstw SAM w dwóch aspektach: użyli znacznie bardziej skoncentrowanego roztworu molekuł w etanolu (10 mM zamiast standardowych 1-2 mM), oraz molekuły zostały osadzone na nanokryształach Au o rozmiarach ~ 2.6 nm oraz ~ 4.5 nm. W porównaniu do podłoży wytworzonych poprzez naparowanie cienkiej warstwy Au na wafel Si, atomy Au w nanokryształach charakteryzują się zauważalnie odmienną aktywnością chemiczną, więc przenoszenie wyników eksperymentów z nanokryształów wprost do układów monowarstw otrzymywanych na płaskich powierzchniach byłby błędem, jednakże otrzymane przez autorów wyniki są na tyle interesujące, że warte są opisanie w kontekście tej pracy. Wytworzone próbki monowarstw rodziny molekuł alkinów o narastającej długości zostały scharakteryzowane używając elipsometrii, pomiaru kąta zwilżania oraz spektroskopii XPS. Wyniki pomiarów elipsometrycznych wykazały przyrost estymowanej grubości monowarstwy, który dobrze koreluje się z przyrostem długości molekuł prekursorów. Dane pochodzące z pomiarów kąta zwilżania wykazują wartości w zakresie 80° - 98° dla warstw alkinów, co stoi w kontraście do wyników zebranych przez autorów dla referencyjnej próbki alkanotiolu, którego kąt zwilżania wyniósł 103° . Ta różnica spowodowana jest nieoptymalną orientacją grupy końcowej (w obu przypadkach było to grupa metylowa – CH_3) lub/i ekspozycją grup alkilowych ($-CH_2-$) z łańcucha molekularnego, co sugeruje że monowarstwy molekuł z rodziny alkinów są znacznie gorzej uporządkowane od monowarstwy alkanotiolu. Autorzy pracy przeprowadzili również pomiary spektroskopii XPS dla sygnału C 1s. Dla każdej próbki monowarstw molekuł alkinów sygnał C 1s jest wyraźnie symetryczny, co sugeruje brak dodatkowych komponent, odpowiadających utlenionym grupom chemicznym węgla. Intensywność sygnału nie wykazuje wyraźnej korelacji z długością prekursora monowarstwy, w przeciwieństwie do wyników elipsometrii, co może sugerować niską powtarzalność proponowanej procedury fabrykacji monowarstw na bazie alkinów. Pomimo wzbudzenia pewnych wątpliwości

co do jakości scharakteryzowanych monowarstw, autorzy przeprowadzili pomiary woltamperometrii jonów $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ na przygotowanych próbkach, aby sprawdzić możliwości blokowania reakcji redoksowej przez badane monowarstwy. Wynik tego eksperymentu jest interesujący, ponieważ wykazał, że monowarstwy alkinów wykazują silne własności blokujące (choć nie tak bardzo silne jak w przypadku monowarstw alkanotiolei), co sugeruje znaczną stabilność wiązania molekuł z atomami Au. Dodatkowo, zaobserwowano silną zależność własności blokujących od długości molekuł prekursora monowarstwy – im dłuższa molekula warstwy, tym silniejsze jej własności blokujące, co sugeruje gęste upakowanie molekuł na powierzchni.

Mniej ortodoksyjne podejście do tworzenia wiązań chemicznych pomiędzy podłożem Au, a atomami C związków węglowodorów zostało zaprezentowane przez autorów pracy *Scholz et al.*¹⁶⁶ W publikacji został przedstawiony sposób tworzenia monowarstw molekuł na powierzchni Au(111) poprzez zastosowanie dwu etapowej reakcji chemicznej wykorzystującej *n*-butylo(tosyloksy)rtęć (C_4H_9HgOTs) oraz *n*-oktadecylo(tosyloksy)rtęć ($C_{18}H_{37}HgOTs$) jako prekursory struktur SAM. W pierwszym etapie podłoża Au zostały umieszczone na 3 godziny w roztworze prekursorów w THF. Według autorów pracy, na tym etapie następuje dysocjacja grupy tosyloksylowej i związanie molekuly do podłoża Au poprzez atom Hg. Drugi etap polega na wygrzewaniu próbki w 95°C w próżni lub w atmosferze gazów obojętnych (Ar lub N_2), co ma na celu dyfuzję atomów Hg w głąb podłoża lub ich odparowanie. W rezultacie, na powierzchni pozostaje warstwa łańcucha węglowodoru chemicznie związanego z podłożem Au. Przeprowadzone pomiary XPS dla zakresu sygnału C1s nie wykazały obecności utlenionych stanów atomów C dla monowarstwy zarówno przed, jak i po wygrzewaniu. Autorzy przeprowadzili również pomiar XPS dla obszaru Hg 4f, który jasno wykazał, że cały sygnał pochodzący od tymczasowego atomu wiążącego zanika po wygrzewaniu, przy jednoczesnym zachowaniu intensywności sygnału C 1s. Wynik ten potwierdza hipotezę o utworzeniu silnego wiązania łańcucha molekularnego z podłożem, gdyż brak tak silnego oddziaływania spowodowałby odparowanie materiału z podłoża po zaaplikowaniu tak wysokiej temperatury. Dodatkowo, w pracy zostały zamieszczone widma IRRAS wytworzonych monowarstw oraz monowarstwy SAM butanotiole ($C_4H_{10}SH$) na podłożu Au jako referencji. W porównaniu do referencji, próbka wykazywała

zauważalnie większe szerokości pików absorpcyjnych, co wskazuje na większą ilość różnych orientacji wiązań $C-H$ w przestrzeni, co można powiązać bezpośrednio ze słabym uporządkowaniem monowarstwy. Fakt ten został zauważony przez autorów publikacji, którzy nazwali strukturę otrzymanej monowarstwy jako „liquid-like”. Pomimo interesującego podejścia do problemu chemisorpcji węglowodorów do powierzchni Au, powyższa metoda kłóci się z filozofią fabrykacji monowarstw SAM, tj. prostotą i dostępnością procesu fabrykacji, tak aby każdy mając do dyspozycji jedynie podstawowe wyposażenie laboratoryjne był w stanie wytworzyć wysokiej jakości monowarstwy w skali nano.

Podsumowując, zaprezentowane metody fabrykacji monowarstw SAM na bazie alkinów, nie spełniają postawionych przez autora rozprawy założeń. Jednocześnie, przeanalizowane podejścia jasno sugerują, że chemisorpcja molekuł alkinów lub innych prostych węglowodorów jest wysoce prawdopodobna, a wytworzenie próbek wysokiej jakości jest raczej kwestią optymalizacji dotychczasowych metod, niż opracowania radykalnie odmiennego procesu. W tym miejscu należy podkreślić, że rozwiązanie problemu fabrykacji monowarstw SAM alkinów byłoby wartościowe nie tylko ze względu na umożliwienie badaczom z całego świata przeprowadzenie eksperymentów z użyciem alkinów (które same w sobie są stosunkową nowością w dziedzinie SAM), ale także mogło by zainspirować metody fabrykacji innych, trudnych do otrzymania monowarstw.

3.1.2 Protokół fabrykacji monowarstw na bazie alkinów

Początkowe próby fabrykacji monowarstw SAM na bazie alkinów standardową metodą fabrykacji monowarstw SAM (takiej jak dla alkanotoli, opisanej w rozdziale 1.2) kończyły się otrzymaniem próbek o niskim uporządkowaniu z dużą zawartością utlenionych związków, podobnie jak w przypadku wcześniejszych badań. Jednakże zainspirowani wynikami z publikacji *Zhang et al.*¹⁶⁵ w której pokazane zostało, że możliwa jest chemisorpcja do Au bez udziału tlenu, postawiliśmy hipotezę, że tlen w układach alkinów jest czynnikiem destabilizującym, który usunięty pozwoli na swobodniejszą samoorganizację i co za tym idzie lepiej uporządkowane monowarstwy. W związku z powyższym, zmodyfikowaliśmy standardową procedurę wytwarzania monowarstw o czynności mającej na celu całkowite wyeliminowanie lub unikanie źródeł tlenu w układzie eksperymentalnym. Po wykonaniu serii prób, doszliśmy do wniosku, iż najbardziej krytycznym punktem procesu fabrykacji jest natlenienie rozpuszczalnika, z pomocą którego tworzyliśmy roztwory prekursora.

Pośród wielu sposobów odtleniania cieczy, jakie próbowaliśmy, najbardziej wydajnym dla alkoholu etylowego okazało się nasycanie rozpuszczalnika innym gazem, na przykład N_2 lub Ar . W tym celu użyliśmy szklanej kolumny do przedmuchiwania gazem, którą napelniliśmy alkoholem etylowym do pojemności około 50 ml. Następnie zatykaliśmy otwór kolumny specjalnym szklanym korkiem z dwoma wejściami: wejściem na gaz połączonym do długiej szklanej rurki schodzącej poniżej powierzchni cieczy, oraz drugim spełniającym funkcję odprowadzania nadmiaru ciśnienia. Następnie podłączaliśmy obojętny gaz (najczęściej N_2) do odpowiedniego wejścia i zwiększaliśmy ciśnienie gazu do takiego momentu, kiedy obserwowaliśmy ucieczkę bąbli gazu z końca szklanej rurki do cieczy, w tempie około dwóch bąbli na sekundę. Tak ustawiony układ pozostawialiśmy na co najmniej 30 minut.

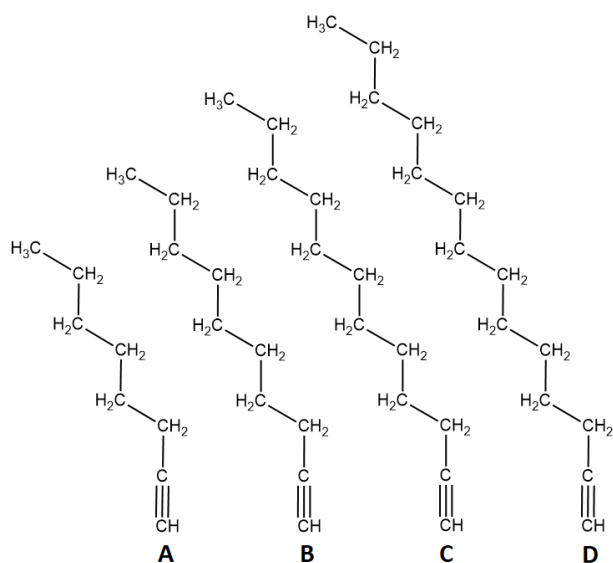
Po tym czasie przystępowaliśmy do przygotowania 1mM roztworu prekursorów z użyciem odtlenionego rozpuszczalnika. Następnie dobieraliśmy odpowiednio przygotowane podłoża Au (w zależności od eksperymentu) i wkładaliśmy je do słoików z roztworem. Naczynia przedmuchiwaliśmy z użyciem N_2 , tak aby usunąć tlen z pustej przestrzeni słoika, a następnie go

szczelnie zamykaliśmy, zakrętki oklejaliśmy Parafilmem®, tak aby zminimalizować ilość tlenu mogącego przeniknąć do środka słoika. Następnie próbki wygrzewano w temperaturze 60°C przez co najmniej 15 godzin. Po tym okresie, próbki studziły się do temperatury pokojowej, po czym zostały wyciągane z roztworu, dokładnie opłukiwane czystym etanolem, oraz suszone pod strumieniem azotu.

Opisana powyżej procedura okazała się skuteczna w produkcji wysokiej jakości próbek monowarstw SAM alkinów na Au(111). Przeprowadzona analiza statystyczna wykazała, że około 80% próbek wytworzonych z użyciem tej metody została scharakteryzowana jako dobrze uporządkowana. Współczynnik ten wzrósł do ponad 90% w przypadku, gdy całość procesu została zrealizowana w komorze środowiskowej typu GloveBox, jednakże warto podkreślić, iż tego typu wyrafinowana aparatura nie jest koniecznie wymagana. Aby zminimalizować ryzyko wytworzenia próbki nieuporządkowanej, do każdego eksperymentu przygotowane były po trzy próbki monowarstw każdego rodzaju. W ten sposób prawdopodobieństwo braku przynajmniej jednej poprawnie wytworzonej próbki spada poniżej 1%.

3.1.3 Struktura monowarstw SAM na bazie alkinów

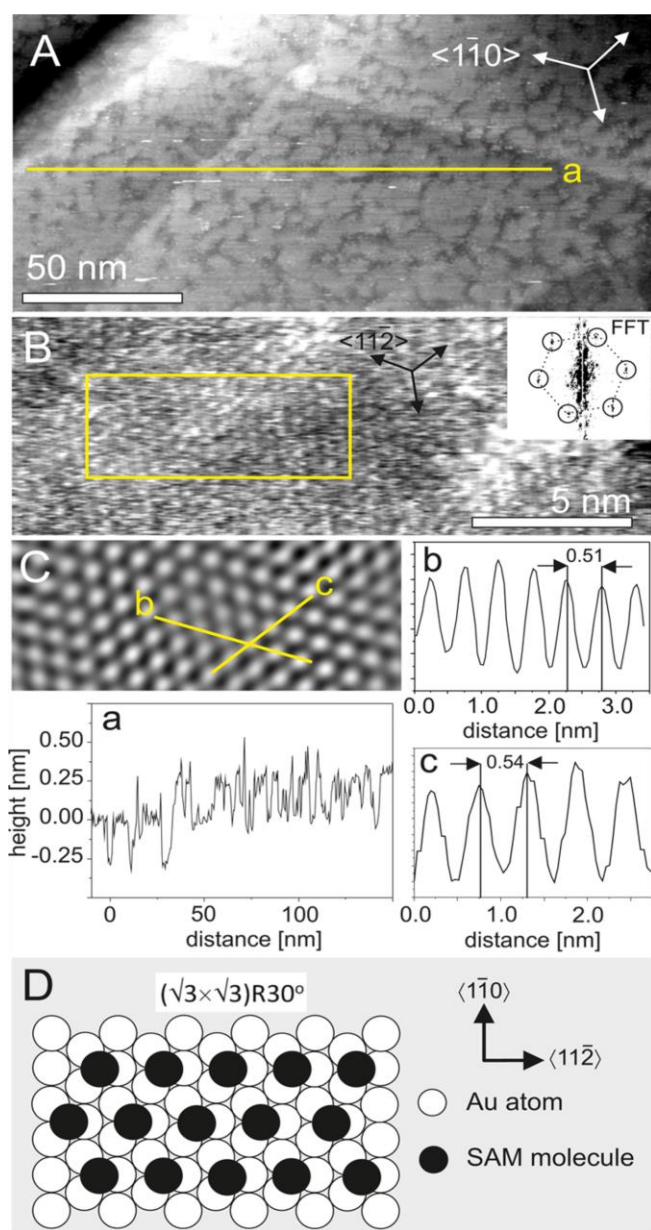
Aby potwierdzić skuteczność proponowanej metody fabrykacji, próbki monowarstw SAM alkinów zostały poddane szeregowi eksperymentów spektroskopowych (XPS, IRRAS) i mikroskopowych (STM), a także pomiarom kąta zwilżania. Takie holistyczne i wyczerpujące podejście pozwoliło na kompleksowe określenie stopnia uporządkowania, kompozycji chemicznej monowarstwy oraz orientacji molekuł w przestrzeni. Wybranymi prekursorami badanych monowarstw zostały molekuły z szeregu $HC \equiv C - (CH_2)_nCH_3$, gdzie $n = 5, 7, 9, 11$. Motywacją do wyboru molekuł z jedynie parzystą ilością atomów C wewnątrz łańcucha, wynika z faktu istnienia efektu parzystości w analogicznych monowarstwach molekuł alkanotiolei,¹⁶⁷ który z niezaniechanym prawdopodobieństwem może się pojawić również w przypadku monowarstw alkinów. Schemat molekuł wykorzystanych do badań w niniejszej pracy zostały zaprezentowane na Rys. 23.



Rys. 23 Schemat molekuł alkinów wykorzystanych w badaniach. Molekuły A,B,C,D pochodzą z szeregu homologicznego $HC \equiv C - (CH_2)_nCH_3$, gdzie $n = 5, 7, 9, 11$.

wnioski zostały spisane oraz opublikowane w publikacji *Żaba et al.*¹⁶⁸ Oznaczenie molekuł zostało zapożyczone ze wspomnianej publikacji, tak aby zachować spójność pomiędzy obiema pracami.

Na Rys. 24 zostały przedstawione podsumowanie wyników obrazowania techniką STM, monowarstwy SAM molekuł decyny ($n = 7$) na podłożu Au(111). W części A widzimy poglądowe zdjęcie w większej skali powierzchni monowarstwy, na której można zaobserwować proste linie



Rys. 24 Zdjęcie STM monowarstwy molekuł decyny ($n=7$) na Au(111).¹⁶⁸ Dokładny opis poszczególnych komponent rysunku znajduje się w tekście.

Powstawanie tych monoatomowych depresji jest dobrze znanym i zbadanym efektem obserwowanym przy powstawaniu monowarstw SAM na powierzchniach metali.^{169,170} Mechanizmem powodującym powstawanie tych uskoków jest związany z zanikiem pierwotnej struktury powierzchni Au(111) pod wpływem zaadsorbowanej monowarstwy SAM.¹⁷¹ Ogólnie dla

przechodzące przez całą obserwowaną powierzchnię oraz charakterystyczne, dla uporządkowanych monowarstw SAM, wgłębienia, które układają się w bliżej nieokreślone krzywe. Te proste linie odpowiadają krawędziom monoatomowych tarasów podłoża Au(111) których orientacja pokrywa się z kierunkami najgęstszego upakowania na powierzchni podłoża Au(111) tj. kierunkom $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Efekt ten potwierdza dobrze znany fakt epitaksjalnego wzrost warstw Au na podłożu (001) kryształu miki (patrz rozdział 2.1.1). Żółta linia przecinająca obraz na Rys. 24A reprezentuje miejsce, w którym dokonano analizy topografii powierzchni. Profil głębokościowy przedstawionego przekroju poprzecznego został pokazany na wykresie Rys. 24a. Możemy na nim dostrzec zagłębienia o głębokości około 0.25 nm. Wyznaczona grubość odpowiada grubości pojedynczej warstwy Au, dla powierzchni Au(111).

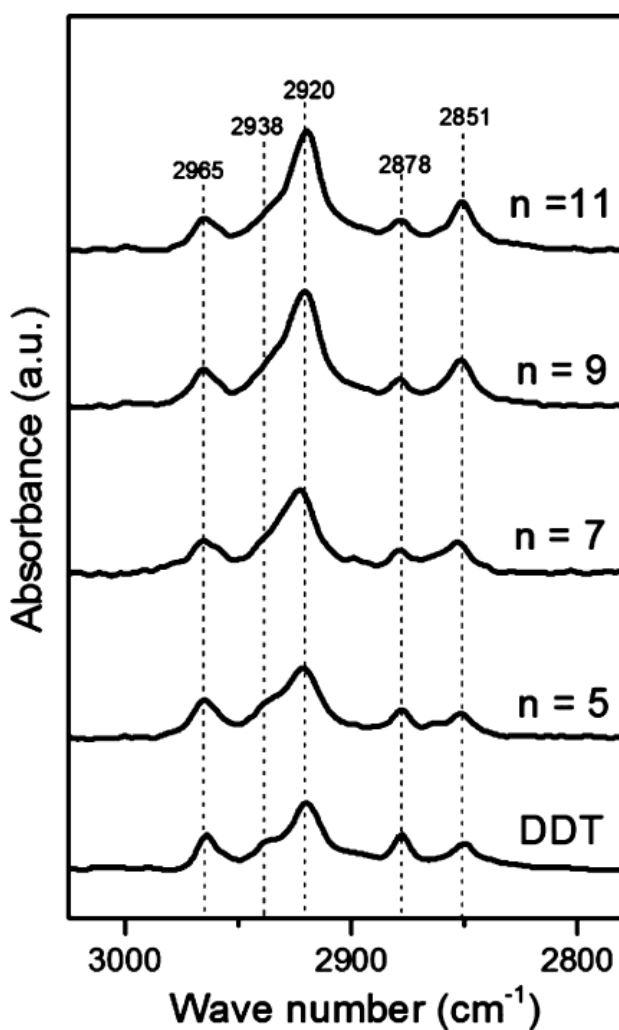
większości materiałów fakt utraty części sąsiadów przez atomy powierzchniowe prowadzi do przebudowy struktury krystalicznej na powierzchni materiału tj. do tzw. rekonstrukcji powierzchni. Taki proces zachodzi również na powierzchni Au(111) prowadząc do powstania bardzo skomplikowanej struktury w której atomy powierzchniowe są poprzysuwane w stosunku do pozycji wewnątrz kryształu tworząc pofalowaną strukturę o bardzo dużej komórce elementarnej ($23 \times \sqrt{3}$). Dalsza minimalizacja energii powierzchniowej tego układu prowadzi do wygięcia rzędów sieci ($23 \times \sqrt{3}$) i utworzenia tzw. struktury jodełkowej (ang. herringbone).¹⁷² W momencie, gdy na powierzchni zaczyna zachodzić chemisorpcja molekuł prekursorów do atomów Au, siły działające na te atomy zaczynają się równoważyć i co za tym idzie, kompleks atomu Au z molekułą zaczyna mieć większą łatwość poruszania się / ślizgania się po powierzchni. Nabyta mobilność pozwala na przyspieszenie procesu samoorganizacji, która dąży do zminimalizowania sumy wszystkich oddziaływań w całym układzie, w tym oddziaływań van der Waalsa pomiędzy łańcuchami molekularnymi sąsiadujących molekuł. W pewnym momencie zysk energetyczny układu płynący z oddziaływań van der Waalsa pomiędzy molekułami monowarstwy zaczyna dominować nad korzyścią energetyczną płynącą z rekonstrukcji powierzchni podłoża, w związku z czym tworzą się wyspy gęsto upakowanych kompleksów molekuła – atom Au. Ze względu na fakt zbyt małej ilości atomów na powierzchni nie pozwalającej na zbudowanie ciągłej i gęsto upakowanej warstwy, pomiędzy utworzonymi wyspami występują monoatomowe depresje podłoża.¹⁷¹ Depresje te są jednak pokryte taką samą strukturą molekularną monowarstwy SAM jak reszta powierzchni Au(111).

Na Rys. 24B zostało zamieszczone zdjęcie w większym powiększeniu, na którym widoczne są rzędy molekuł monowarstwy SAM. Przedstawione zdjęcie jest wystarczająco wysokiej jakości, aby możliwe było wyznaczenie parametrów komórki elementarnej molekuł wewnątrz monowarstwy. W tym celu wykonano operację transformacji Fourier'a FFT na fragmencie obrazu (został on zaznaczony żółtym prostokątem na Rys. 24B). Na wykresie reprezentującym badaną strukturę w przestrzeni odwrotnej (wykres znajduje się w prawym górnym rogu na Rys. 24B) wyraźnie widoczne jest sześć pików charakteryzujących heksagonalną strukturę monowarstwy SAM. Po odfiltrowaniu obrazu tylko w obrębie tych sześciu pików i wykonaniu operacji odwrotnej

do FFT, otrzymano obraz pokazujący periodyczność sieci (Rys. 24 C). Kolejnym krokiem analizy było wyznaczenie długości wektorów sieci monowarstwy SAM. W tym celu wyznaczono przekrój wzdłuż głównych kierunków krystalograficznych monowarstwy (linie b oraz c na Rys. 24C), a następnie wyznaczono period oscylacji sygnału (Wykresy b oraz c na Rys. 24) poprzez uśrednienie długości periodu z minimum 10 cykli. Z opisanej analizy wyłania się obraz heksagonalnej struktury monowarstwy SAM na bazie decyny z periodem $\sim 5\text{\AA}$. Struktura ta jest zatem zgodna z strukturą $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$, w jakiej również występują monowarstwy alkanotoli na powierzchni Au(111).¹⁷³ Dla monowarstw alkinów, powierzchnia jaka przypada na każdą molekułę wynosi $21.5\text{\AA}^2$ – co jest bardzo zbliżonym wynikiem jak dla analogicznych alkanotoli na Au(111). Niestety jakość otrzymanych obrazów STM nie pozwoliła na weryfikację występowania w tym przypadku dodatkowej nadsieci krystalograficznej $c(4 \times 2)$, która została dobrze opisana dla monowarstw alkanotoli,³² aczkolwiek warty zaznaczenia jest fakt, iż powyższa analiza jest pierwszą i jak dotąd jedyną próbą wyznaczenia parametrów komórki elementarnej dla monowarstw SAM na bazie alkinów. Podsumowując, otrzymane wyniki pokazują, że monowarstwa SAM na bazie decyny jest monowarstwą dobrze uporządkowaną, o zbliżonej strukturze krystalograficznej do monowarstw typowych SAM na bazie alkanotoli, co sugeruje, że efekty strukturalne mogą mieć zaniedbywalną rolę w różnicach własności pomiędzy wspomnianymi tymi typami monowarstw organicznych. Poglądowy schemat struktury alkinów na Au(111), który podsumowuje przeprowadzoną analizę, został przedstawiony na Rys. 24D. Punkty adsorpcji zostały wybrane arbitralnie. Zdjęcia STM zamieszczone w niniejszej pracy zostały zebrane przez mgr. Agnieszkę Noworolską z zespołu prof. Piotra Cyganika na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Miarą uporządkowania monowarstw SAM, oprócz odpowiedniego umiejscowienia molekuł na powierzchni, jest również stopień adopcji spójnej konformacji łańcucha molekularnego przez molekuły. Metodą, która jest w stanie określić tę konformację jest spektroskopia podczerwieni typu IRRAS. Ze względu na fakt, iż w trakcie pomiaru obowiązują powierzchniowe reguły wyboru (opisane w rozdziale 2.3), absorpcja promieniowania jest czuła nie tylko na ilość absorberów, lecz również na orientację wektora ich dipolowego momentu

przejścia do normalnej do powierzchni podłoża. W przypadku, gdy łańcuchy alifatyczne molekuł tworzących monowarstwę nie mają dobrze określonej struktury typu *trans*, którą zaburzają defekty konformacyjne (tzw. gauge defects), to w widmie absorpcyjnym IRRAS można zaobserwować poszerzenie oraz przesunięcie pików absorpcyjnych. Efekt ten jest szczególnie widoczny w pasmach odpowiadających wibracjom grupy $-CH_2-$, gdyż w porównaniu do uporządkowanej monowarstwy, to otoczenie grupy wewnątrz łańcucha molekularnego ulega największym zmianom, co wpływa na zmianę współczynnika tłumienia wibracji i w konsekwencji na poziom absorpcji oraz przesunięcie częstości oscylacji. Warty zaznaczenia jest fakt, iż nie jest możliwym dokładne określenie uśrednionej orientacji w przestrzeni molekuł monowarstwy przy użyciu jedynie techniki IRRAS, aczkolwiek technika ta jest w stanie dostarczyć wartościowych informacji o podobieństwie konformacji łańcuchów pomiędzy monowarstwami. W związku z czym przeprowadzono pomiar IRRAS monowarstw SAM dla szeregu homologicznego molekuł alkinów z liczbą grup wewnątrz łańcucha $n = 5, 7, 9, 11$ i porównano otrzymane wyniki z widmem monowarstwy referencyjnej – DDT na Au(111). Otrzymane widma w zakresie pasm absorpcyjnych grup CH_2 oraz CH_3 zostały zamieszczone na Rys. 25. Zaobserwowane piki w przedstawionym zakresie odpowiadają następującym wibracjom: 2965 cm^{-1} -> antysymetryczne rozciąganie $\nu_a CH_3$; 2938 cm^{-1} -> symetryczne rozciąganie z rezonansem Fermiego $\nu_s CH_{3,FR}$; 2920 cm^{-1} -> antysymetryczne rozciąganie $\nu_a CH_2$; 2878 cm^{-1} -> drugi z pików symetrycznego rozciągania z rezonansem Fermiego $\nu_s CH_{3,FR}$; 2851 cm^{-1} -> symetryczne rozciąganie $\nu_s CH_2$.¹⁷³ Na podstawie wykonanych pomiarów, można dojść do wniosku, iż molekuły monowarstw alkinów wykazują podobny stopień uporządkowania alifatycznych łańcuchów molekularnych do tego jaki jest obserwowany dla alkanotoli. Świadczą o tym zarówno położenie jak i szerokość poszczególnych typów pików w widmie IR, które w granicach błędu są zgodne z parametrami pików molekuł DDT. Przy założeniu, że orientacja osi głównej oraz obrót łańcucha molekularnego wokół niej jest identyczny dla molekuł monowarstw alkinów i alkanotoli, to intensywności pików absorpcyjnych otrzymanych dla monowarstwy tetradecyny ($n = 11$) powinny być najbardziej zbliżone do intensywności pików absorpcyjnych dodekanotoli ($n = 11$), ponieważ posiadają one identyczną liczbę grup CH_2 . Jednakże, z pomiarów IRRAS wynika, iż najbardziej zbliżone widmo do DDT pod względem intensywności pików wykazuje monowarstwa oktynu ($n = 5$). Prawdopodobnym

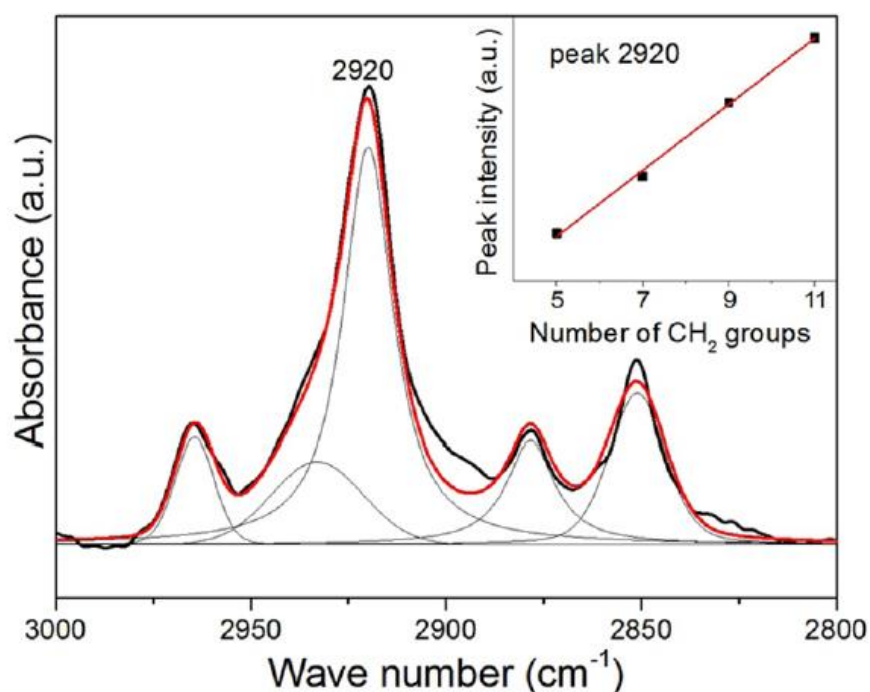


Rys. 25 Widma monowarstw SAM molekuł alkinów o liczbie grup CH_2 wewnątrz łańcucha molekularnego $n = 5, 7, 9, 11$ oraz monowarstwy referencyjnej DDT/Au(111).¹⁶⁸ Przedstawiony wykres został wykreślony w zakresie charakterystycznym dla wibracji wiązań $C-H$ z grup CH_2 oraz CH_3 .

wyjaśnieniem tego zjawiska jest to, że oś główna łańcucha molekularnego alkinów tworzy większy kąt z normalną do powierzchni lub/i łańcuch molekularny alkinów jest obrócony pod innym kątem względem jego osi głównej w porównaniu do molekuł alkanotoli. Dodatkową przesłanką przemawiającą za postawioną hipotezą jest fakt, iż podobne efekty zostały już opisane w literaturze.^{39,174} Wynik ten nie jest zaskakujący, ponieważ geometria wiązań porównywanych molekuł się różni, szczególnie w okolicach wiązania molekuly do powierzchni. W przypadku

alkanotiolu, kąt jaki tworzą wiązania $\angle S - C - C$ to 106.5° , natomiast w przypadku alkinów kąt wiązań $\angle C \equiv C - C$ to 180° .

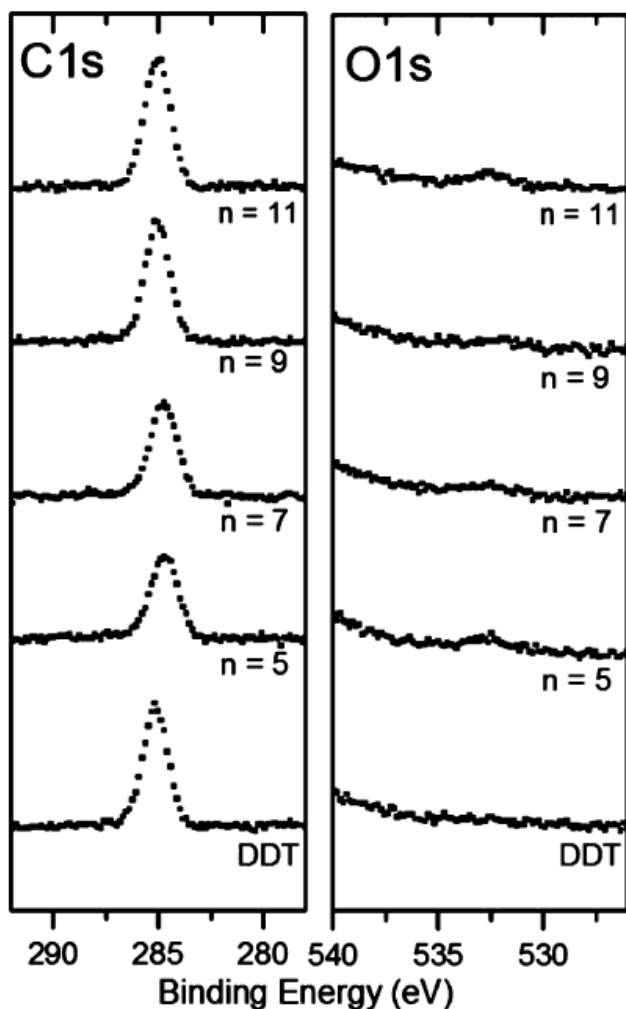
Interesujące wnioski niesie ze sobą również analiza ilościowa widm IRRAS, która polegała na rozdzieleniu każdego otrzymanego widma na poszczególne składowe, a następnie wykreślenie zależności pomiędzy intensywnością poszczególnych typów pików, a ilością grup CH_2 w łańcuchu molekularnym. Przykładowy wynik dekonwolucji widma na składowe został zaprezentowany na Rys. 26. Analiza ilościowa wykazała brak znacznej zależności pomiędzy intensywnością pików odpowiadających wibracjom grupy CH_3 (piki 2965 cm^{-1} , 2938 cm^{-1} oraz 2878 cm^{-1}), a długością molekuly. Naturalnie, ilość grup CH_3 per molekuła pozostaje równa jeden dla każdego badanego systemu, dlatego badając sygnał od grup CH_3 w widmach IRRAS możemy uzyskać wiedzę o złożeniu informacji o średniej orientacji grup CH_3 w przestrzeni, a także o średniej



Rys. 26 Wykres widma IRRAS monowarstwy tetradecyny ($n=11$) na Au(111) wraz z dekonwolucją sygnału na piki składowe.¹⁶⁸ Czarną linią zostały przedstawione wyniki eksperymentalne, natomiast czerwona linia reprezentuje sumę pików otrzymanych w trakcie dekonwolucji. W prawym górnym rogu umieszczono wykres pola powierzchni piku 2920 cm^{-1} w funkcji liczby grup CH_2 molekuł alkinów.

gęstości powierzchniowej molekuł w makro skali (sygnał IRRAS jest zbierany z powierzchni $\sim 20\text{mm}^2$ lub $\sim 50\text{mm}^2$, w zależności od użytej przestony). Niestety, przy pomocy techniki IRRAS nie jesteśmy w stanie rozwikłać tych dwóch czynników, natomiast jest bardzo mało prawdopodobne by były one odwrotnie proporcjonalne do siebie. Powyższą hipotezę, autor pracy opiera na fakcie, iż monowarstwy SAM mogą przyjmować stany na skali od nisko uporządkowanych do wysoko uporządkowanych. Nisko uporządkowane monowarstwy wykazują niższą gęstość powierzchniową w porównaniu do tych wysoko uporządkowanych, ponieważ średni ślad molekuł na powierzchni jest większy ze względu na większą zajmowaną objętość steryczną, a także monowarstwy nisko uporządkowane tworzą mniejsze domeny o większej gęstości defektów. Podsumowując, można przyjąć, iż im lepiej uporządkowana monowarstwa SAM, tym posiada większą gęstość powierzchniową. W przypadku orientacji grupy końcowej, sytuacja się komplikuje, ponieważ nie ma ogólnej zasady wiążącej średnią orientację grupy końcowej z poziomem uporządkowania monowarstw SAM. Zamiast tego istnieje silna zależność pomiędzy wariancją orientacji a uporządkowaniem: im mniej uporządkowana monowarstwa tym większa ilość przyjmowanych konfiguracji ułożenia molekuł w przestrzeni, a co za tym idzie rozkład statystyczny składowej równoległej do normalnej do powierzchni wektora momentu dipolowego przejścia jest coraz szerszy. Bazując na powyższych przemyśleniach, sytuacja w której badane monowarstwy wykazywałyby różny stopień uporządkowania oraz równocześnie stały poziom sygnałów IRRAS pochodzących od grup CH_3 jest możliwa, jednakże jest bardzo mało prawdopodobna. Alternatywnym wyjaśnieniem, które wydaje się bardziej prawdopodobne jest to, że badane monowarstwy wykazują podobny poziom uporządkowania, a gęstość powierzchniowa oraz orientacja grupy końcowej jest, w granicach błędu, stała dla wszystkich badanych systemów molekuł z rodziny alkinów. W drugiej części analizy ilościowej pomiarów IRRAS, wzięto pod lupę piki reprezentujące grupy CH_2 o pozycjach 2920 cm^{-1} oraz 2851 cm^{-1} . Pomimo, iż intensywność obu pików rośnie liniowo wraz ze wzrostem długości molekuly, dyskusję na temat wyników analizy postanowiono ograniczyć do piku 2920 cm^{-1} , ponieważ wykazuje on wyższą nominalną intensywność, w związku z czym wszelkie efekty dotyczące wspomnianych grup chemicznych będą lepiej widoczne przy analizie wybranego piku. Wykreślony wykres zależności intensywności piku 2920 cm^{-1} w widmach badanych monowarstw SAM od liczby grup CH_2 w

łańcuchu molekularnym, z widocznie zauważalną silną pozytywną korelacją cech badanych układów, został umieszczony w prawym górnym rogu na Rys. 26. Tak samo jak dla sygnałów IRRAS pochodzących od grup CH_3 , również dla sygnałów pochodzących od grup CH_2 można postawić hipotezę wiążącą uporządkowanie z przyrostem sygnału 2920cm^{-1} , z tą różnicą że dla sygnału 2920cm^{-1} występuje dodatkowy parametr – tj. ilość absorberów, która nie jest stała dla badanych monowarstw i zależy od długości łańcucha. Fakt ten sprawia, iż hipoteza o różnym stopniu uporządkowania badanych monowarstw jest jeszcze mniej prawdopodobna, z przyczyn czysto kombinatorycznych. Dodatkowo, zaskakująca jest wartość współczynnika regresji R^2 , która jest bardzo zbliżona do jedności, $R^2 = 0.99997$. Wskazuje on na niemal pełną pozytywną korelację pomiędzy intensywnością sygnału 2920cm^{-1} a liczbą grup CH_2 w łańcuchu molekularnym. Zakładając, że hipoteza o utrzymaniu stopnia uporządkowania wraz ze wzrostem molekuł prekursora jest prawdziwa, sugeruje to niemalże identyczne średnie uporządkowanie dla wszystkich badanych w tej pracy monowarstw SAM na bazie alkinów. Efekt ten jest wyjątkowo zaskakujący, ponieważ systemy molekuł organicznych na powierzchniach oznaczają się znaczną ilością stopi swobody, co sprawia że tak wierne odwzorowania struktur krystalograficznych należą do rzadkości. Naturalnie, istnieje możliwość, że przedstawiony efekt jest artefaktem analizy: niedokładnego odcięcia tła lub dekonwolucji sygnału, a także wariacji przygotowywanych próbek, jednakże dopasowanie na poziomie $R^2 > 0.99$ otrzymano dla trzech niezależnych powtórzeń powyższych pomiarów. Podsumowując, pomiary IRRAS monowarstw SAM zbudowanych z molekuł z rodziny alkinów oraz ich analiza, wskazują na wysokie uporządkowanie badanych monowarstw, co najmniej na poziomie podobnym do uporządkowania wykazywanego przez monowarstwy alkanotiolu na Au(111). Wyniki spektroskopii w podczerwieni również sugerują, że wysokie uporządkowanie wykazują wszystkie z badanych monowarstw SAM na bazie alkinów. Ostatnim z wniosków wyciągniętych z badań IRRAS jest to, że oś główna łańcucha molekularnego alkinów jest prawdopodobnie pochylona pod większym kątem do normalnej do powierzchni niż w przypadku monowarstw SAM alkanotiolu na podłożu Au(111). Podobny efekt obniżenia intensywności sygnału IRRAS zaobserwowano przy porównaniu widm IRRAS dla monowarstw molekuł DDT na Au(111) i Ag(111), gdzie z pomiarów STM wiemy, że molekuły DDT na Ag(111) są mniej pochylone do powierzchni niż na Au(111).³⁹



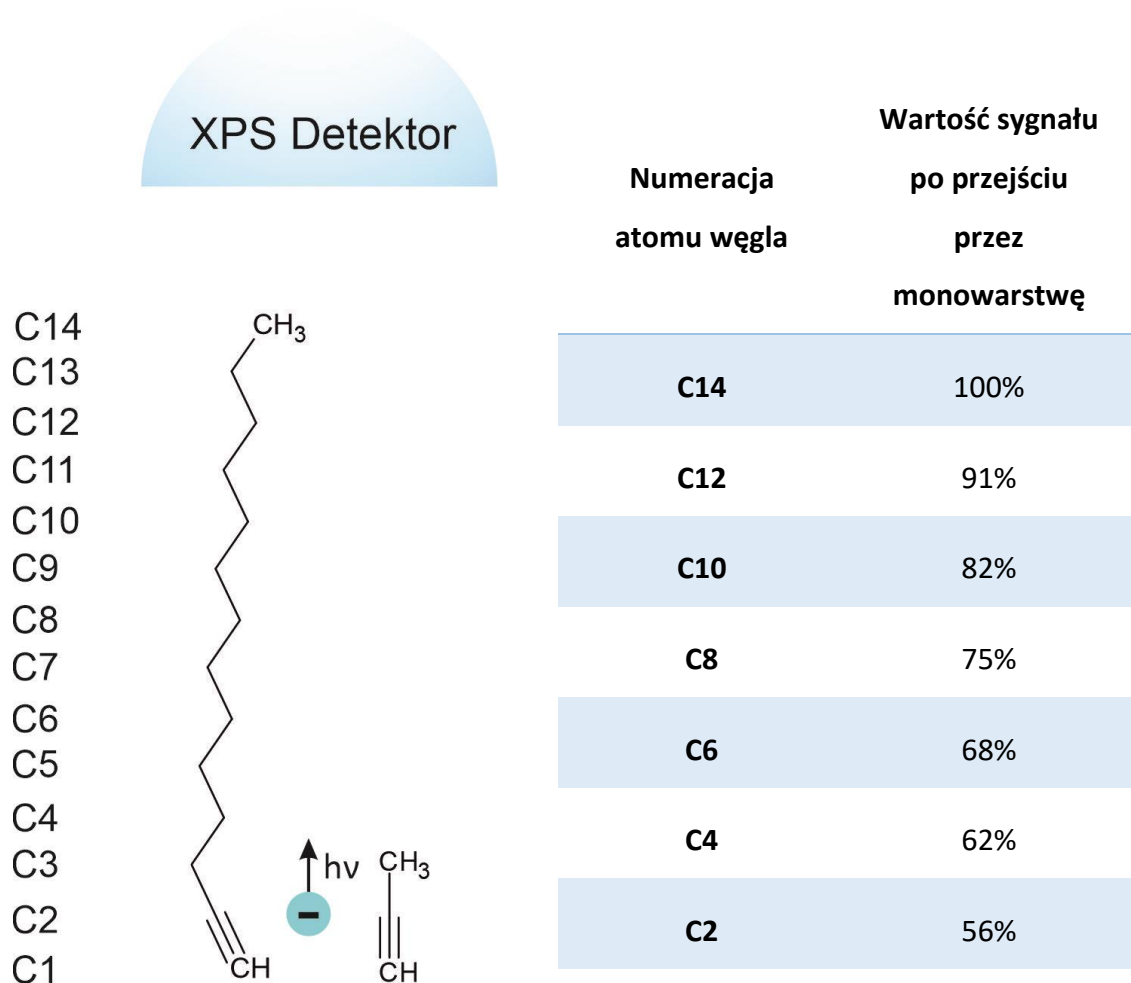
Rys. 27 Widma XPS dla sygnałów C1s oraz O1s badanych monowarstw alkinów ($n = 5, 7, 9, 11$) oraz monowarstwy referencyjnej DDT.¹⁶⁸

Skład i strukturę chemiczną fabrykowanych monowarstw sprawdzono przy użyciu techniki XPS. Pozwoliła ona na dokładne określenie zawartości atomów tlenu w gotowej monowarstwie alkinów. Pomiary zostały przeprowadzone dla trzech zakresów energetycznych, odpowiadających trzem możliwym komponentom badanych monowarstw SAM: 84 eV - 96 eV dla sygnałów Au 4f, 278 eV - 293 eV dla sygnałów C 1s oraz 523 eV - 540 eV dla sygnałów O 1s. Badaniom poddano całą serię homologiczną monowarstw alkinów ($n = 5, 7, 9, 11$) oraz monowarstwę dodekanetoliu jako układ referencyjny. Wykresy widm dla sygnałów C 1s oraz O 1s dla zmierzonych monowarstw zostały umieszczone na Rys. 27. Pierwszą obserwacją, jaką można poczynić jest to, iż sygnał C 1s dla monowarstw alkinów oraz dla monowarstwy referencyjnej jest

symetryczny, co sugeruje tylko jedną postać węgla w badanych monowarstwach oraz brak komponent odpowiadających utlenionym związkom węgla. Powyższe obserwacje zostały potwierdzone przez przeprowadzoną dekonwolucję sygnałów, która wykazała, że funkcją z najlepszym dopasowaniem do danych jest pojedynczy pik typu Voigt'a. Zastanawiającym jest fakt braku komponenty odpowiadającej postaci węgla w hybrydyzacji sp w sygnale C 1s, która pochodzi od atomów węgla zaangażowanych w wiązanie potrójne i powinna być widoczna dla nieco niższej energii wiązania $\sim 294.6 \text{ eV}$ ¹⁷⁵ w stosunku do tej jaka jest obserwowana dla

alkanotoli ~ 284.9 eV. Jednakże przy dyskusji tego sygnału należy wziąć pod uwagę trzy czynniki: i) stosunek ilości atomów węgla w hybrydyzacji sp do atomów węgla w hybrydyzacji sp^3 (pochodzących z łańcucha molekularnego), ii) umiejscowienie części molekuł z potrójnym wiązaniem $C \equiv C$ w uporządkowanej monowarstwie oraz iii) rozdzielczość instrumentu na którym przeprowadzono pomiary. Dla monowarstw z rodziny alkinów, atomy węgla o hybrydyzacji sp stanowią stosunkowo mały procent ogółu atomów węgla molekuł prekursora (od 25% dla najkrótszych badanych molekuł z $n = 5$ do zaledwie 14% dla najdłuższych z $n = 11$), co powoduje, że intensywność sygnału XPS pochodzącego od atomów węgla związanych z wiązaniem potrójnym stanowi stosunkowo małą część pików C 1s badanych struktur. Dodatkowym efektem, jeszcze bardziej ograniczającym możliwość obserwacji sygnału od atomów węgla sp , jest silne osłabienie tego sygnału na skutek rozpraszania odpowiednich fotoelektronów w materiale znajdującym się pomiędzy źródłem tego sygnału a detektorem, co zostało przedstawione w równaniu (7). Konsekwencją tego efektu jest to, że im bliżej powierzchni podłoża znajduje się dany atom węgla molekuł monowarstwy, tym mniejszy jest jego udział w całkowitym sygnale C 1s. Dlatego sygnał od atomów węgla z potrójnego wiązania zlokalizowanego przy samej powierzchni podłoża jest znacznie silniej tłumiony w porównaniu do atomów węgla w łańcuchu molekularnym.

Tłumienie intensywności sygnałów pochodzących ze źródeł, które znajdują się bliżej powierzchni podłoża wynika z faktu, iż na drodze pomiędzy źródłem sygnału a detektorem XPS znajduje się większa ilość ośrodków na których dany elektron może ulec rozproszeniu. Opierając się na prawie Lamberta-Beer'a¹⁷⁶ i zakładając zanedbywalnie mały wpływ rozproszeń elastycznych (dla sygnałów C 1s w monowarstwach SAM, długość elastycznej drogi swobodnej jest kilkukrotnie większa od długości molekuły),⁵⁹ a także to że źródła sygnału są punktowe, możliwe jest oszacowanie procentowej wartości początkowej intensywności sygnału pochodzących od poszczególnych atomów C w łańcuchu po dotarciu do detektora. Na Rys. 28 zostało zamieszczone podsumowanie powyższych obliczeń.



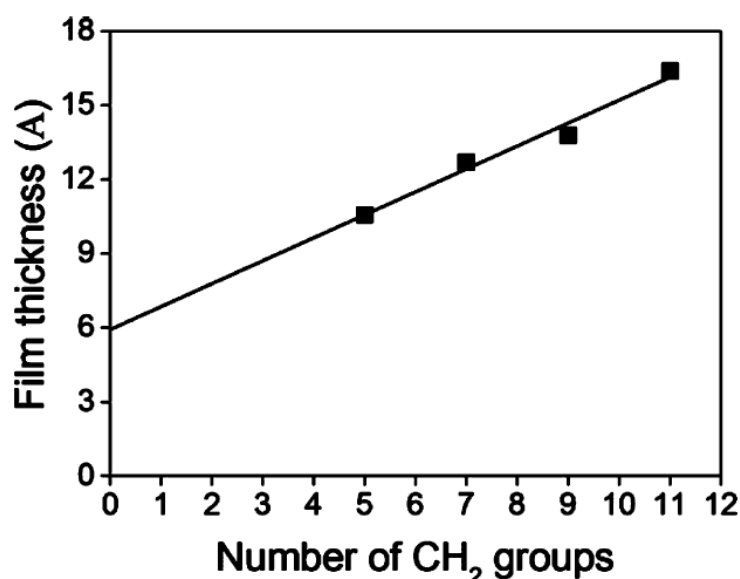
Rys. 28 Poglądowy schemat przedstawiający drogę elektronu przez monowarstwę SAM tetradecyny i propynu oraz tabela podsumowująca wartość początkowej intensywności sygnału po przejściu przez monowarstwę SAM w zależności od źródła sygnału wyliczona za pomocą równania Lambert'a – Beer'a. Etykiety C1, C2, ... , C14 reprezentują numerację atomów C w molekuie monowarstwy SAM. Na podstawie wyników zebranych w tabeli można zaobserwować, iż jedynie około połowa elektronów pochodzących z atomu C2 dociera do detektora.

Kolejną obserwacją, jaką można dokonać na podstawie wykresów z Rys. 27, jest to że sygnał O 1s dla monowarstw alkinów jest na podobnym poziomie jak dla referencyjnej próbki alkanotolu (stosunek intensywności sygnału O 1s do sygnału C 1s dla monowarstw alkinów < 0.06). Stoi to w bezpośrednim kontraście do wniosków z wcześniejszych prac,^{163,164} których autorzy twierdzili, że atomy tlenu są wręcz niezbędne do wytworzenia wiązania pomiędzy molekułami alkinów a podłożem Au. Jednocześnie należy podkreślić, że dane przedstawione w

tych pracach wskazują na bardzo niski poziom uporządkowania otrzymanych monowarstw^{163,165}. Można dojść do wniosku, iż istnieje bezpośrednia korelacja pomiędzy poziomem tlenu w próbce, a uporządkowaniem monowarstwy SAM, tzn. niski poziom tlenu gwarantuje wysoki poziom uporządkowania monowarstw SAM na bazie alkinów. Bardzo niski, lecz nie zerowy poziom tlenu wskazuje na to, że monowarstwy SAM alkinów są bardziej podatne na utlenianie. Ten efekt zostanie głębiej przeanalizowany w dalszych częściach rozprawy, w rozdziale 3.1.4. Następnym krokiem analizy pomiarów XPS było wyznaczenie ilościowe intensywności zebranych sygnałów Au 4f dla badanych monowarstw oraz zastosowanie zmodyfikowanego równania (13 do wyznaczenia efektywnej grubości monowarstw. Modyfikacja równania (13 sprowadza się do podmiany parametru długości pierwszych dwóch wiązań z_{C-S-Au} na parametr długości tylko pierwszego wiązania z_{Au-C} , co zostało wymuszane przez fakt braku hetero-atomu w roli atomu wiążącego molekuły alkinów do powierzchni oraz tego że atom C wiążący molekułę do powierzchni jest nierozróżnialny od atomów C z łańcucha molekularnego. Docelowe równanie wygląda następująco:

$$\frac{I_{C1s}}{I_{Au4f}} = K_{DDT} \cdot \frac{[1 - \exp(-\frac{d - z_{C-Au}}{\lambda_{C1s}})]}{\exp(-\frac{d}{\lambda_{Au4f}})} \quad (20)$$

Gdzie, I_{C1s} to intensywność sygnału C 1s, I_{Au4f} to intensywność sygnału Au 4f, K_{DDT} to stała aparaturowa wyznaczana z pomocą pomiaru referencyjnego dla monowarstwy molekuł DDT, d to efektywna grubość monowarstwy, λ_{C1s} to średnia droga atenuacji sygnału fotoelektronów C 1s przez materiał monowarstwy, λ_{Au4f} to średnia droga atenuacji sygnału fotoelektronów Au 4f przez materiał monowarstwy oraz z_{C-Au} to długość wiązania pomiędzy ostatnim atomem podłoża a pierwszym atomem węgla molekuły. Długość z_{C-Au} została wyznaczona z pomocą metod DFT i wynosi $2.2\text{\AA}$.¹⁷⁷ Podobnie jak przy wyznaczaniu równania (13, również przy wyprowadzaniu równania (20 przyjęto założenie o znikomo niskim wpływie zamiany



Rys. 29 Wykres zależności efektywnej grubości od liczby n , czyli ilości grup CH_2 w łańcuchu molekularnym molekuł alkinów budujących badane monowarstwy.¹⁶⁸ Punkty na wykresie reprezentują wyznaczone wartości efektywnej grubości z danych pomiarowych, natomiast ciągła linia to wykres funkcji liniowej dopasowanej do punktów za pomocą regresji liniowej. Wykres zależności został ekstrapolowany do wartości $n = 0$.

monowarstwy atomów $S \rightarrow C$ na atenuację badanych sygnałów. W tym miejscu warto przypomnieć, że wyznaczona efektywna grubość monowarstwy jest mocno związana z pomiarem referencyjnym, i nie należy interpretować wartości tego parametru wprost. Natomiast, gdy zachowywane są stałe warunki pomiarów badanych monowarstw oraz wysoka jakość monowarstwy referencyjnej, równania (13) oraz (20) pozwalają na zmianę reprezentacji ilości materiału ze skali eksponencjalnej (intensywność sygnałów XPS) na skalę liniową (efektywna grubość). Zabieg ten sprawia, że porównywanie ilości materiału na próbek monowarstw molekuł o różnej ilości grup CH_2 staje się bardziej intuicyjne i klarowne. Po zastosowaniu równania (20) do całej rodziny monowarstw SAM zbudowanych z molekuł alkinów, wyniki umieszczono na wykresie, który widać na Rys. 29.

Do wyliczonych wartości efektywnej grubości dopasowano wykres funkcji liniowej w celu wyznaczenia zależności pomiędzy efektywną grubością monowarstw, a liczbą n , czyli ilością grup CH_2 w łańcuchu molekuł budujących dane monowarstwy. Uzyskano dopasowanie o

współczynnika $R^2 = 0.96$, co sugeruje, że monowarstwy z przedstawionego szeregu homologicznego wykazują podobny stopień uporządkowania, gęstość upakowania, rozkład powierzchni domen oraz gęstości defektów. Dodatkowo, ekstrapolowano wykres zależności poza posiadany zakres danych do $n = 0$, w celu wyznaczenia efektywnej grubości hipotetycznej monowarstwy molekuł $HC \equiv C - CH_3$ na Au(111). Wyznaczona wartość efektywnej grubości to $\sim 5.9 \text{ \AA}$, która jest bardzo zbliżona do geometrycznej długości kompleksu $Au - C \equiv C - CH_3$ wynoszącej $\sim 5.6 \text{ \AA}$, co sugeruje, że oś główna molekuł w hipotetycznej monowarstwie może być równoległa lub nachylona pod małym kątem do normalnej do powierzchni. Tego wniosku nie można bezpośrednio odnieść do monowarstw alkinów zawierających grupy CH_2 , ponieważ oś główna molekuł zmienia swoją geometrię, głównie ze względu na kąt wiązania pomiędzy atomem C zaangażowanym w wiązanie potrójne, a atomem C z pierwszej grupy CH_2 w łańcuchu molekularnym. Natomiast nadal możliwe jest przeniesienie uzyskanego wniosku do geometrii wiązania molekuł alkinów do powierzchni względem osi wiązania potrójnego, gdyż dla molekuł o $n = 0$ oś główna molekuły i oś wiązania potrójnego leżą na tej samej linii. Jest to o tyle wartościowa informacja, że interfejs pomiędzy molekułą a powierzchnią podłoża jest wyjątkowo trudny do zbadania, a przedstawiona metoda może wnieść dodatkowe wskazówki w stosunkowo prosty eksperymentalnie sposób. Podsumowując, niski poziom tlenu w połączeniu z faktem braku komponent odpowiadających utlenionym stanom atomów węgla w sygnale C 1s sugeruje, że atomy tlenu nie tylko nie są niezbędne, lecz wręcz są niepożądanym „zanieczyszczeniem”, który uniemożliwiają poprawne uporządkowanie monowarstw alkinów. Dodatkowo, liniowość zależności efektywnej grubości monowarstw od ilości grup CH_2 w łańcuchu molekularnym molekuł prekursorów sugeruje, że gęstość upakowania oraz kąt nachylenia osi głównej molekuł jest podobny w zakresie całej analizowanej tutaj serii alkinów.

	n = 5	n = 7	n = 9	n = 11
Adv. water contact angle	$113^{\circ} \pm 1^{\circ}$	$111^{\circ} \pm 1^{\circ}$	$113^{\circ} \pm 1^{\circ}$	$115^{\circ} \pm 1^{\circ}$

Tabela 2 Wyniki pomiarów dynamicznego kąta zwilżania dla monowarstw molekuł alkinów z liczbą grup CH_2 w łańcuchu molekularnym $n = 5, 7, 9, 11$.

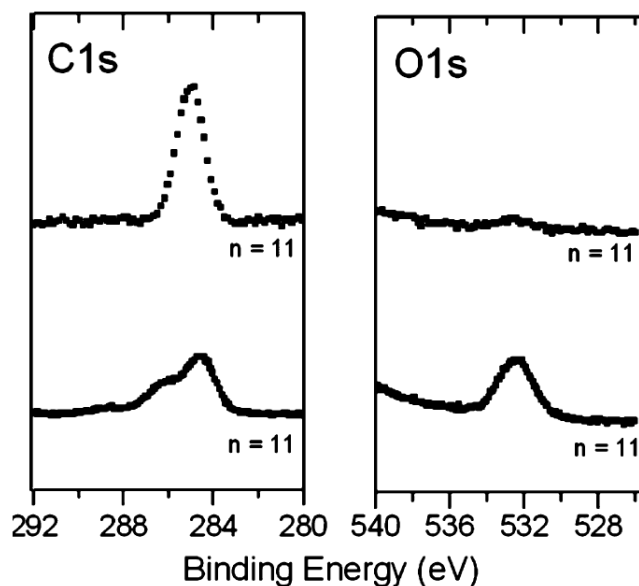
Ostatnią z metod użytą do określenia uporządkowania monowarstw SAM na bazie alkinów osadzonych na powierzchni Au(111) jest pomiar dynamicznego kąta zwilżania WCA. Pomiar ten pozwala na określenie trendu orientacji grupy końcowej w przestrzeni dla badanych monowarstw. Wyniki pomiarów zostały zamieszczone w Tabeli 2. Bazując na nich, można zaobserwować, że badana seria monowarstw wykazuje się wysoką i stałą wartością kąta zwilżania, która jest zgodna z wartościami dynamicznego kąta zwilżania dla monowarstwy referencyjnej DDT na Au(111) zmierzonymi zarówno przez autora rozprawy (112.6°), jak i danymi dla DDT/Au umieszczonych w dostępnej literaturze (112°)¹⁰⁴. Natomiast, jeżeli porównamy otrzymane tutaj wartości kąta zwilżania dla monowarstw alkinów z wartościami otrzymanymi przez autorów wcześniejszych prac ($89^{\circ} - 98^{\circ}$),¹⁶⁵ to są one znacząco wyższe. Jako, że monowarstwa referencyjna charakteryzuje się podobną budową molekuł, strukturą warstwy oraz identyczną grupą końcową co badane układy alkinów, to można przypuszczać, że monowarstwy o podobnej wartości kąta zwilżania będą wykazywały na podobny poziom gęstości upakowania molekuł oraz orientacji metylowej grupy funkcyjnej, co przekłada się na podobną strukturę uporządkowania obu typów monowarstw.

Podsumowując uzyskane wyniki możemy stwierdzić, że wszystkie przeprowadzone pomiary spektroskopowe oraz mikroskopowe, a także pomiary kąta zwilżania, wskazują na wysoką jakość próbek monowarstw alkinów na Au(111) przygotowanych metodą zaproponowaną przez autora pracy. Choć z żadnego z przeprowadzonych eksperymentów rozpatrywanych indywidualnie nie można wyciągnąć rozstrzygających wniosków, to fakt iż wszystkie te eksperymenty w sposób niezależny i komplementarny wskazują na wysoki poziom gęstości oraz uporządkowania tych monowarstw pozwala nam jednoznacznie potwierdzić tą hipotezę. W tym miejscu warto zauważyć, iż wszystkie pomiary zostały przeprowadzone niezależnie od siebie, na

próbki przygotowanych w dedykowanych seriach. Łącznie, do zebrania wyników przedstawionej w niniejszej pracy przygotowano 192 próbki metodą w wariacie poza komorą środowiskową GloveBox, z czego 164 próbki wykazywały wysoką wartość kąta zwilżania (w zakresie $110^{\circ} \pm 3^{\circ}$), co uznawano na poprawnie przygotowaną próbkę. Na podstawie powyższych liczb wyznaczono skuteczność metody na poziomie $\sim 85\%$. Przygotowano również 24 próbki metodą w wariacie wewnątrz komory środowiskowej GloveBox, z których 22 wykazały podobnie wysoką wartość kąta zwilżania. Skuteczność metody wzrosła zatem do $\sim 92\%$, co sugeruje, że wpływ koncentracji tlenu w środowisku eksperymentu ma charakter ciągły, a nie skokowy i każde dodatkowe ograniczenie obecności tlenu w trakcie wytwarzania monowarstw powinno doprowadzić do dalszego poprawienia skuteczności zaproponowanej metody formowania monowarstw alkinów na powierzchni metali.

3.1.4 Fabrykacja utlenionych monowarstw oraz eksperymenty starzeniowe

W celu weryfikacji zaproponowanej metody fabrykacji, przygotowano próbki monowarstwy alkinów – tetradecyny ($n=11$) bez przyjmowania specjalnych środków ograniczenia obecności tlenu w środowisku eksperymentu oraz przebadano je przy pomocy techniki XPS. Wyniki pomiarów, które zostały umieszczone na Rys. 30, potwierdzają fakt otrzymania przez autora pracy natlenionych próbek o bardzo zbliżonych charakterystykach do próbek opisanych we wcześniejszych publikacjach,¹⁶³ w szczególności mowa tu o (i) obecności składowych sygnału C 1s odpowiadających wysokim wartościom energii wiązania charakterystycznej dla procesu utleniania oraz (ii) wysokiej wartości stosunku intensywności sygnałów O 1s/C 1s. Kontrast w składzie molekularnym pomiędzy monowarstwą utlenioną a monowarstwą przygotowaną w warunkach ograniczenia ekspozycji na tlen, sugeruje, że reakcja z tlenem zachodzi w trakcie chemisorpcji molekuł prekursorów do powierzchni Au(111). W literaturze znane są przypadki, gdzie związki Au,^{178–180} pełniły rolę katalizującą reakcje utleniania związków z potrójnym wiązaniem $C \equiv C$, więc jest to prawdopodobne, że i w tym przypadku atomy na powierzchni



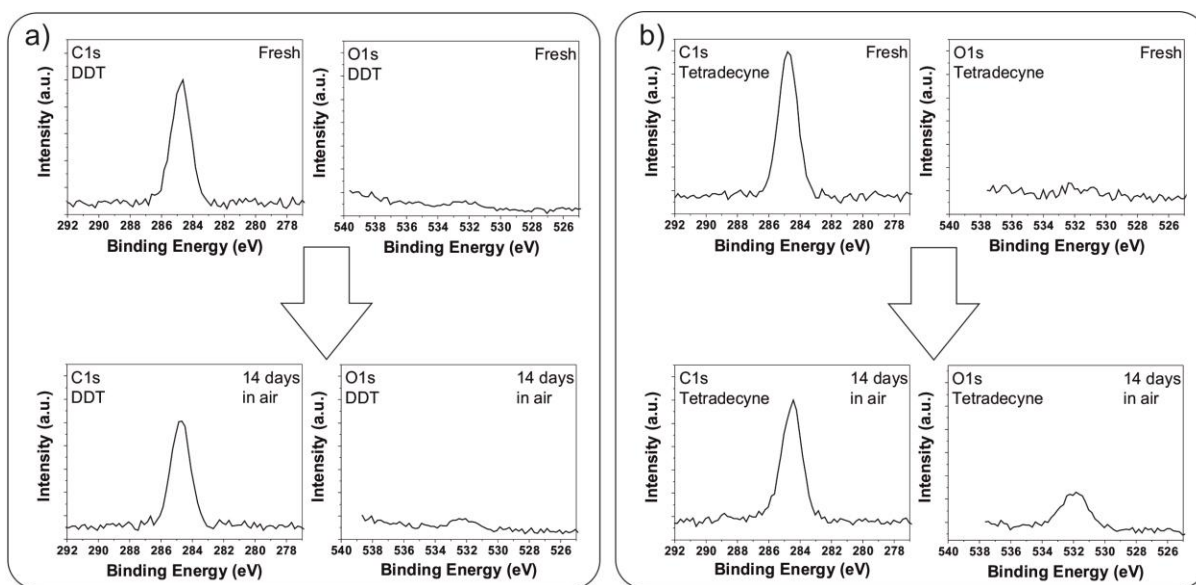
Rys. 30 Wykresy pomiarów XPS w zakresach C1s i O1s dla próbek monowarstwy tetradecyny ($n=11$) na Au(111) przygotowanych w warunkach beztlenowych (górne wykresy) oraz warunkach tlenowych (dolne wykresy).¹⁶⁸

spełniają podobną funkcję. Pomimo tego, że wykazanie, że Au jest katalizatorem utleniania alkinów użytych do formacji monowarstw SAM jest niewątpliwie interesującym kierunkiem dociekań, to niestety wykracza to poza zakres badań prezentowanych w niniejszej pracy.

W nawiązaniu do poprzedniego paragrafu, gdzie zostały przedstawione wyniki badań nad wpływem obecności tlenu w trakcie procesu formowania monowarstwy na bazie terminalnych alkinów, nasuwa się pytanie jak odporne są monowarstwy SAM alkinów po uformowaniu zwartej monowarstwy. Odpowiedź na to pytanie mogło by określić użyteczność monowarstw SAM alkinów w procesach przemysłowych oraz łatwość przeprowadzania szeregu innych badań, gdzie kontrolowanie atmosfery jest niewykonalne, stosunkowo trudne albo kosztowne. W tym celu przeprowadzono eksperymenty starzeniowe próbek monowarstw alkinów, polegające na fabrykacji oraz selekcji poprawnie uformowanych monowarstw, a następnie pozostawienie ich w zaciemnionym miejscu w ekspozycji na działanie powietrza przez 14 dni. Podany okres czasu został wybrany w oparciu o analogiczne eksperymenty przeprowadzona na monowarstwach alkanotoli.¹⁸¹ Do przeprowadzenia eksperymentu przygotowano dwie próbki: monowarstwy tetradecyny na powierzchni Au(111) oraz dodekanotiolu na tej samej powierzchni jako układu referencyjnego. Kompozycja molekularna oraz poziom tlenu były śledzone z pomocą pomiarów XPS, które odbyły się po raz pierwszy zaraz po wytworzeniu próbek, a następnie ponownie po 14 dniach ekspozycji na powietrze obu próbek. Wyniki zostały zebrane i są przedstawione na Rys. 31.

Po okresie ekspozycji, intensywność sygnału O 1s dla próbki referencyjnej wzrosła o około 70%, natomiast intensywność sygnału C 1s pozostała, w granicach błędu, na tym samym poziomie. W przypadku próbki alkinów również zaobserwowano wzrost intensywności sygnału O 1s. Niestety, ze względu na brak możliwości wyznaczenia piku O 1s zaraz po fabrykacji (intensywność sygnału jest na zbyt niskim poziomie w stosunku do szumu), nie jest możliwe skwantyfikowanie różnicy przed i po ekspozycji tej próbki na powietrze. Możliwe jest natomiast przeprowadzenie analizy porównawczej dynamiki zmian sygnału O1s w stosunku do próbki referencyjnej. W tym miejscu jest wyraźnie widoczna różnica pomiędzy monowarstwami, ponieważ sygnał O 1s próbki tetradecyny na Au(111) jest ~2.5 razy bardziej intensywny niż w przypadku monowarstwy dodekanotiolu. Biorąc pod uwagę podobną strukturę krystaliczną dla obu typów monowarstw

SAM (jak wykazano w poprzednim rozdziale) oraz fakt podobnej długości molekuł tworzących te monowarstwy (co oznacza podobny poziom tłumienia sygnału XPS), możemy przyjąć, że stosunek intensywności sygnałów O 1s dla badanych próbek jest zbliżony do stosunku koncentracji atomów tlenu na interfejsie molekula-metal. Z otrzymanych wyników wynika, że podatność na utlenianie monowarstw alkinów jest większa niż w przypadku analogicznych monowarstw alkanotoli. Dodatkowo, jeżeli porównamy sygnał O 1s świeżo przygotowanej próbki alkinów w warunkach z dostępnością tlenu (patrz Rys. 30) oraz próbki przygotowanej w warunkach ograniczenia poziomu tlenu, którą pozostawiliśmy na działanie tlenu atmosferycznego przez 14 dni (patrz Rys. 31) to zauważymy, że intensywność sygnału dla pierwszej z próbek jest większa o około 40%. Ta różnica jest zastanawiająca, ponieważ koncentracja tlenu w roztworze alkoholu etylowego jest około ~35 razy mniejsza niż w powietrzu, a także czas ekspozycji próbki na tlen w przypadku fabrykacji „tlenowej”, nie poddanej procesowi starzenia był ~20 krótszy. Oba czynniki powinny spowodować znaczne spowolnienie przebiegu reakcji utleniania molekuł monowarstwy, natomiast obserwowana jest znacznie większa ilość produktów, co w połączeniu z faktem



Rys. 31 Wykresy wyników eksperymentów starzeniowych monowarstw dodekanotolu na Au(111) (a) oraz tetradecyny na Au(111) (b). Górne wykresy reprezentują widma sygnałów C1s i O1s zebrane zaraz po fabrykacji próbek, natomiast dolne przedstawiają widma tych samych sygnałów po okresie 14 dni ekspozycji na działanie powietrza.

mówiącym, że aby dana reakcja miała szansę zajść to wszystkie jej substraty muszą znaleźć się w bliskim sąsiedztwie, sugeruje, że zwarta monowarstwa SAM alkinów skutecznie utrudnia penetrację cząsteczek tlenu w głąb monowarstwy do interfejsu pomiędzy monowarstwą a podłożem.

Analiza sygnałów C 1s dla próbek alkinów przed oraz po ekspozycji na powietrze, wykazała zwiększenie szerokości połówkowej pik C 1s po ekspozycji o około 15% (z wartości 1.8 eV do 2.05 eV). Dodatkowo, pik ten przestał być symetryczny, na co wskazuje pojawienie się niezerowej skośności dopasowania do pik C 1s w stronę wyższych energii wiązania. Oba efekty można wytłumaczyć pojawieniem się dodatkowej, wysoko energetycznej komponenty sygnału C 1s, prawdopodobnie będącej manifestacją pojawienia się utlenionych grup węgla w systemie. Niestety, dokładne oznaczenie ilościowe powstałej komponenty nie było możliwe, bazując na otrzymanych danych, ze względu na ich niską rozdzielczość. Podobnie jak przy analizie sygnałów O 1s, warto porównać sygnały C 1s dla świeżej próbki przygotowanej w warunkach „tlenowych” oraz próbki przygotowanej „beztlenowo”, lecz wystawioną na działanie powietrza przez 14 dni. Główną różnicą pomiędzy tymi próbkami, jest to że dla pierwszej z nich obserwowany jest znaczny pik odpowiadający utlenionym grupom węgla, natomiast w przypadku drugiej z próbek, choć jesteśmy w stanie zidentyfikować obecność wysoko energetycznej komponenty sygnału C 1s, to oznaczenie ilościowe jest niemożliwe ze względu na jej zbyt niską intensywność. Podobnie jak w przypadku analizy sygnału O 1s wynik ten wyraźnie pokazuje, że proces utleniania zachodzi znacznie bardziej efektywnie podczas procesu formowania warstwy niż już po jej uformowaniu gdzie dobrze uporządkowana struktura warstwy stanowi przeszkodę dla cząsteczek tlenu. Efekty poszerzania pik C1s oraz wystąpienia skośności nie pojawiły dla próbki referencyjnej alkanotiolu, co jest zrozumiałe ponieważ atomem ulegającym utlenieniu w trakcie procesu starzenia jest atom S, którego sygnał nie był śladowany w trakcie eksperymentu.

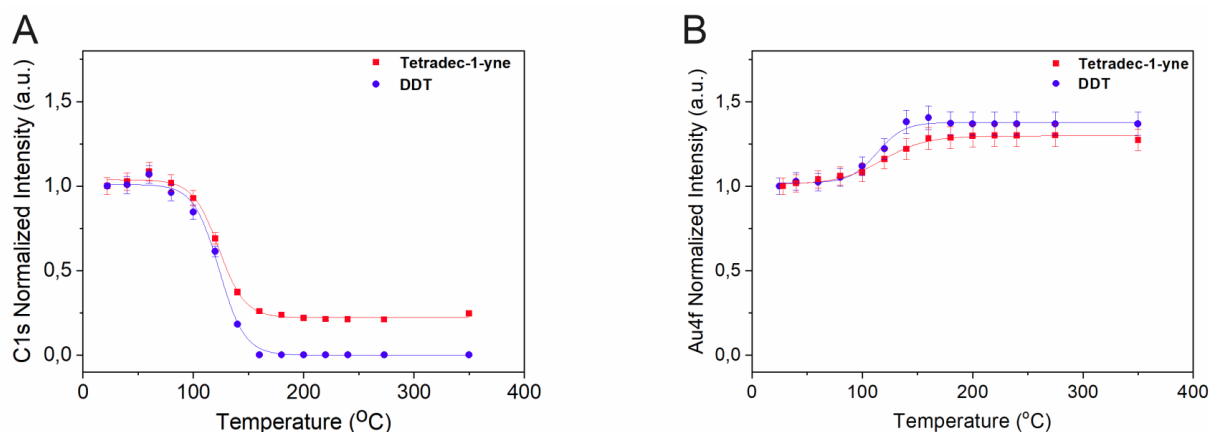
Podsumowując, można stwierdzić, że monowarstwy SAM alkinów przygotowane proponowaną przez autora pracy metodą, charakteryzują się odpornością na utlenianie, jednakże jest ona mniejsza niż w przypadku modelowych układów SAM – alkanotiolu na Au(111). W związku z powyższym, można dojść do wniosku, że możliwa jest praca z monowarstwami SAM alkinów bez

ściśle kontrolowanej atmosfery, aczkolwiek rekomendowane jest przeprowadzanie eksperymentów w stosunkowo krótkim oknie czasowym (do 24 godzin), które zaczyna się zaraz po zakończeniu procesu fabrykacji.

3.1.5 Stabilność monowarstw SAM alkinów

Stabilność monowarstw SAM jest szerokim pojęciem, które można rozumieć na wiele sposobów. Na przykład, odporność monowarstw SAM na wpływ tlenu w powietrzu można nazwać pewnym rodzajem stabilności. Kolejnymi rodzajami stabilności w kontekście monowarstw SAM są: odporność na temperaturę lub odporność monowarstwy na wymianę konkurencyjnymi molekułami. Ogólnie rzecz ujmując, stabilność można zdefiniować jako odporność układu na fizyko-chemiczne bodźce zewnętrzne. W tym rozdziale zostaną opisane eksperymenty próbujące stabilność termiczną oraz stabilność na wymianę monowarstw alkinów osadzonych na powierzchni Au(111).

W pierwszym etapie pomiarów analizie stabilności termicznej poddano monowarstwę tetradecyny ($n = 11$) oraz dodekanotiolu, jako układ referencyjny. Do eksperymentu wykorzystano układ spektroskopii XPS, w którym zainstalowano uchwyt na próbki z wbudowanym grzejnikiem. Aby uzyskać powtarzalne warunki wymiany ciepła dla badanych próbek wykorzystano kontroler grzejnika ze specjalnym programem kontroli temperatury. Pierwszym krokiem pomiaru było zebranie sygnałów Au 4f, C 1s, O 1s oraz S 2p (tylko dla próbek dodekanotiolu) w temperaturze pokojowej, w celu zweryfikowania jakości próbek, a następnie włączono program grzania. W kolejnym kroku podwyższono temperaturę do 40°C w tempie 5 °C/*min*. Po osiągnięciu zadanej temperatury odczekano 5 minut w celu stabilizacji temperatury próbki, a następnie przeprowadzano pomiar XPS. Sygnałami zbieranymi w wyższych temperaturach były Au 4f i C 1s, ponieważ są to jedyne sygnały wspólne dla obu próbek. Po zakończeniu zbierania widma XPS, procedurę podgrzewania powtarzano, tak aby uzyskać kolejne punkty pomiarowe co 20°C w zakresie temperatur od 40°C do 240°C. Zebrano również dwa dodatkowe punkty pomiarowe dla temperatur 275°C oraz 350°C, aby sprawdzić zachowanie próbek dla bardzo wysokich temperatur. Układ XPS wykorzystany w tych pomiarach był identyczny do opisanego w rozdziale 3.1.3. Dla każdego z zebranych widm przeprowadzono analizę ilościową, w wyniku której uzyskano wartości intensywności sygnałów C 1s oraz Au 4f, które następnie znormalizowano do



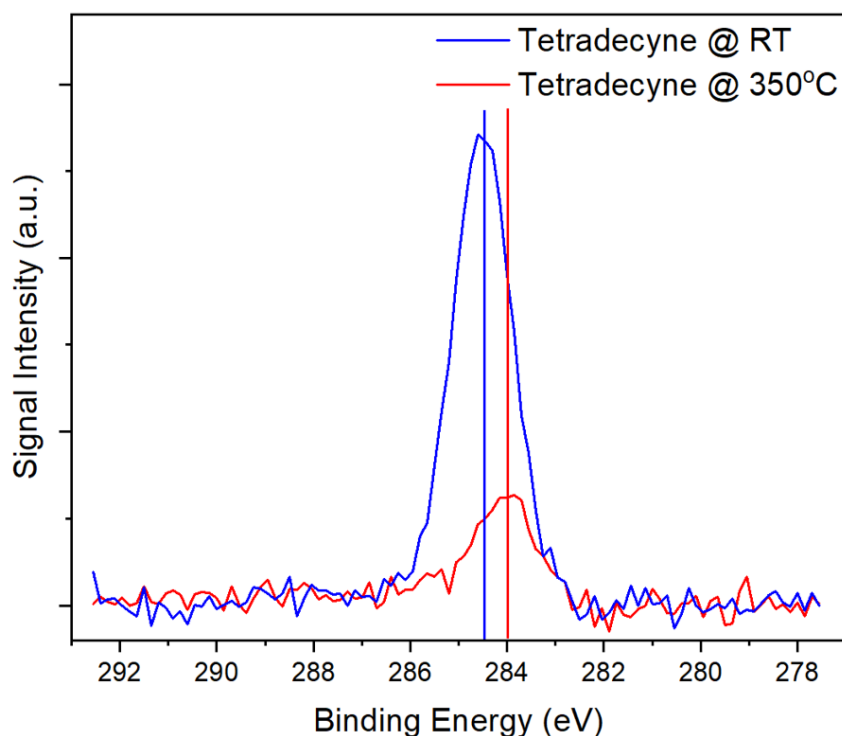
Rys. 32 Wykresy wyników analizy ilościowej eksperymentów stabilności termicznej próbek tetradecyny na Au(111) (czerwony) oraz dodekanotiolu na Au(111) (niebieski) dla sygnałów C 1s (A) oraz Au 4f (B). Punkty na wykresach reprezentują punkty pomiarowe (wraz z niepewnościami), natomiast ciągła linia to wykres trendu dopasowanego do danych.

wartości intensywności jaką zarejestrowano dla próbki w temperaturze pokojowej. Wykresy przedstawiające wynik opisanej analizy zostały umieszczone na Rys. 32.

Bazując na wykresie dynamiki sygnału C 1s, można zauważyć, że w początkowych etapach eksperymentu, sygnał C 1s nieznacznie rośnie dla obu badanych próbek i osiąga maksymalną wartość w temperaturze 60°C. Jako że obserwowany jest wzrost sygnału, to stosunkowo bezpiecznym założeniem jest brak desorpcji molekuł monowarstwy z powierzchni na tym etapie, co sprowadza się do tego, że parametr I_{C1s}^0 z równania (8) pozostaje stały. Sprawia to, że wzrost sygnału C 1s jest wywołany przez czynnik eksponencjalny równania, co wskazuje, że atenuacja sygnału została zmniejszona w wyniku działania temperatury. Taka sytuacja może zostać spowodowana między innymi przez desorpcją cienkiej warstwy wody z powierzchni monowarstwy, która w niewielkich ilościach może być obecna na powierzchni próbki a jej obecność na powierzchni utrudnia dotarcie fotoelektronów z atomów węgla do detektora. W temperaturach powyżej 60°C, obserwowany jest wyraźny spadek intensywności sygnału dla obu próbek, który jest obecny aż do temperatur około 160 – 180°C. Aby skwantyfikować tempo zmniejszania się intensywności sygnału C 1s, do danych pochodzących z pomiarów obu próbek dopasowano wykres sparametryzowanej funkcji sigmoidalnej:

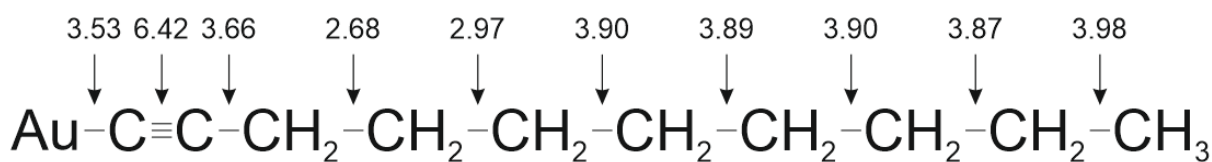
$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + \exp((T - T_0) C)} + A_2 \quad (21)$$

gdzie y to znormalizowana intensywność sygnału, T to temperatura, A_1 to amplituda zmiany sygnału, A_2 to poziom sygnału po zmianie, T_0 to centrum przełamania funkcji (w °C), C to parametr określający dynamikę zmian sygnału wraz ze zmianą temperatury (w $1/^\circ\text{C}$). Współczynnik dT dla próbki monowarstwy molekuł dodekanotiolu wynosi $C = 0.0862 \text{ } 1/^\circ\text{C}$, dla próbki monowarstwy molekuł tetradecyny wynosi $C = 0.0508 \text{ } 1/^\circ\text{C}$, natomiast współczynnik mówiący o centrum przełamania funkcji T_0 dla próbki monowarstwy molekuł dodekanotiolu wynosi $T_0 = 122.6^\circ\text{C}$, dla próbki monowarstwy molekuł tetradecyny wynosi $T_0 = 122.8^\circ\text{C}$, co wskazuje, że tempo spadku intensywności dla obu próbek jest porównywalne. Miejsce, gdzie przebiegi eksperymentu dla badanych próbek zaczynają się znacznie różnić, są temperatury powyżej 180°C . Dla referencyjnej monowarstwy tiolu, sygnał C 1s zaczyna być nierozróżnialny od szumów tła, natomiast w przypadku próbki alkinów obserwowany jest wyraźny sygnał na poziomie $\sim 30\%$ intensywności sygnału zmierzonego dla próbki w temperaturze pokojowej. Co ciekawe, intensywność sygnału C 1s alkinów jest stabilna w temperaturach nawet do 350°C . Oprócz intensywności, sam kształt pików C 1s próbki monowarstwy alkinów ulega zmianie, co staje się widoczne, jeżeli porównamy pomiary XPS alkinów w temperaturze pokojowej i w temperaturze 350°C , co zostało zaprezentowane na Rys. 33. Zmianie uległa pozycja centrum pików, co przejawiało się przesunięciem pików w stronę niższych energii z 284.6 eV (w temperaturze pokojowej) do 284.0 eV (w temperaturze 350°C).



Rys. 33 Wykres widma C1s dla próbek tetradecyny na Au(111) w temperaturze pokojowej (niebieski wykres) oraz w temperaturze 350°C. Prostopadłe linie reprezentują położenie centrum pików.

Przeliczenie intensywności sygnału C 1s dla próbki alkinów w temperaturze 350°C na efektywną grubość próbki daje wynik 4.4Å, co sugeruje że w wyniku działania wysokiej temperatury na monowarstwę tetradecyny następuje przerwanie wiązania pomiędzy trzecim a czwartym atomem w łańcuchu molekularnym, licząc od powierzchni podłoża. Jako, że procesy desorpcji termicznej jest uzależniony od stabilności najstabszego wiązania chemicznego w układzie możemy przypuszczać, że takim właśnie wiązaniem jest wiązanie pomiędzy trzecim, a czwartym atomem węgla monowarstwy tetradecyny. Powyższy wniosek popierają również wyliczenia DFT dla wolnostojących molekuł tetradecyny, gdzie atom wodoru z grupy alkynowej ($H - C \equiv C -$) został zastąpiony atomem złota. Schemat wyliczonych wartości energii wiązań w opisanym układzie został przedstawiony na Rys. 34. Jest to interesująca własność badanego układu SAM, ponieważ spośród monowarstw SAM bazujących na najczęściej używanych grupach czołowych tiolowej bądź selenolowej, najstabsze wiązanie układu jest bezpośrednio związane z



Rys. 34 Wyznaczone wartości energii wiązania dla poszczególnych wiązań w molekuale decyny powiązanej z atomem Au na bazie obliczeń DFT. Jednostką energii wiązań są elektronowolty (eV). Najślabse wiązanie znajduje się pomiędzy atomem C3 a C4, numerując od atomów grupy czołowej.

atomem wiążącym molekuły do powierzchni podłoża i występuje pomiędzy tym atomem a pierwszym atomem węgla w łańcuchu molekularnym.¹⁸² Nawet uznając, że oba atomy węgla zaangażowane w wiązanie potrójne tetradecyny tworzą grupę wiążącą, to nadal najślabse wiązanie systemu znajduje się poza bezpośrednim sąsiedztwem tej grupy. Obliczenia zostały przeprowadzone przez grupę prof. dr hab. Mariusza Krawca z Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie z użyciem symulacji DFT. Wartości energii wiązań wyznaczono jako różnicę pomiędzy energią swobodną kompleksu Au – molekuła oraz sumę energii swobodnej fragmentów kompleksu po dysocjacji poszczególnych wiązań.

Jak zostało wcześniej wspomniane, położenie pików C 1s próbki monowarstwy tetradecyny przesunęło się z 284.6 eV do 284.2 eV w wyniku działania temperatury. Według tablic XPS pik o energii 284.6 eV odpowiada atomom węgla w hybrydyzacji sp^3 natomiast pik o energii 284.2 eV odpowiada atomom węgla w hybrydyzacji sp^2 , co sugeruje, że po desorpcji większości łańcucha molekularnego następuje transformacja pozostałego na powierzchni materiału do atomów o hybrydyzacji sp^2 . Aczkolwiek, istnieje również alternatywna i bardziej prawdopodobna hipoteza tłumacząca dokonane obserwacje. Desorpcja większości łańcucha molekularnego „odstąpiła” atomy węgla znajdujące się przy powierzchni. To „odstąpienie” spowodowałoby zmniejszenie osłabienia komponentu sygnału o energii 284.0 eV pochodzącej od atomów, które znajdują się w hybrydyzacji sp . W połączeniu ze zmniejszeniem się intensywności komponenty sp^3 , efektywnie doprowadziłoby do wyrównania udziału obu komponent w sygnale C 1s. Dodatkowym efektem dopełniającym obraz jest poszerzenie pików XPS, co jest spowodowane zwiększeniem współczynnika rozproszenia fotoelektronów na co raz intensywniej wibrujących atomach

monowarstwy wraz ze wzrostem temperatury.¹⁸³ Jest możliwe, że nałożenie efektów zwiększenia udziału komponenty *sp* wraz temperaturowym poszerzeniem pików C 1s mogło doprowadzić do powstania kumulatywnego pików obserwowanego dla próbki monowarstwy tetradecyny w temperaturze 350°C. Dodatkowo, w trakcie pomiarów temperaturowych zaobserwowano wysoką stabilność sygnału C 1s w wysokich temperaturach, zarówno pod względem intensywności, jak i położenia, co może świadczyć o polimeryzacji pomiędzy sąsiadującymi molekułami. Ten efekt manifestowałby się pojawieniem się pojedynczego pików w pozycji 284.2 eV w widmie C 1s, co odpowiada komponente *sp*². Aby rozstrzygnąć ten dylemat należałoby przeprowadzić analogiczny eksperyment przy użyciu wysokorozdzielczego XPS (HRXPS) na źródle synchrotronowym. Wyższe parametry rozdzielczości energetycznej pozwoliłyby na pozyskanie dokładnego obrazu struktury sygnału C 1s dla badanego układu. Niestety, przeprowadzanie pomiarów z udziałem źródeł synchrotronowych leży poza zakresem niniejszej pracy.

Obserwacje jakie można dokonać na podstawie danych z widm sygnału Au 4f są spójne z tym co zostało zaobserwowane na bazie widm sygnału C 1s. Do zebranych danych widm Au 4f dopasowano funkcję sigmoidalną i podobnie jak w przypadku widm C 1s wyznaczono parametry przełamania funkcji T_0 oraz współczynnika dT , które wynoszą odpowiednio: $T_0 = 113.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $C = 0.0820\text{ }1/^{\circ}\text{C}$ dla próbki DDT oraz $T_0 = 118.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $C = 0.0505\text{ }1/^{\circ}\text{C}$ dla próbki tetradecyny. Powyższe wartości współczynniki są zbliżone z wartościami wyznaczonymi na podstawie sygnału C 1s. Jednakże intensywność sygnału Au 4f zaczyna wzrastać wraz ze wzrostem temperatury, zarówno w przypadku próbki monowarstwy DDT, jak i monowarstwy tetradecyny, co stoi w bezpośrednim kontraście do zachowania sygnału C 1s. Efekt ten można wytłumaczyć tym, że po desorpcji fragmentów molekuł monowarstwy, sygnał pochodzący od Au – atomów podłoża, musi przejść przez cieńszą monowarstwę rozpraszającą i tym samym intensywność sygnału Au 4f, jaki dociera do detektora jest większy w wyższych temperaturach niż w temperaturze pokojowej. Jeśli porównamy przebiegi eksperymentu pomiędzy próbkami to zauważymy, że w przypadku monowarstwy DDT sygnał Au 4f osiąga wyższą wartość intensywności niż sygnał z próbki tetradecyny, co jest spójne z zachowaniem sygnału C 1s i wynika z jedynie częściowej desorpcji monowarstwy w przypadku tetradecyny.

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono pomiary XPS w rosnących temperaturach próbek DDT oraz tetradecyny. Z wyników wyłania się przejrzysty obraz w którym stabilność termiczna obu monowarstw jest bardzo podobna. Jednakże w przypadku monowarstwy tetradecyny termiczna desorpcja nie prowadzi do usunięcia całej monowarstwy w analizowanym zakresie temperatur, a jedynie jej większej części, najprawdopodobniej poprzez rozerwanie wiązania C-C znajdującego się w pobliżu wiązania $C\equiv C$. Wynik ten wskazuje na znacznie większą stabilność wiązania molekuł alkinów do powierzchni Au(111) w porównaniu do monowarstw na bazie tioli, pomimo podobnej stabilności termicznej monowarstw, która jest uwarunkowana przez najśłabsze wiązanie danego układu. Warto zaznaczyć, iż pozostała monowarstwa w przypadku wygrzewania alkinów jest stabilna w temperaturach sięgających, co najmniej, do 350°C . W tym miejscu należy podkreślić że obliczenia DFT¹⁶⁴ porównujące stabilność wiązania Au-C (~ 3 eV) oraz Au-S (~ 1.5 eV) w analogicznych molekułach alkinów i tioli na bazie benzenu wykazały w przybliżeniu dwukrotnie większą energię wiązania w przypadku pierwszego z tych wiązań. Biorąc pod uwagę, że otrzymana w tych obliczeniach energia wiązania Au-S jest bardzo podobna do tej jaką otrzymano (~ 1.4 eV) w eksperymencie termicznie programowanej desorpcji dla aromatycznych tioli na bazie naftalenu¹⁵⁶ można oszacować (na podstawie równania Redheda), że otrzymanie energii desorpcji na poziomie wartości ~ 3 eV w analogicznym eksperymencie (przy założeniu że desorpcja następuje w wyniku przzerwania wiązania Au-C) wymagałoby temperatury desorpcji w zakresie $\sim 730^{\circ}\text{C}$. Te obliczenia i eksperymenty są zatem spójne z obserwowaną tutaj stabilnością grupy wiążącej Au-C w zakresie co najmniej do 350°C i to pomimo znacznie wolniejszego procesu analizy termicznej w pomiarach XPS.

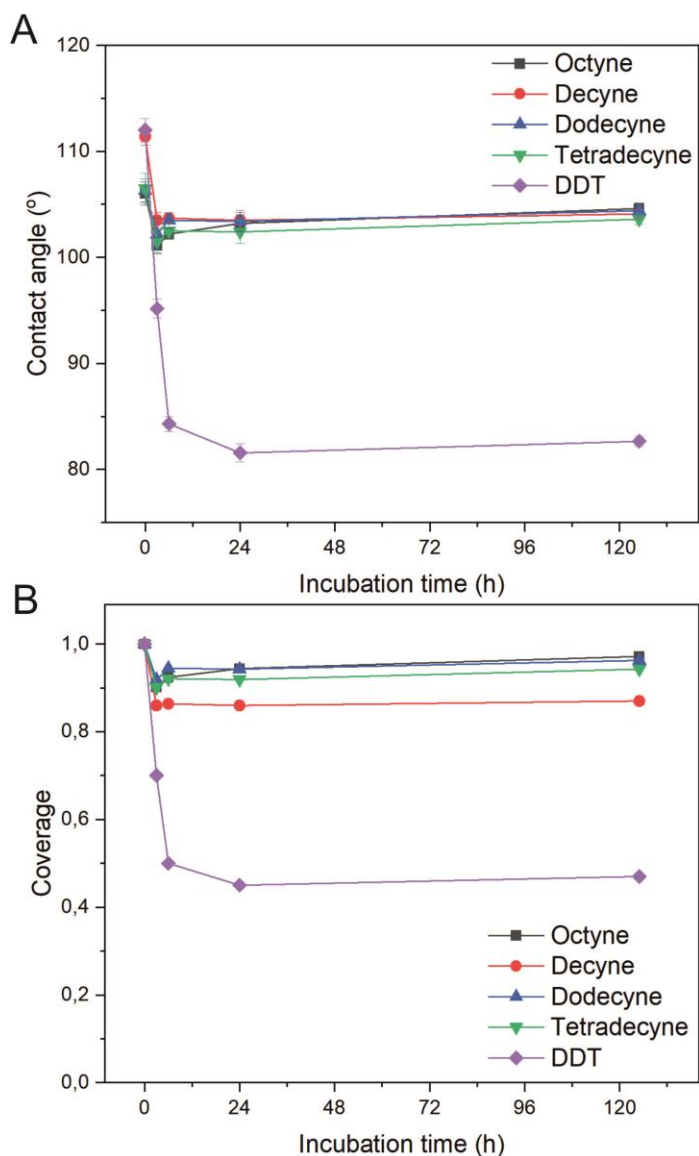
Następnym parametrem, względem którego można porównywać szeroko pojętą stabilność pomiędzy różnymi rodzajami monowarstw SAM jest odporność na wymianę konkurencyjnymi molekułami. Eksperymenty wymiany opierają się o założenie, że w pełni uformowana monowarstwa, czyli taka której dalsza inkubacja w roztworze prekursorów nie polepsza parametrów opisujących uporządkowanie (tj. wielkość domen monowarstwy, intensywność sygnałów charakterystycznych w pomiarach XPS czy IRRAS, kąt zwilżania), osiąga stan minimum energetycznego w danych warunkach. Krajobraz energetyczny monowarstw SAM

zależy głównie od trzech komponent: energii wiązania molekuł do powierzchni, energii oddziaływań van der Waals'a pomiędzy łańcuchami molekularnymi sąsiadujących molekuł w monowarstwie oraz oddziaływaniem z otoczeniem poprzez grupę końcową. W momencie, gdy w eksperymencie wymiany biorą udział analogiczne układy SAM, które posiadają podobną strukturę łańcucha molekularnego, gęstość upakowania, grupę końcową oraz stopień uporządkowania, a różnią się jedynie grupą wiążącą do powierzchni, to możemy bezpiecznie założyć, że różnica w poziomie minimum energetycznego badanych systemów będzie głównie zależna od energii wiązania molekuł do powierzchni. W przypadku eksperymentów wymiany w których biorą udział układy alkinów na Au(111) i dodekanotiolu na Au(111), powyższe założenia można uznać za spełnione, na co wskazują wcześniej przeprowadzone badania nad strukturą, uporządkowaniem i własnościami wspomnianych monowarstw.

Sam eksperyment wymiany polega na inkubacji w pełni uformowanych monowarstw SAM w roztworze konkurencyjnych molekuł, które również posiadają potencjał do uformowania monowarstw SAM. Od razu po rozpoczęciu inkubacji, molekuły konkurencyjnej monowarstwy chemisorbują na powierzchni lub wręcz wymieniają molekuły próbki, w wysokoenergetycznych pozycjach, takich jak defekty monowarstwy lub podłoża, granice domen czy krawędzie ziaren lub tarasów podłoża.¹⁸⁴ Następnie, wraz z upływem czasu, te załączki monowarstw próbują dokonać ekspansji na teren zajęty przez pierwotną monowarstwę próbki. Pokrycie powierzchni jest zależne głównie od tego, która z monowarstw jest w stanie wytworzyć układ o niższej energii, przy czym możliwymi rezultatami jest całkowita wymiana, częściowa wymiana lub brak wymiany poza początkowym etapem adsorpcji w wysokoenergetycznych pozycjach. Aby monitorować zarówno dynamikę, jak i efekty opisanego procesu, konieczne jest wprowadzenie pewnego rodzaju markera do struktury molekuł monowarstwy badanej lub molekuł monowarstwy konkurencyjnej, takiej jak grupy końcowej o specyficznej sygnaturze w spektroskopii IRRAS, bądź XPS. Alternatywnie, można użyć grupy końcowej o polarności odwrotnej do molekuł w badanych monowarstwach, co umożliwi śledzenie eksperymentu z pomocą bardzo prostej i szybkiej metody – pomiaru dynamicznego kąta zwilżania. Aby dokonać sprawdzenia stanu próbki, należy ją wyjąć z roztworu molekuł konkurencyjnych, przepłukać czystym rozpuszczalnikiem, co

efektywnie zamraża proces wymiany, a następnie przeprowadzić pomiar. Tutaj, bezspornie, najbardziej optymalną metodą jest pomiar kąta zwilżania, ponieważ przy użyciu tej metody, ilość czasu jaką spędza próbka w ekspozycji do warunków atmosferycznych jest najkrótsza spośród metod branych pod uwagę w planowaniu eksperymentów wymiany. Jest to wyjątkowo ważny aspekt eksperymentu w sytuacji, gdy badane monowarstwy są szczególnie wrażliwe na oksydację. Zaletą ta przeważa nawet nad inwazyjnością pomiaru, gdyż w trakcie pomiaru osadzana jest na powierzchni próbki kropla rozpuszczalnika. Dodatkowo, odpowiedni wybór rozpuszczalnika może zrekomensować wspomnianą wadę metody, na przykład gdy stosowany jest mocno polarny rozpuszczalnik do próbkowania hydrofobowych powierzchni, takich jak monowarstwy SAM z grupą końcową CH_3 .

Biorąc pod uwagę opisane ograniczenia, eksperyment wymiany przeprowadzono w następujący sposób: Świeżo przygotowane próbki monowarstw alkinów $HC \equiv C(CH_2)_nCH_3$, gdzie $n = 5, 7, 9, 11$ na Au(111) oraz dodekanetiolu $HS(CH_2)_{11}CH_3$ na Au(111) zostały podane pomiarom kąta zwilżania, tak aby otrzymać pomiar w czasie $t = 0$. użytą cieczą do pomiarów była ultraczysta woda dejonizowana (przewodnictwo na poziomie $\sim 0.07 \mu S$). Następnie badane próbki zostały włożone do roztworu molekuly kwasu 16-merkptoheksadekanowego ($HS(CH_2)_{15}COOH$) rozpuszczonych w etanolu, w stężeniu 1mM. Po odczekaniu 3 godzin, próbki wciągnięto z roztworów, przepłukano czystym etanolem, wysuszono i wykonano kolejny pomiar kąta zwilżania. Po pomiarze, próbki przepłukano ponownie etanolem i wysuszono, po czym włożono do roztworu molekuł konkurencyjnych. Kolejne pomiar wykonano po upływie 6, 24 i 125 godzin kumulatywnej inkubacji. Dokładne warunki pomiarów kąta zwilżania zostały przedstawione w rozdziale 2.4.



Rys. 35 Wykresy przedstawiające wyniki eksperymentów wymiany dla próbek alkinów na Au(111) oraz dodekanetolu na Au(111). Górny wykres (a) pokazuje zależność kąta zwilżania od czasu inkubacji próbki w roztworze konkurencyjnych molekuł, natomiast dolny wykres (b) pokazuje te same dane przeliczone jako stopień pokrycia powierzchni monowarstwą pierwotną.

pojawia się, gdy przeliczymy otrzymane wyniki na stopień pokrycia. Po zakończonym eksperymencie, próbki alkinów wykazywały stopień pokrycia na poziomie między 85 – 95%, co sugeruje, że monowarstwy SAM alkinów nie są wymieniane przez molekuły analogicznych

Wyniki pomiarów zostały zebrane i przeliczone na stopień pokrycia powierzchni przez pierwotną monowarstwą SAM z użyciem równania Cassie'go (Równanie (19)). Wykresy przedstawiające wyniki eksperymentu jako wartość kąta zwilżania oraz jako stopień pokrycia, zostały umieszczone na Rys. 35. Na wykresie kąta zwilżania badanych monowarstw w funkcji czasu inkubacji (Rys. 35a), w początkowym etapie procesu jest widoczny spadek kąta zwilżania o kilka stopni dla każdej z badanych próbek. Jest to manifestacja opisanego efektu adsorpcji molekuł w wysokoenergetycznych pozycjach na powierzchni i jest początkowym stadium każdego procesu wymiany.

W kolejnych pomiarach nastąpiło wyraźne spłaszczenie linii trendu, co spowodowało, że wartość kąta zwilżania utrzymała się na stałym, wysokim poziomie. Ten sam obraz

alkanotiole. Zastawiającym jest fakt braku zależności pomiędzy długością molekuł badanych monowarstw SAM alkinów, a końcową wartością kąta zwilżania, choć takowa została zaobserwowana dla szeregu innych monowarstw w tym dla alkanotiole pełniących w tej pracy rolę układu referencyjnego.³⁹ Obserwacja ta sugeruje, że monowarstwy alkinów są całkowicie odporne na wymianę molekułami alkanotiole, a wariancja rezultatów wynika z losowych przyczyn, np.: koncentracji defektów monowarstwy lub/i podłoża. Otrzymane wyniki dla badanych monowarstw SAM alkinów wyraźnie kontrastują z wynikami dla monowarstwy referencyjnej. W danych kąta zwilżania monowarstwy referencyjnej obserwowany jest wyraźny trend spadkowy o charakterze zaniku eksponencjalnego, który wygasa się na poziomie $\sim 82^\circ$. Odpowiadający temu wynikowi stopień pokrycia wynosi ~ 0.45 , który jest poniżej bariery 0.5, co sugeruje, że monowarstwa SAM molekuł konkurencyjnych $HS(CH_2)_{15}COOH$ na Au(111) jest nieco bardziej stabilną strukturą od monowarstwy DDT na Au(111). Najbardziej prawdopodobnym wyjaśnieniem tego faktu jest to, że wydłużenie łańcucha molekularnego powoduje zwiększenie oddziaływań van der Waalsa pomiędzy sąsiadującymi molekułami, co dodatkowo stabilizuje układ monowarstwy. Z punktu widzenia energetyki systemu, można by powiedzieć, że zmniejszenie czynnika entalpowego jest większe, co do wartości bezwzględnej, niż zwiększenie czynnika entropowego, wynikającego ze zwiększenia ilości stopni swobody układu, przy zmianie molekuł DDT na molekuły $HS(CH_2)_{15}COOH$ w monowarstwie. Interesującym jest to, że wydłużenie łańcucha jedynie o cztery grupy CH_2 powoduje tak znaczące różnice w wynikach eksperymentów wymiany, co dodatkowo wspiera hipotezę, że monowarstwy alkinów są znacząco bardziej stabilne na proces wymiany od monowarstw alkanotiole. Przywołując postulowane założenie o wysokim podobieństwie struktur porównywanych do siebie systemów alkinów i alkanotiole, można wysnuć wniosek, że zaobserwowana różnica w stabilności układów wynika głównie z wymiany grupy czołowej z tiolowej $-SH$ na grupę acetylenową $-C \equiv CH$. Ponieważ proces wymiany wymaga przzerwania wiązania molekuły z podłożem metalicznym, otrzymane w tym rozdziale wyniki jednoznacznie wskazują na znacznie większą stabilność wiązania Au-C w porównaniu do standardowo używanego wiązania Au-S. Taki wniosek jest spójny z obliczeniami na bazie teorii funkcjonału gęstości (DFT) wskazującymi na znacznie większą energię wiązania Au-C w stosunku do wiązania Au-S dla analogicznych monowarstw z acetylenową i tiolową grupą wiążącą.^{164,185}

Z przeprowadzonych eksperymentów próbkujących stabilność, wyłania się obraz monowarstw SAM na bazie alkinów na podłożu Au(111), jako posiadających znacznie silniejsze wiązanie z podłożem Au(111), ale także nieznacznie bardziej podatnych na utlenianie tlenem z powietrza niż standardowe monowarstwy SAM na bazie alkanotiole. Te cechy sprawiają, że monowarstwy alkinów mogą odznaczać się większą użytecznością, a także szerszym zakresem zastosowań niż obecny standard w dziedzinie monowarstw SAM – alkanotiole na Au(111). Z punktu widzenia siły wiązań, zarówno eksperymenty, jak i dostępne obliczenia DFT wskazują wyraźnie na wiązanie do podłoża molekuł alkinów $Au - C$ jako znacznie silniejsze niż wiązanie do podłoża molekuł alkanotiole $Au - S$, co potencjalnie może mieć znaczący wpływ na transport ładunku poprzez molekuly. Poszukiwania odpowiedzi na to pytanie zostało opisane w kolejnym rozdziale.

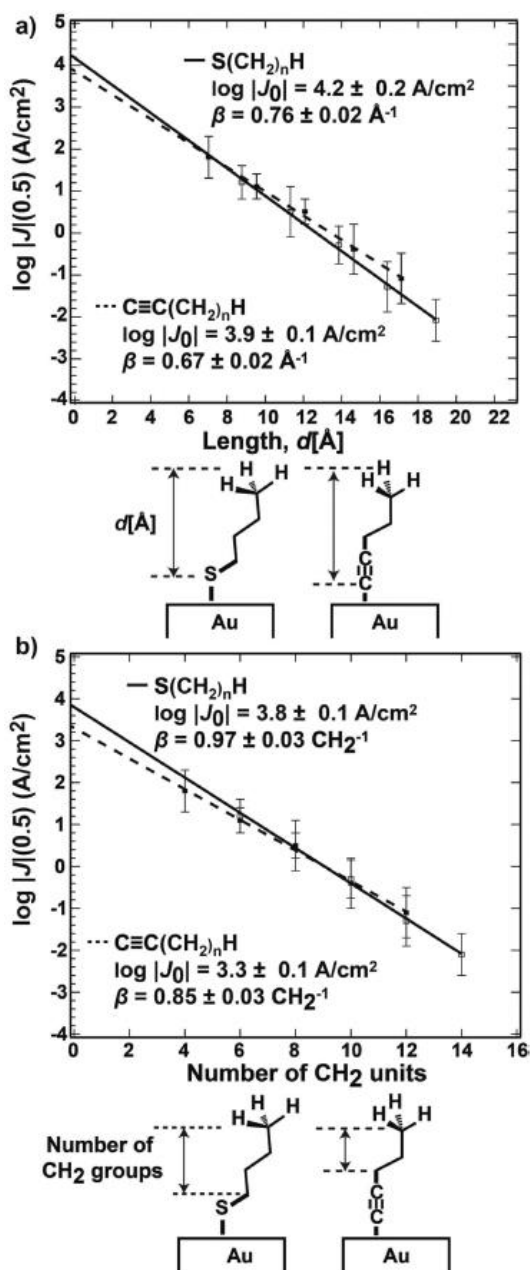
3.1.6 Transport ładunku wzdłuż molekuł alkinów

Jednym ze słabo zbadanych, a jednocześnie bardzo istotnych zagadnień elektroniki molekularnej jest interakcja molekuł z powierzchnią oraz wpływ tej interakcji na transport ładunku przez molekuly. Zagadnienie to sprawia trudność naukowcom z wielu względów takich jak brak bezpośredniego fizycznego dostępu do wiązania molekuł z powierzchnią, znacząca niepewność w ustaleniu motywu oraz geometrii wiązania do powierzchni, czy brak możliwości ustalenia konformacji molekuł w trakcie eksperymentu. Wszystkie te problemy utrudniają przeprowadzanie pomiarów porównawczych. Możliwym rozwiązaniem jest zastosowanie monowarstw SAM jako platformy do pomiarów przewodnictwa molekuł organicznych. Ze względu na swoją gęsto upakowaną strukturę „stojących” molekuł, monowarstwy SAM w naturalny sposób definiują konformację tworzących je molekuł oraz geometrię wiązania pomiędzy molekułami a zewnętrznymi elektrodami metalowymi, zwłaszcza że jedna z nich jest podłożem na którym powstają. Taka kontrola nad geometrią układu pozwala w sposób dobrze zdefiniowany i systematyczny porównywać ze sobą struktury molekularne różniące się typem łańcucha węglowodorowego czy też rodzajem grupy wiążącej lub funkcyjnej. Te zalety układów SAM w analizie przewodnictwa molekularnego w pełni wykorzystuje metoda złącza wielkopowierzchniowego typu eGaN, która rozwiązując problem formowania drugiej (poza metalicznym podłożem monowarstwy) elektrody metalicznej stała się obecnie jedną z najbardziej dokładnych metod wykorzystywanych do pomiaru transportu ładunku przez molekuly organiczne. Warunkiem na skorzystanie z opisanych powyżej walorów zastosowania monowarstw SAM do analizy przewodnictwa molekularnego jest możliwość wytworzenia wysokiej jakości próbek porównywanych monowarstw o podobnej gęstości upakowania, tak aby możliwe było powiązanie obserwowanych zmian w przewodnictwie z modyfikacją konkretnego parametru strukturalnego molekuł tworzących te monowarstwy. Powyższy warunek spełniają monowarstwy alkinów na Au(111) oraz monowarstwy alkanotiole na Au(111), co zostało wykazane w poprzednich rozdziałach niniejszej rozprawy.

W literaturze można znaleźć wyniki prób określenia wpływu wiązania $Au - C$ typu σ na własności transportu ładunku. Przeprowadzono kilka eksperymentów z w których wiązanie $Au -$

C zostało wytworzone z użyciem (i) grupy trimetylocynowej ($-SnMe_3$) i łańcucha alkilowego lub grupy aromatycznej^{186–188} oraz (ii) grupy trimetylosilylowej ($-SiMe_3$) z łańcuchami molekularnymi ze sprzężonych wiązań wielokrotnych (skoniugowanych)¹⁸⁹. Pomiary powyższych związków monomolekularnym złączem typu „break junction” wykazały od 10 do 100 krotnie większe tempo transportu niż w analogicznych związkach z grupą aminową lub tiolową jako grupą wiążącą. Jednym z sugerowanych przez autorów interpretacji tego faktu jest to, że wprowadzenie heteroatomu do grupy wiążącej zwiększa rezystywność złącza i efektywnie zmniejsza jej przewodnictwo. Kolejną z postawionych hipotez, jaką można znaleźć w literaturze przedmiotu jest powiązanie siły wiązania z tempem transportu ładunku – grupy chemiczne tworzące silniejsze wiązania z podłożem (tj. $Au-S$ lub $Au-NH_2$) powinny wykazywać wyższą przewodność niż te grupy, które wykazują słabsze oddziaływanie z podłożem (np. $Au-OOC$ i $Au-NC$).^{116,189} Natomiast w bezpośrednim kontraście stoją badania *Salomon et al.*,¹⁹⁰ gdzie autorzy zademonstrowali przy użyciu wielkopowierzchniowego złącza z elektrodą rtęciową Hg , że molekuły oddziaływujące z elektrodą przez słabe oddziaływania van der Waalsa ($-CH_3/Hg$) i te tworzące silne wiązania kowalencyjne ($-S/Hg$) wykazują zbliżone własności transportowe. Te sprzeczne raporty, sugerują że w kwestii wpływu grupy wiążącej na przewodność molekuł organicznych konsensus nie został jeszcze osiągnięty.

Według autora niniejszej pracy, brak jednoznacznej odpowiedzi wynika z nałożenia na siebie wielu efektów (m.in. nieoznaczonej konformacji molekuł w trakcie pomiaru lub braku powtarzalności w tworzeniu kontaktu z elektrodą), które mogą wpływać na mierzone wartości prądu tunelowego, a nie są związane z siłą wiązania molekuł do podłoża. W związku z powyższym, przeprowadzono eksperyment porównawczy na systemach, które zostały dokładnie scharakteryzowane pod względem struktury, uporządkowania i konformacji wewnątrz monowarstwy oraz zadbanie, aby w wyniku zmiany grupy wiążącej molekuł do podłoża, parametry systemu, oprócz siły wiązania, pozostały na podobnym poziomie. Do pomiarów wybrano monowarstwy SAM alkinów z szeregu $HC \equiv C(CH_2)_nCH_3$, gdzie $n = 3, 5, 7, 9, 11, 13$ na podłożu $Au(111)$ oraz monowarstwy SAM alkanotiole z szeregu $HS(CH_2)_nCH_3$, gdzie $n = 3, 5, 7, 9, 11, 13$ na podłożu $Au(111)$. Technika użytą w eksperymencie do zmierzenia prądu tunelowego przez



Rys. 36 Wykresy wyników pomiarów prądu tunelowego metodą eGaln dla monowarstw SAM molekuł $HC \equiv C(CH_2)_nCH_3$, gdzie $n = 3, 5, 7, 9, 11, 13$ na Au(111) oraz molekuł $HS(CH_2)_nCH_3$, gdzie $n = 3, 5, 7, 9, 11, 13$ na Au(111), jako logarytm gęstości prądu w funkcji (a) długości molekuly oraz (b) ilości grup CH₂ w łańcuchu molekularnym.¹⁴⁹ Dokładniejszy opis znajduje się w tekście.

wymienione monowarstwy było wielkopowierzchniowe złącze typu eGaln. Procedura przeprowadzenia pomiaru oraz analizy wyników została opisana w rozdziale 2.6.4.

Na Rys. 36 przedstawiono rezultaty analizy wyników eksperymentu w formie wykresów logarytmu wartości gęstości prądu (dla napięcia 0.5V) w funkcji długości molekuł badanej monowarstwy, przy czym długość jest wyznaczana jako odległość od jądra atomu wiążącego (C lub S) do jądra terminalnego atomu wodoru (Rys. 36a), lub ilości grup alkilowych w łańcuchu molekularnym (Rys. 36b). Puste punkty umieszczone na wykresie reprezentują punkty pomiarowe próbek monowarstw alkanotolioli wraz z niepewnościami pomiarowymi, natomiast pełne punkty reprezentują punkty pomiarowe monowarstw alkinów. Linie oznaczają wykresy funkcji liniowych dopasowanych do danych metodą najmniejszych kwadratów dla wyników monowarstw alkanotolioli (linie ciągłe) i alkinów (linie przerywane). Przeprowadzona analiza pozwala na wyznaczenie parametrów procesu tunelowania, które wynoszą odpowiednio

$\log|J_0| = 4.2(0.2) \text{ A/cm}^2$ i $\beta = 0.76(0.02) \text{ \AA}^{-1}$ dla szeregu alkanotoli oraz $\log|J_0| = 3.9(0.1) \text{ A/cm}^2$ i $\beta = 0.67(0.02) \text{ \AA}^{-1}$ dla szeregu alkinów, gdy rozważamy wyniki w funkcji długości molekuł (Rys. 36a). Gdy porównamy powyższe wartości prądu wstrzykiwania $\log|J_0|$ obu z badanymi szeregami, które są statystycznie nierozróżnialne od siebie, można dojść do wniosku, że w zakresie jaki jesteśmy w stanie zmierzyć, zmiana grupy czołowej z tiolowej na acetylenową nie przynosi znaczącej zmiany do prądu wstrzykiwania. Jest to szczególnie zaskakujące, ponieważ wspomniana zmiana grupy czołowej powoduje znaczące zmiany w krajobrazie energetycznym molekuly oraz interfejsu pomiędzy podłożem a molekułą, czego dowiodły przeprowadzone eksperymenty termiczne i wymiany opisane w rozdziale 3.1.5. Większe różnice pomiędzy zbadanymi szeregami molekuł ujawniają się, gdy porównamy wartości parametru tłumienia β , aczkolwiek mierzona niepewność pomiarowa na poziomie około $\sigma_{\log} \approx 0.5$, skłania ku przekonaniu, że obserwowana różnica może być artefaktem pomiaru. Jest to szczególnie widoczne, gdy porównamy wyniki pomiarów monowarstw szeregu alkanotoli i alkinów w funkcji ilości grup CH_2 w łańcuchu molekularnym. Ten sposób reprezentacji danych jest szczególnie przydatny w sytuacji, gdy porównywane systemy monowarstw SAM różnią się długością grupy wiążącej, co sprawia, że ilość grup CH_2 w łańcuchu molekularnym jest lepszym wyznacznikiem zmienności molekuł wewnątrz szeregu. Proponowany zabieg sprowadza się do pominięcia całej grupy czołowej z wyznaczania zmienności długości molekuł i efektywnie przesuwając wykres funkcji dla szeregu alkinów w stronę niższych wartości na osi x, co w przypadku gdy współczynnik kierunkowy funkcji liniowej jest ujemny, sprawia że wyraz wolny zmniejsza wartość. Stąd wniosek, że w reprezentacji danych jako funkcji ilości grup CH_2 w łańcuchu molekularnym, współczynnik tłumienia β można wspólnie porównywać, natomiast wartość parametru $\log|J_0|$ może być zaniżona lub zawyżona w zależności od relatywnej długości grupy czołowej. Wykres wyników w dyskutowanej konwencji został umieszczony na Rys. 36b i zawiera on wartości parametrów procesu tunelowania, które wynoszą odpowiednio $\log|J_0| = 3.8(0.1) \text{ A/cm}^2$ i $\beta = 0.97(0.03) \text{ CH}_2^{-1}$ dla szeregu alkanotoli oraz $\log|J_0| = 3.3(0.1) \text{ A/cm}^2$ i $\beta = 0.85(0.03) \text{ CH}_2^{-1}$ dla szeregu alkinów. Zgodnie z przypuszczeniami, różnica w wartościach parametru $\log|J_0|$ pomiędzy badanymi szeregami zwiększyła się i przestały być one statystycznie

nierozróżnialne, aczkolwiek należy traktować to jako sztucznie wytworzony artefakt analizy. Natomiast w przypadku parametru β , różnica nadal jest widoczna, z tym że każdy z punktów pomiarowych nakłada się na swój odpowiednik z przeciwnego szeregu, co poddaje w wątpliwość istnienie efektu, szczególnie że obserwowana różnica jest niewielka i wynosi około $\sim 2 \cdot (\sigma_{\beta,SH} + \sigma_{\beta,C \equiv C})$, gdzie $\sigma_{\beta,x}$ to niepewność wyznaczenia parametru β dla szeregu x.

3.1.7 Podsumowanie

Niniejszy rozdział został poświęcony studiom nad nowym typem monowarstw SAM na bazie terminalnych alkinów osadzanych na podłożu Au(111). W trakcie badań wykazano, że wbrew powszechnemu przekonaniu, możliwe jest uzyskanie czystych chemicznie, nieutlenionych i wysoko uporządkowanych próbek monowarstw. Dokonano tego poprzez dodanie do standardowej procedury fabrykacji próbek SAM etapu odtleniania rozpuszczalnika przed wytworzeniem roztworu prekursorów oraz dostosowania protokołu do minimalizacji ekspozycji próbek, roztworów i podłoży na tlen w powietrzu. Wydajność zaproponowanej procedury fabrykacji, którą określono na bazie ponad 250 próbek, oscyluje pomiędzy 80 – 90% w zależności od stopnia zastosowania środków ostrożności i użytych do tego narzędzi.

Następnie próbki monowarstw SAM alkinów zostały szczegółowo scharakteryzowane przy pomocy technik STM, IRRAS, XPS oraz WCA. Analiza wyników ujawniła znaczące podobieństwo monowarstw SAM alkinów do monowarstw SAM alkanotoli, które uważane są za standard wśród naukowców w dziedzinie SAM. Ze zdjęć STM wynika, że alkiny na Au(111) wykazują strukturę $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ z periodem o długości około $\sim 5\text{\AA}$. Widma spektroskopii IRRAS przedstawiają liniową zależność pomiędzy intensywnością pasma 2920 cm^{-1} od ilości grup CH_2 w łańcuchu badanej monowarstwy, co świadczy o zachowaniu uporządkowania molekuł wewnątrz monowarstw w badanym zakresie zmiany długości tworzących je molekuł. Analiza widm XPS wykazała brak tlenu w strukturze monowarstw alkinów oraz liniową zależność efektywnej grubości monowarstwy (wyznaczonej na podstawie sygnału C1s) od ilości grup CH_2 w łańcuchu molekuł monowarstwy, co dodatkowo wzmacnia wnioski wyciągnięte z analizy IRRAS. Zmierzone kąty zwilżania monowarstw alkinów wynosiły powyżej $> 110^\circ$ i są bardzo zbliżone do analogicznych wartości dla monowarstw alkanotoli, co sprawia że możemy przypuszczać, że gęstość upakowania, pokrycie powierzchni podłoża oraz orientacja grupy końcowej również wygląda podobnie dla obu typów monowarstw. Co ciekawe, pomiar kąta zwilżania okazał się użytecznym narzędziem do szybkiej dyskryminacji pomiędzy próbkami wysokiej i niskiej jakości. Przeprowadzono również pomiar XPS na poprawnie wytworzonych próbkach alkinów, które

spędziły znaczącą ilość czasu w ekspozycji na powietrze i zaobserwowano wyższe tempo utleniania próbek w porównaniu do monowarstw alkanotoli.

Opracowanie wiarygodnej procedury fabrykacji monowarstw alkinów na Au(111) oraz ich wysokie podobieństwo do monowarstw alkanotoli, pozwoliły na przeprowadzenie unikalnego zestawu eksperymentów, ponieważ jedyną znaczącą różnicą pomiędzy wymienionymi typami monowarstw jest sposób łączenia molekuły do powierzchni. Jest to ważne osiągnięcie, ponieważ badania interfejsu molekula-podłoże nie otrzymały wymaganej uwagi ze względu na wprowadzanie szeregu niezamierzonych efektów przy zmianie grupy wiążącej, co utrudnia rozstrzygnięcie pomiędzy prostą korelacją, a związkiem przyczynowym. Eksperyment, mający na celu powiązanie siły wiązania molekuł do powierzchni z własnościami transportu ładunku wzdłuż molekuł rozpoczęto od pomiarów stabilności termicznej i odporności na wymianę. Oba wymienione eksperymenty zgodnie wskazały na grupę acetylenową jako grupę tworzącą znacząco silniejsze wiązanie z atomami Au niż grupa tiolowa. Powyższy wniosek został również wyciągnięty z dotychczasowych obliczeń DFT nad swobodną molekułą alkinu z podczepionym atomem Au. Następnie wyznaczono parametry złącza molekularnego na bazie monowarstw z szeregu homologicznego alkinów oraz alkanotoli przy użyciu techniki złącza wielkopowierzchniowego typu „eGaln”. Analiza statystyczna wyników wykazała brak różnic w gęstości prądu wstrzykiwania $\log|J_0|$ oraz minimalne różnice w parametrze tłumienia β pomiędzy monowarstwami alkinów i monowarstwami alkanotoli. Ze względu na zastosowane podejście, można stwierdzić z dużą dozą prawdopodobieństwa, że zmiana siły wiązania (co jest główną konsekwencją zmiany grupy wiążącej) nie wpływa znacząco na konduktancję monowarstw SAM.

3.2 Naftaleny

3.2.1 Wprowadzenie

Drogą do optymalizacji struktury i własności monowarstw SAM może być zmiana wiązania monowarstwy z podłożem metalicznym poprzez wykorzystanie innego pierwiastka z tej samej grupy układu okresowego. W ten sposób możliwe jest teoretycznie uzyskanie monowarstw o podobnej gęstości i strukturze upakowania ale zmodyfikowanej sile wiązania do podłożem, co pozwoliłoby określić wpływ tego podstawowego parametru na transport ładunku w układach SAM. W przypadku zastosowania takiego podejścia do tioli, odpowiednimi alternatywami, które można rozważać są monowarstwy selenoli ($-SeH$) oraz telurków ($-TeH$). Jednakże, ze względu na stosunkowo niską trwałość telurków, monowarstwy SAM tworzone przez ten typ molekuł organicznych należą do rzadkości.¹⁹¹ Dlatego interesującym kierunkiem tak określonej modyfikacji są monowarstwy SAM na bazie selenoli.

Jak już wspomniano, podobny stopień uporządkowania pomiędzy porównywanymi monowarstwami SAM ma kluczowe znaczenie w kontekście badań nad ich przewodnością, co wymusza zoptymalizowanie kompozycji łańcucha molekularnego oraz grupy końcowej. W swojej pracy, autorzy Ossowski *et al.*¹⁵⁶ porównali ze sobą parę systemów molekularnych SAM na bazie molekuł: 6-cyjanonaftaneno-2-tiolu (NC-NapS) oraz 6-cyjanonaftaleno-2-selenolu (NC-NapSe) osadzonych na podłożu Au(111), które jak wykazano tworzą struktury o podobnej gęstości upakowania. W wyniku szeregu eksperymentów oraz obliczeń autorzy tej pracy wykazali wyższą stabilność wiązania Au-Se w stosunku do wiązania Au-S oraz niższą stabilność wiązania Se-C w stosunku do wiązania S-C. Zdaniem autorów efekt ten ma zasadniczy wpływ na stabilność termiczną oraz własności przewodnictwa monowarstw SAM. W związku z tym, że procesy termiczne próbują stabilność systemu jako całości, niższa stabilność wiązania Se-C w porównaniu do S-C prowadzi do niższej stabilności termicznej układu NC-NapSe/Au(111) w stosunku NC-NapS/Au(111). Natomiast, badania transportu ładunku obu układów metodą Resonant Auger Electron Spectroscopy (RAES), wykazały brak zauważalnej różnicy w wartości współczynnika transmisji dla obu typów molekuł. Wynik ten jest o tyle interesujący, iż w literaturze przedmiotu

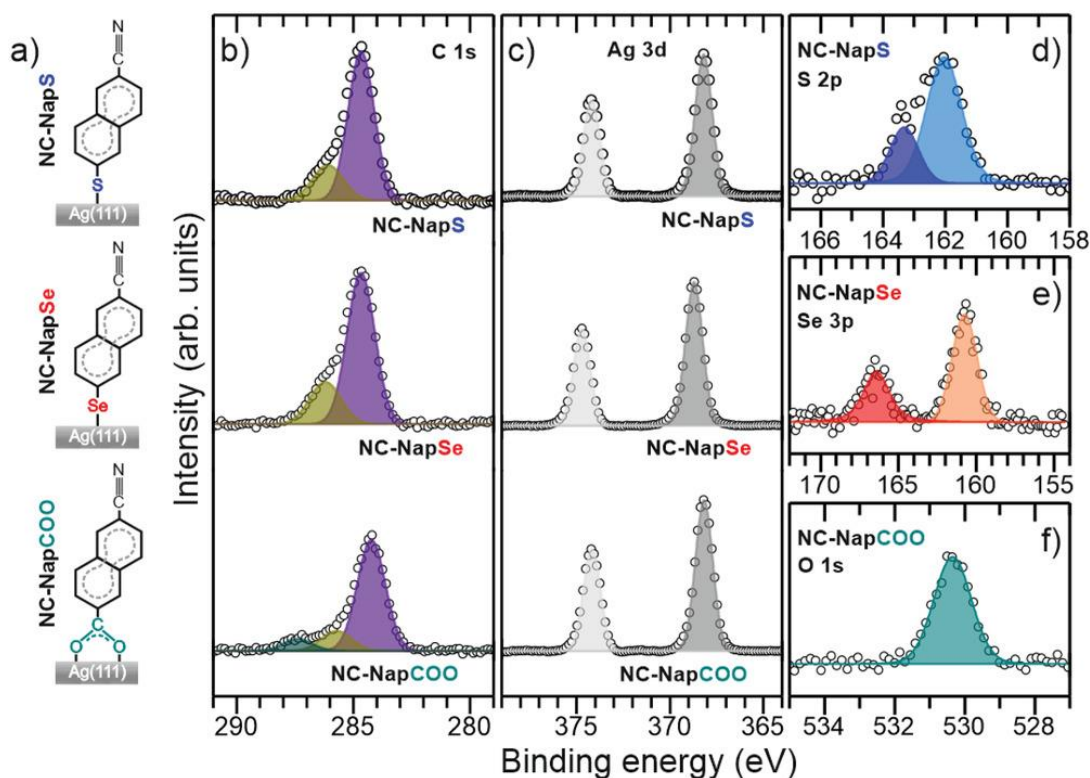
można znaleźć prace, z których wynika, że własności przewodnictwa monowarstw SAM powinny silnie zależeć od siły wiązania grupy czołowej z powierzchnią podłoża.^{192–196}

W celu lepszego zrozumienia wpływu siły wiązania molekula-metal na przewodnictwo w układach SAM zdecydowano się na przeprowadzenie kolejnych badań NC-NapSe oraz NC-NapS osadzonych na innym podłożu metalicznym jakim jest Ag(111) – Rys. 37a. Do charakteryzacji monowarstw wykorzystano spektroskopie XPS, oraz goniometrię WCA, a także przeprowadzono pierwsze pomiary z wykorzystaniem nowopowstałego układu złącza eGaN. Co istotne, w ramach realizacji tego projektu, poszerzono także zestaw analizowanych systemów SAM o układ NC-NapCOO,^{197–199} który reprezentuje rodzinę monowarstw z podwójnym jonowym wiązaniem molekuł do powierzchni (Rys. 37a), tak aby zbadać wpływ zmiany typu wiązania na własności transportu ładunku wzdłuż molekuł.

3.2.2 Struktura monowarstw na bazie naftalenów

Monowarstwy NC-NapS/Ag oraz NC-NapSe/Ag przygotowane zostały standardową metodą (patrz rozdział 3.1.2) poprzez inkubację podłoża Ag(111) w roztworze odpowiednich molekuł w etanolu o stężeniu 1mM. W przypadku monowarstw NC-NapCOO/Ag, zmodyfikowano standardową metodę tworzenia monowarstwy – tj. skrócono czas inkubacji podłoża w roztworze do 5 minut, kierując się wynikami wcześniejszych badań tworzenia wysoce uporządkowanych monowarstw SAM z karboksylkową grupą wiążącą jakie były prowadzone w zespole Prof. Cyganika.^{200,201} Pozostałe parametry procesu tworzenia monowarstwy SAM pozostały bez zmian. Do pomiarów XPS, static-SIMS oraz WCA użyto próbek wytworzonych na podłożu as-deposited (AS); do temperaturowych pomiarów SIMS jako podłoże wykorzystano cienkie warstwy Ag(111) na mice; do pomiarów transportu ładunku metodą eGaN wykorzystano podłoża typu template-stripped (TS).

Na Rys. 37(b-f) przedstawiono wyniki pomiarów XPS dla przygotowanych próbek schematycznie przedstawionych na Rys. 37a.²⁰² Dla wszystkich monowarstw, w zakresie spektralnym 279 – 291 eV (Rys. 37b) zaobserwowano obecność dominującego pików C 1s, który świadczy o obecności atomów C zaangażowanych w grupę naftalenową.^{156,203} Dla NC-NapS/Ag oraz NC-NapSe/Ag główny komponent pików C 1s znajduje się w pozycji $BE \approx 284.7$ eV, natomiast dla NC-NapCOO/Ag pozycja głównej składowej tego sygnału przesuwana się o ~ 0.5 eV do pozycji $BE \approx 284.2$ eV. Podobny efekt pojawia się również w innych eksperymentach porównujących systemy SAM na bazie molekuł aromatycznych z grupą wiążącą COO- i S-.^{200,201,204} Efekt ten może zostać wyjaśniony przez tworzenie znacznego momentu dipolowego na interfejsie pomiędzy podłożem a molekułą w przypadku wiązania COO-Ag ze względu na jego jonowy charakter. Podobny efekt jest obserwowany także dla wyżej energetycznych komponentów sygnału C 1s, tj. obserwowane jest przesunięcie o ~ 0.4 eV komponenty pochodzącej od grupy nitrylowej,²⁰⁵ gdzie pik dla próbek NC-NapS/Ag oraz NC-NapSe/Ag znajduje się w pozycji $BE \approx 286.1$ eV, natomiast dla próbki NC-NapCOO/Ag pozycja pików to 285.7 eV. Różnicę w wielkości efektu przesunięcia składowej C 1s pochodzącej od grupy nitrylowej w stosunku do składowej pochodzącej od naftalenu można przypisać niższej intensywności sygnału pochodzącego od grupy nitrylowej, a



Rys. 37 Wykresy przedstawiające wyniki pomiarów XPS dla systemów SAM na bazie NC-NapS, NC-NapSe, NC-NapCOO.²⁰² (a) Poglądowy schemat molekuł wewnątrz monowarstw; (b) Spektrogramy pików C1s badanych próbek w zakresie energii 279-291 eV, (c) Spektrogramy pików Ag3d badanych próbek w zakresie energii 364-379 eV; Spektrogramy dla pików charakteryzujących grupę wiążącą badanych próbek: (d) piki S2p w zakresie 158-167 eV dla próbki NC-NapS, (e) piki Se3p w zakresie 154-172 eV dla próbki NC-NapSe, oraz (f) pik O1s w zakresie 527-535 eV dla próbki NC-NapCOO.

także większemu dystansowi atomu węgla tej grupy funkcyjnej od warstwy dipolowej utworzonej przez wiązania Ag-O. Ponadto, dla próbki NC-NapCOO/Ag obserwowany jest dodatkowy pik o relatywnie niskiej intensywności w położeniu $BE \approx 287.3\text{ eV}$, który można przypisać do atomu C w grupie COO^- tworzącej wiązanie z podłożem Ag.^{200,201,206–208}

W zakresie sygnału S 2p o energii 158 – 167 eV dla próbki NC-NapS/Ag (Rys. 37d) zaobserwowano pojedynczy dublet pików w pozycji dominującego pików $S\ 2p_{3/2}$ $BE \approx 162.0\text{ eV}$, który wskazuje na obecność dobrze zdefiniowanego wiązania Ag-S pomiędzy molekułami monowarstwy a podłożem. Nie zaobserwowano wyżej lub niżej energetycznych pików w zakresie S 2p, co świadczy o braku zarówno utlenionych lub niezwiązanych grup tiolowych jak i

pojedynczych atomów S na podłożu Ag. W analogiczny sposób przeprowadzono także analizę dla sygnału Se 3p w zakresie energetycznym 154 – 172 eV dla próbki NC-NapSe/Ag (Rys. 37e), gdzie całe widmo sygnału jest dobrze opisane poprzez dopasowanie pojedynczego dubletu z dominującą komponentą $Se\ 3p_{3/2}$ w pozycji $BE \approx 162.0\ eV$. Pozycja dubletu pokrywa się z danymi literaturowymi opisującymi dobrze określone wiązanie grupy selenolowej z atomami metali bez wkładu od utlenionych lub niezwiązanych grup selenolowych.²⁰⁹ W przypadku próbki NC-NapCOO/Ag zakresem użytym do analizy wiązania molekuły do podłoża był zakres O 1s o energii 527 – 535 eV (Rys. 37f), gdzie zaobserwowano pojedynczy, symetryczny pik w pozycji 530.6 eV, co jednoznacznie wskazuje na utworzenie podwójnego wiązania O-Ag pomiędzy grupą karboksylową i podłożem.^{200,201,207,208}

Monowarstwa SAM	Efektywna grubość
NC-NapS	~1.25 nm
NC-NapSe	~1.31 nm
NC-NapCOO	~1.08 nm

Tabela 3 Wyniki obliczeń wartości grubości efektywnej badanych monowarstw SAM na podstawie pomiarów XPS.

W widmach Ag 3d w zakresie 364 – 379 eV dla wszystkich trzech próbek zaobserwowano piki dubletu o podobnych intensywnościach. Ten fakt wskazuje na zbliżoną grubość analizowanych monowarstw. Tą obserwację potwierdzono ilościowo poprzez obliczenie grubości efektywnej dla każdej z monowarstw na podstawie stosunku intensywności sygnałów C 1s / Ag 3d, zakładając eksponencjalny zanik strumienia fotoelektronów z długością atenuacji wynoszącą 2.68 nm^{59,210} oraz wykorzystując monowarstwę SAM molekuł heksadekanotioli (HDT) na podłożu Ag(111) jako próbkę referencyjną o znanej grubości wynoszącej 1.89 nm. Wyniki tej analizy zawiera Tabela 3. Biorąc pod uwagę bardzo zbliżone długości molekuł NC-NapS oraz NC-NapSe, to zbliżone wartości grubości efektywnej otrzymane dla tych układów SAM mogą wskazywać na

bardzo podobną gęstość upakowania molekuł dla obu typów monowarstw. W przypadku próbki NC-NapCOO/Ag, wyliczona efektywna grubość jest o $\sim 15\%$ mniejsza w porównaniu do pozostałych monowarstw, co jest spójne z bardziej pochyloną do podłoża orientacją molekuł NapCOO wynikającą z pomiarów NEXAFS.²⁰²

Monowarstwa SAM	Kąt zwilżania WCA
NC-NapS	$62^\circ \pm 2^\circ$
NC-NapSe	$59^\circ \pm 3^\circ$
NC-NapCOO	$59^\circ \pm 2^\circ$

Tabela 4 Wyniki pomiarów kąta zwilżania badanych monowarstw SAM

Następnym krokiem analizy struktury próbek naftalenów był pomiar kąta zwilżania, które zostały przeprowadzone zgodnie ze standardową procedurą, opisaną w rozdziale 2.4. Wyniki tych pomiarów zostały podsumowane w Tabeli 4. Uzyskane wartości kąta zwilżania są niemal identyczne w ramach błędu pomiarowego dla wszystkich badanych układów monowarstw, natomiast wartości te różnią się o $\sim 10^\circ$ od analogicznych pomiarów wykonanych dla monowarstw molekuł NC-NapS oraz NC-NapSe osadzonych na podłożu Au ($\sim 50^\circ$). Różnica w kącie zwilżania pomiędzy analogicznymi monowarstwami utworzonymi na podłożach Ag i Au może wynikać z różnego kąta nachylenia molekuł do powierzchni podłoża,²⁰² co jest najprawdopodobniej wynikiem zmiany konfiguracji wiązania grupa wiążąca-atomy podłoża. Jednakże, zmierzona wartość kąta zwilżania badanych próbek jest zgodna z oczekiwaną wartością dla wysoce uporządkowanej monowarstwy z silnie polarną ($\sim 3.6D$)²¹¹ grupą końcową.⁶⁰

Z przeprowadzonych pomiarów charakteryzujących strukturę badanych próbek wyłania się obraz wysoce uporządkowanych i dobrze zdefiniowanych systemów typu SAM. Zbliżone wartości efektywnej grubości, orientacji molekuł czy ekspozycji grupy końcowej sugerują zbliżoną strukturę dla wybranych monowarstw SAM o podobnej gęstości upakowania molekuł w

monowarstwie. W ten sposób analizowane monowarstwy spełniają warunek możliwości ich zastosowania do analizy wpływu energii i typu wiązania chemicznego na proces transportu ładunku.

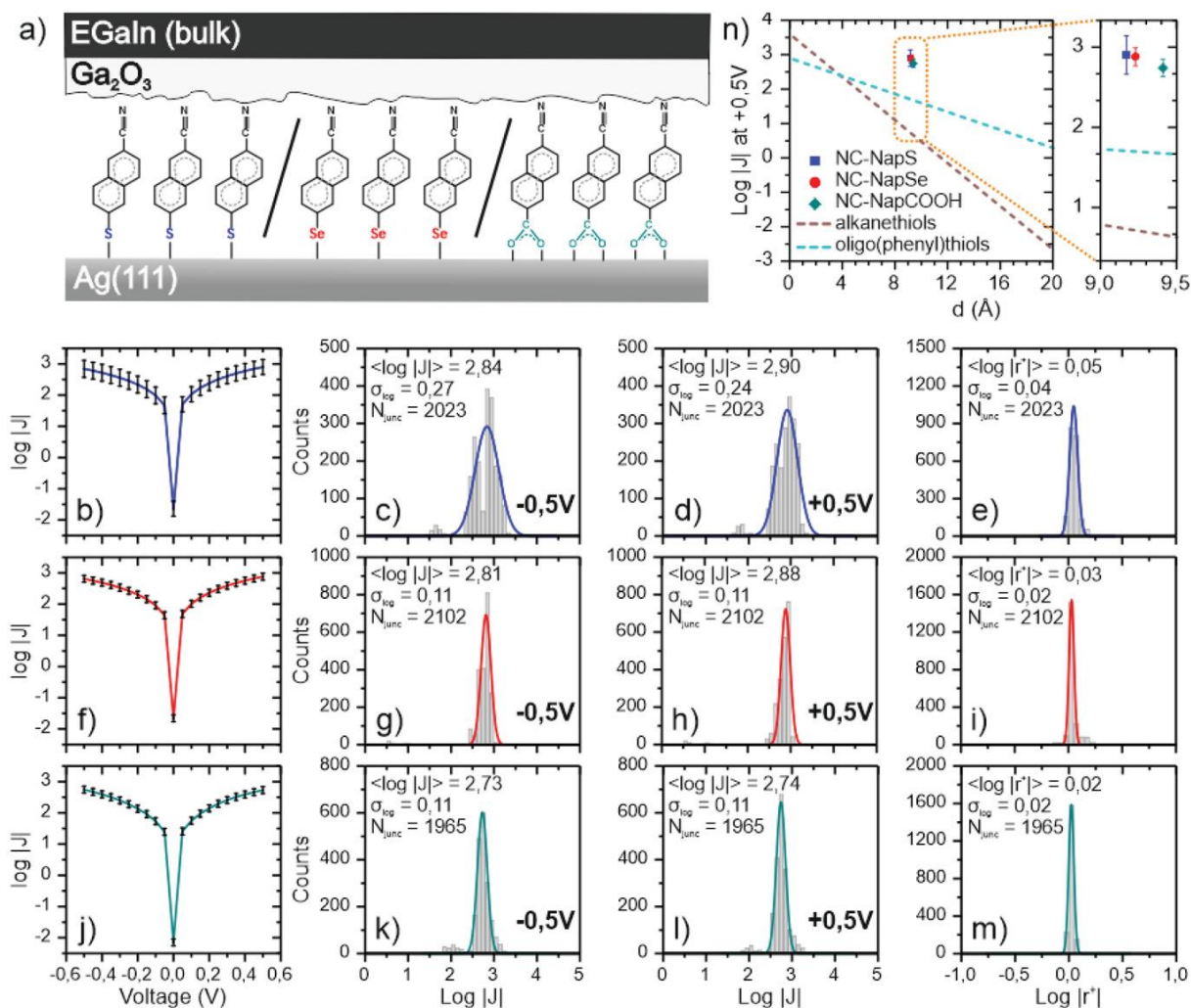
3.2.3 Transport ładunku wzdłuż molekuł naftalenów

Do przeprowadzenia pomiarów własności transportu ładunku przez monowarstwy SAM wykorzystano technikę wielkopowierzchniowego złącza typu eGaln, którego budowa oraz standardowa procedura pomiaru została opisana w rozdziale 2.6.4. W celu określenia własności transportowych zebrano po ~2000 przebiegów prądowo-napięciowych $J(V)$ z ~50 złączy dla każdego typu monowarstw SAM, przy czym każde ze złączy zostało uformowane z użyciem świeżo uformowanej elektrody górnej z materiału eGaln. Złącza eGaln formowano na 5 oddzielnych próbkach przygotowanych na podłożu typu TS dla każdego z badanych układów (NC-NapS/Ag, NC-NapSe/Ag oraz NC-NapCOO/Ag). Wyniki pomiarów zaprezentowano na Rys. 38.

Zbiorcze wyniki wszystkich zmierzonych przebiegów dla każdego z badanych układów SAM NC-NapS/Ag, NC-NapSe/Ag oraz NC-NapCOO/Ag umieszczono odpowiednio na wykresach Rys. 38b, Rys. 38f oraz Rys. 38j. Dla uzyskania większej przejrzystości, indywidualne przebiegi uśredniono oraz dodano słupki błędów, które reprezentują odchylenie standardowe od średniej wartości gęstości prądu dla danej wartości przyłożonego napięcia do złącza. W celu systematycznej charakteryzacji własności badanych układów, wykreślono histogramy gęstości prądu dla dwóch wartości napięcia: $-0.5V$ (Rys. 38c, g, k) i $+0.5V$ (Rys. 38d, h, l). Do każdego z wykresów dopasowano funkcję rozkładu Gaussa i otrzymano parametry każdego z rozkładów - wartość średniej $\langle \log|J| \rangle$ i odchylenie standardowe σ_{log} . Dodatkowo, wyznaczono współczynnik rektyfikacji r^+ dla każdego z badanych układów SAM, który wskazuje stopień asymetrii przebiegów prądowo-napięciowych i wyliczany jest jako stosunek gęstości prądu dla napięcia $+0.5V$ i $-0.5V$, zgodnie ze równaniem (22).

$$r^+ = \frac{|J(+0.5V)|}{|J(-0.5V)|} \quad (22)$$

Współczynnik rektyfikacji liczony jest dla każdego przebiegu oddzielnie, co pozwala na wykreślenia histogramów tego współczynnika dla monowarstw NC-NapS (Rys. 38e), NC-NapSe



Rys. 38 Wykresy reprezentujące wyniki pomiarów złączem eGaln dla układów NC-NapS, NC-NapSe oraz NC-NapCOO.²⁰² Wykres a) przedstawia schemat poglądowy złącz badanych układów. Na wykresach b), f) oraz j) zaprezentowane uśrednione wykresy przebiegów prądowo-napięciowych dla, odpowiednio, próbek NC-NapS, NC-NapSe oraz NC-NapCOO. Słupki błędów na wykresach odpowiadają odchyleniu standardowemu od średniej wartości gęstości prądu. Histogramy przedstawiają wartości $\log|J|(-0.5V)$ (wykresy c, g, k), $\log|J|(+0.5V)$ (wykresy d, h, l) oraz $\log|r^+$ (wykresy e, i, m) dla próbek układów NC-NapS (wykresy c, d, e), NC-NapSe (wykresy g, h, i) oraz NC-NapCOO (wykresy k, l, m). Na wykresach umieszczono wartości liczbowe dla centrum rozkładu ($\langle \log|J| \rangle$ lub $\langle \log|r^+ \rangle$), odchylenia standardowego rozkładu ($\sigma_{\log}$) oraz liczby zebranych przebiegów (N_{junc}). Na wykresie n) przedstawiono porównanie przewodności badanych układów do przewodności rodziny układów SAM alkanotiołów i rodziny układów SAM oligofenylo tiołów na Ag(111) w funkcji długości molekuł.

(Rys. 38i) oraz NC-NapCOO (Rys. 38m). Do wykresów dopasowano funkcję rozkładu Gaussa w celu otrzymania parametrów rozkładu, analogicznie jak dla wykresów gęstości prądu.

Analizując wartości średniej gęstości prądu $\log|J(+0.5V)|$ dla badanych próbek NC-NapS/Ag (~ 2.90), NC-NapSe/Ag (~ 2.88) oraz NC-NapCOO/Ag (~ 2.74) można zauważyć, że wartości te są sobie niemalże równe w granicy błędu statystycznego, określonego przez wyznaczone odchylenie standardowe ($\sigma_{\log}$ 0.11 – 0.27). Podobną obserwację można poczynić w przypadku średniej wartości gęstości prądu $\log|J(-0.5V)|$. Dodatkowo, różnica w wartości średniej gęstości prądu dla pozytywnego i negatywnego napięcia dla każdej z próbek jest bliska zeru, co w konsekwencji sprawia, że wyznaczony współczynnik rektyfikacji $\log|r^+|$ również jest bliski zeru dla każdego z badanych systemów. Jest to zastanawiające, ponieważ obecność silnego momentu dipolowego pochodzącego od grupy nitrylowej ($3.6 D$)²¹¹ jest wskazywana przez modele teoretyczne²¹² jako źródło efektu rektyfikacji w organicznych złączach elektronicznych. Aczkolwiek, z jednej z najnowszych prac próbującej wyjaśnić naturę efektu rektyfikacji w monowarstwach SAM na Ag, jaki został wyindukowany przez wprowadzenie momentu dipolowego w strukturę molekuł budującej monowarstwę²¹³ wynika, iż stosunkowo duża odległość momentu dipolowego od powierzchni podłoża / dolnej elektrody Ag (w przypadku użytych molekuł moment dipolowy jest zlokalizowany w grupie końcowej) oraz niski zakres używanego napięcia ($\pm 0.5V$) nie powinny prowadzić do znaczącej wielkości efektu rektyfikacji. Powyższy wniosek jest w pełni spójny z zebranymi przez Nas danymi.

W kolejnym kroku analizy, porównano zmierzone wartości gęstości prądu badanych układów do wartości referencyjnych gęstości prądu otrzymanych dla monowarstw SAM z rodziny alkanotiooli oraz rodziny oligofenyliotiooli, co zostało podsumowane na Rys. 38n. Przerywane linie reprezentują wykres modelu Simmons'a (Równanie (1) z parametrami $\log|J_0| \approx 3.7$ oraz $\beta \approx 0.73 \text{ \AA}^{-1}$ dla alkanotiooli na Ag²¹² (brązowa linia) oraz $\log|J_0| \approx 3.0$ oraz $\beta \approx 0.30 \text{ \AA}^{-1}$ dla oligofenyliotiooli na Ag¹⁵⁴ (cyjankowa linia). Z prezentowanego wykresu jasno wynika, że wszystkie trzy badane układy pozwalają na otrzymanie gęstości prądu o co najmniej rząd wielkości większej niż monowarstwy SAM utworzone na bazie oligofenyliotiooli o identycznej długości molekuł. Bazując na wnioskach z pracy *Cohen et al.*,²¹⁴ możemy przypuszczać, że wyższa gęstość prądu uzyskana w analizowanych tutaj układach SAM może wynikać z (i) większego efektu sprzężenia w przypadku acenów do których należy naftalen w porównaniu do oligofenyli oraz z (ii)

odpowiedniego rozproszenia biorących w przewodnictwie orbitali molekularnych na cały szkielet molekuly łącznie z grupą czołową co determinuje efektywność transportu ładunku poprzez złącze molekularne.

Brak różnic we własnościach transportu ładunku pomiędzy monowarstwami NC-NapS i NC-NapSe sugeruje brak korelacji pomiędzy siłą wiązania molekuly do podłoża, a przewodnością monowarstwy SAM. Z pomiarów SIMS oraz obliczeń DFT dla układów NC-NapS i NC-NapSe²⁰² wynika, że zamiana atomu wiążącego molekulę do powierzchni z S→Se prowadzi do wzmocnienia siły wiązania do podłoża ($Ag - S < Ag - Se$) przy jednoczesnym zmniejszeniu siły wiązania atomu wiążącego molekulę do powierzchni z pierwszym atomem łańcucha molekularnego C ($S - C > Se - C$). Podobne obserwacje zostały dokonane w pracy *Ossowski et al.*,¹⁵⁶ gdzie porównywano własności transportowe monowarstw SAM molekul NC-NapS i NC-NapSe na Au w kontekście stabilności wiązań chemicznych. Bazując na powyższych wynikach, można stwierdzić, że zmiana atomu wiążącego S→Se powoduje reorganizację gęstości elektronowej wokół grupy wiążącej molekuly do podłoża, lecz nie zmienia całkowitego prawdopodobieństwa tunelowania poprzez wiązania $Ag - S(Se) - C$ będące na interfejsie molekula-metal

Układ SAM NC-NapCOO na Ag został wprowadzony w celu poszerzenia testów wpływu stabilności wiązania do powierzchni na transport ładunku poprzez zbadanie zmiany typu wiązania (z kowalencyjnego na jonowe) i jego geometrii (z jednokleszczowego na dwukleszczowe). Pomiar SIMS dla układu NC-NapCOO/Ag²⁰² nie pozwalają na uzyskanie odpowiedzi odnośnie redystrybucji gęstości elektronowej otoczenia grupy wiążącej w porównaniu do monowarstwy SAM NC-NapS/Ag, co wynika ze specyfiki procesu rozpylania w analizowanym układzie i wynikającym z niej braku korelacji pomiędzy stabilnością wiązań chemicznych a emisją jonów powstających po ich rozerwaniu. Jednakże, wcześniejsze prace²¹⁵ prezentują bardzo wyraźny efekt oscylacji stabilności wiązań dla rodziny monowarstw molekul BP_nCOO/Ag , co może sugerować, że również w przypadku NC-NapCOO/Ag mamy do czynienia z podobnym efektem oscylacji siły wiązania jaki obserwowano dla monowarstw NC-NapS/Ag oraz NC-NapSe/Ag. Jednocześnie widzimy, że stosunkowo radykalna zmiana charakteru wiązania molekul do podłoża przy zmianie grupy czołowej z S→COO nie wpływa istotnie na własności przewodności monowarstwy SAM, co

manifestuje się poprzez niemal identyczną (w granicy błędu statycznego) wyznaczoną wartość gęstości prądu $\log|J(+0.5V)|$ dla układów NC-NapS (~ 2.90) i NC-NapCOO (~ 2.74).

Niezależnie zatem od typu modyfikacji grupy czołowej tj. zmiany atomu wiążącego (S, Se, O) lub/i charakteru wiązania z podłożem (kwalencyjny/jonowy) oraz geometrii wiązania (jednokleszczowe/dwukleszczowe) uzyskane wyniki wskazują, że zmiany te nie wpływają znacząco na własności transportu ładunku wzdłuż molekuł w monowarstwie SAM. Wynik ten jest w pełnej zgodzie z danymi literaturowymi dla monowarstw SAM rodzin molekuł alifatycznych^{40,149,152} oraz oligofenyli,¹⁵⁴ które wykazują zbliżoną przewodność niezależnie od zastosowanej grupy czołowej – tiolowej, karboksylowej, alkinowej czy też uformowanych na różnych podłożach – Au lub Ag.

3.2.4 Podsumowanie

W tym rozdziale zaprezentowano charakteryzację struktury z pomocą technik XPS i WCA, a także pomiary przewodnictwa metodą wielkopowierzchniowego złącza molekularnego typu eGaN dla monowarstw SAM molekuł NC-NapS, NC-NapSe oraz NC-NapCOO na podłożu Ag. Wybrane molekuly posiadają tą samą grupę końcowej (grupa nitrylowa $-CN$) oraz typ (aceny) łańcucha molekularnego (naftalen), a różnią się jedynie grupą czołową. Przeprowadzona analiza wykazała, iż monowarstwy SAM wymienionych molekuł na podłożu Ag posiadają zbliżoną strukturę oraz wysoką jakość uporządkowania, co pozwala na korelowanie ewentualnych zmian w procesie przewodnictwa z modyfikacją grupy wiążącej. Wyznaczone przewodnictwo wszystkich badanych monowarstw jest niemal równe oraz o rząd wielkości wyższe od przewodnictwa monowarstw SAM na bazie oligofenylotoli. Potencjalnym powodem braku zależności pomiędzy siłą oraz typem wiązań molekuł z podłożem a przewodnictwem jest redystrybucja gęstości elektronowej w pobliżu grupy czołowej, która nie zmienia całkowitego prawdopodobieństwa tunelowania ładunku przez całą monowarstwę SAM.

Wyniki przedstawione w niniejszym rozdziale były częścią publikacji *Wrobel et al.*,²⁰² która rozszerza analizę badanych układów o pomiary orientacji molekuł w monowarstwie metodą NEXAFS, pomiary stabilności wiązań przy użyciu statycznego trybu spektroskopii SIMS, pomiary stabilności termicznej monowarstw SAM z pomocą eksperymentów temperaturowych SIMS oraz obliczeń DFT analizujących stabilność oraz możliwą geometrię wiązania do powierzchni (udział adatomów w procesie wiązania).

W tym miejscu warto zaznaczyć, iż przeprowadzone pomiary metodą eGaN są pierwszymi pomiarami układu zbudowanego przez autora niniejszej pracy. Liczba zebranych przebiegów prądowo-napięciowych (~ 2000 per badany układ) jest znacząco wyższa niż większość publikowanych zbiorów danych oraz równocześnie rozkłady wartości gęstości prądu są stosunkowo wąskie. Te dwa aspekty wskazują na wysoką powtarzalność, jakość oraz wiarygodność otrzymanych wyników pomiaru.

3.3 Molekuły sprzężone typu OEG

3.3.1 Wprowadzenie

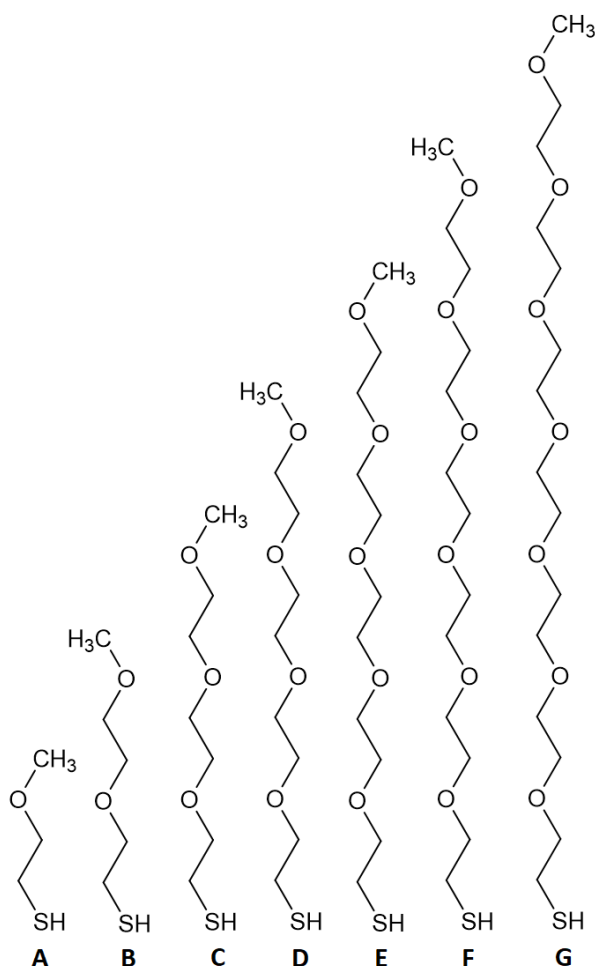
Kolejnym istotnym zagadnieniem badawczym w dziedzinie elektroniki molekularnej jest wpływ budowy łańcucha molekularnego na efektywność transportu ładunku wzdłuż molekuł organicznych. Dotychczasowe badania wykazały szeroki zakres możliwych wartości współczynnika tłumienia β od $\sim 0.24 \text{ \AA}^{-1}$ (dla molekuł oligofenyli)¹⁵⁴ do $\sim 0.77 \text{ \AA}^{-1}$ (dla molekuł alkilowych).^{40,149} W szczególności wykazano, że wprowadzenie grup z wolnymi parami

elektronowymi, które posiadają potencjał do tworzenia wiązań sprzężonych jest wyjątkowo efektywne w zmniejszaniu wartości współczynnika tłumienia β .^{153,154}

W związku z powyższym, przebadano serię monowarstw SAM zbudowanych z molekuł szeregu homologicznego

oligo(etylenoglikoli) (OEG, z ang. oligo(ethyleneglikol)) o składzie $HS - [CH_2CH_2O]_n - CH_3$, $n = 1 - 7$ (patrz Rys. 39), pod kątem określenia struktury mikroskopowej oraz własności elektronicznych. W porównaniu do alkanotiolei, w molekułach OEG co trzecia grupa alkilowa CH_2 jest zastąpiona przez atom tlenu. Podmiana może mieć daleko idące konsekwencje w kwestii struktury oraz uporządkowania monowarstw SAM,

ponieważ obecność dwóch wolnych par elektronowych przy atomie O powoduje tworzenie wiązań $C - O - C$ w łańcuchu



Rys. 39 Schemat molekuł szeregu homologicznego OEG użytych w eksperymentach. Molekuły A, B, C, D, E, F, G odpowiadają molekułom z szeregu $HS - [CH_2CH_2O]_n - CH_3$, gdzie $n = 1 - 7$.

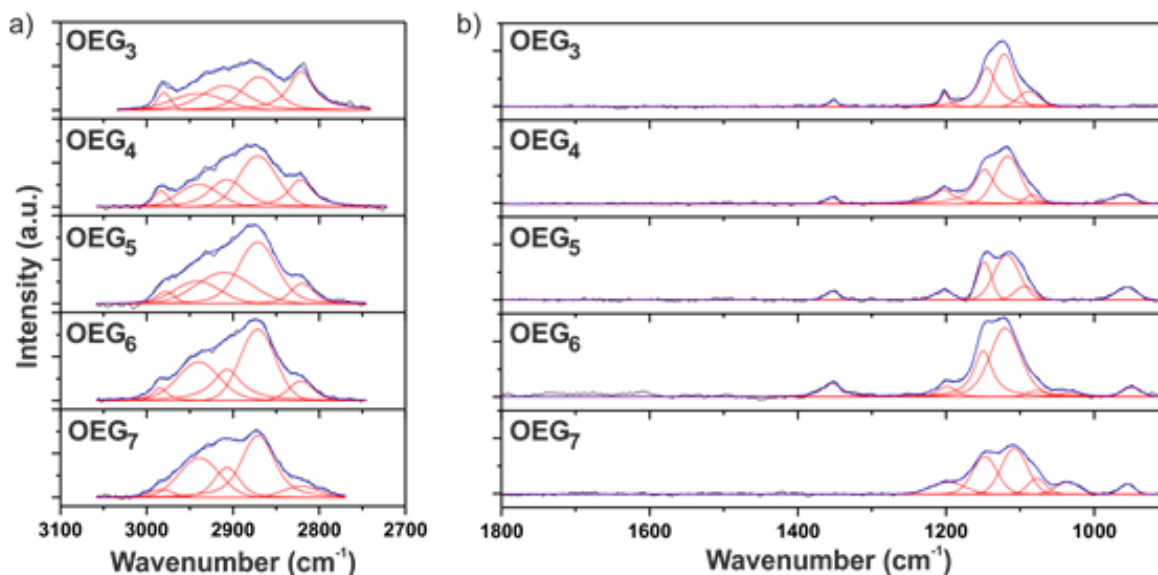
molekularnym o kącie $\sim 104.5^\circ$ zamiast standardowych $\sim 109.5^\circ$ dla wiązań $C - C - C$. Dzięki tej różnicy, dłuższe łańcuchy OEG wykazują tendencję do zmiany konformacji z *all-trans* do postaci helix, co zostało opisane przez *Vanderah et al.*^{216,217} W swoich badaniach autorzy tej pracy użyli technik IRRAS, elipsometrii spektroskopowej oraz spektroskopii dielektrycznej do badań monowarstw SAM na bazie OEG z $n = 3 - 6$ na podłożu $Au(111)$. Ich wyniki sugerują, że średnia orientacja molekuł OEG w monowarstwach SAM jest równoległa do normalnej do powierzchni, niezależnie od długości molekuly, a także, że w zakresie $n < 5$ monowarstwy wykazują amorficzną strukturę z niskim udziałem konformacji *all-trans* i brakiem konformacji helix, natomiast dla $n = 5, 6$ molekuly w monowarstwie wykazują wysokie uporządkowanie w helikalnych strukturach. Należy jednak zaznaczyć, że obecność wysoce krystalicznej fazy helikalnej jest wciąż dyskutowana w literaturze.¹⁹

Zmiana konformacji molekuł z *all-trans* do helix jest o tyle istotna, że prowadzi do zmiany charakteru oddziaływań wodorowych z, odpowiednio, intermolekularnych na intramolekularne, co może prowadzić do zmiany kształtu bariery tunelowej w procesie transportu ładunku. Wnioski płynące z powyższych badań były instrumentalne w określeniu zdolności do użycia monowarstw SAM jako modelowego układu pojedynczych molekuł. Przeprowadzenie analogicznych badań dla układu, który wykazuje obie formy konformacyjne, może mieć podobny wpływ dla monowarstw SAM formowanych na bazie molekuł biologicznie czynnych, takich jak peptydy czy kwasy nukleinowe.

3.3.2 Struktura monowarstw SAM na bazie molekuł OEG

Pierwszym krokiem na drodze do identyfikacji wpływu konformacji molekuł na ich własności elektroniczne jest zidentyfikowanie struktury mikroskopowej monowarstwy. W tym celu przeprowadzono szereg pomiarów z użyciem technik IRRAS, XPS oraz WCA. Niestety, pomimo licznych prób nie udało się zebrać obrazów STM o wystarczająco wysokiej jakości, umożliwiającej analizę mikroskopową monowarstw. Próbkę do pomiarów przygotowano zgodnie z recepturą zaproponowaną przez *Vanderah et al.*,²¹⁶ która mówi o inkubacji świeżo przygotowanych podłoży Au(111) w roztworze molekuł prekursora w etanolu o koncentracji 2 – 3 mM przez 16 godzin. Tuż przed każdym pomiarem próbki były wyciągane z roztworów, przepłukiwane czystym rozpuszczalnikiem i osuszane w strumieniu azotu.

Wyniki pomiarów IRRAS zostały zaprezentowane na Rys. 40. Do zebranych widm w zakresach wibracji wiązań C-H, C-C oraz C-O dopasowano szereg pików, które odpowiadają obserwowanym komponentom w monowarstwie; pozycje dopasowanych pików wraz z



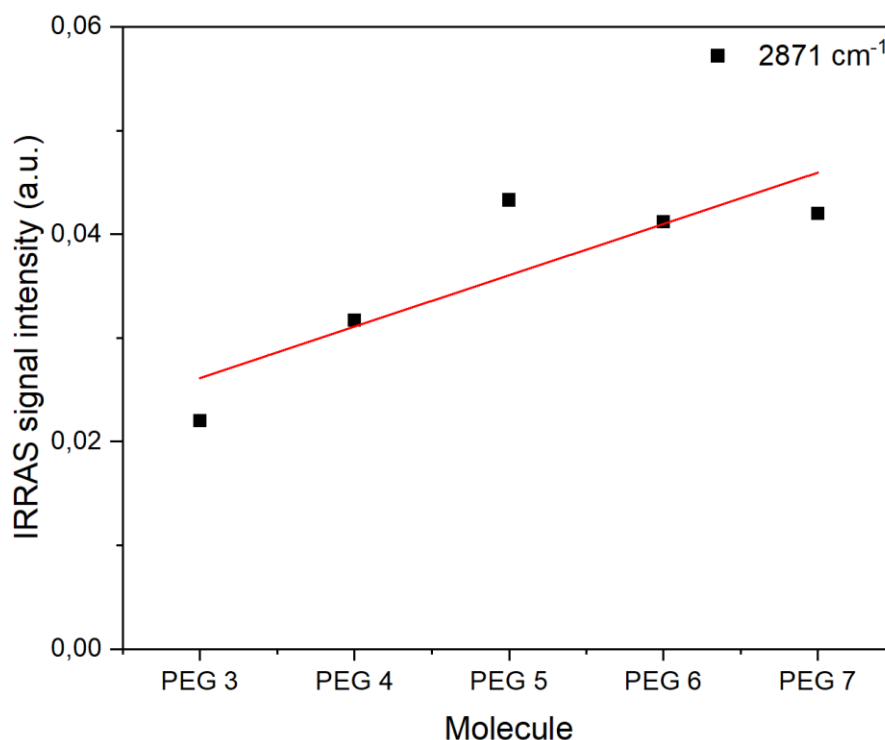
Rys. 40 Wykres wyników IRRAS dla próbek OEG, $n = 3 - 7$ dla zakresów wibracji wiązań C-H (a) oraz wibracji wiązań C-C i C-O (b).¹⁵⁵ Zakresy prezentowanych widm zostały dobrane tak, aby odpowiadały analizie przeprowadzonej przez *Vanderah et al.*²¹⁶ Dokładniejsza analiza dopasowanych komponent widma znajduje się w tekście.

Pozycja pików [cm^{-1}]	Przypisany typ wibracji
2984	CH_3 asym stretch
2939	EG CH_3 asym stretch
2906	EG CH_2 asym stretch
2871	EG CH_2 sym stretch
2821	CH_3 sym stretch
1354	CH_2 wag
1198	EG CH_2 twist
1149	COC stretch <i>trans</i>
1120	COC stretch <i>helical</i>
1077	C-O, C-C stretch
1034	C-O, C-C stretch
949	CH_2 rock gauche, C-C stretch

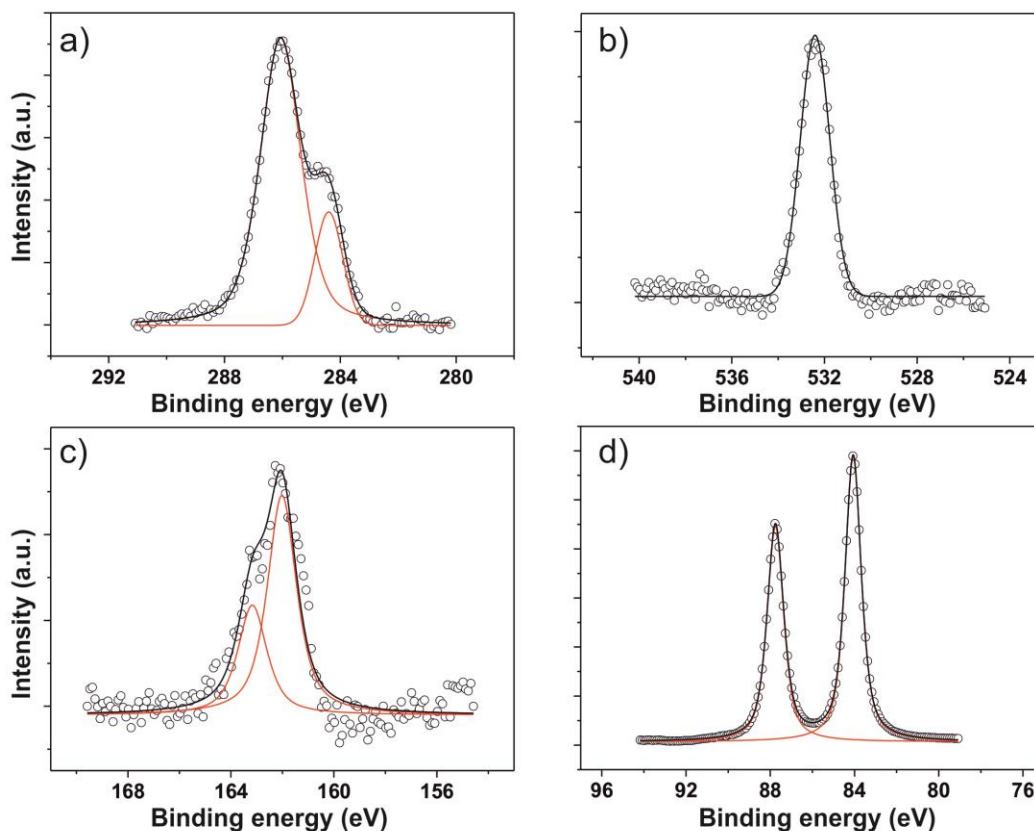
Tabela 5 Zbiór pozycji pików wraz z odpowiadającymi im modami wibracji, które zostały dopasowane do widm IRRAS monowarstw SAM molekuł OEG z Rys. 40. Zestawie zostało przygotowane na podstawie prac Miyazawa *et al.*²²²

odpowiadającymi im modami wibracji zebrano w Tabela 5. Zebrane widma wykazują znaczącą ilość różnych komponent, jednakże zdecydowano się na zawężenie analizy do 3 pasm absorpcyjnych: 1120 cm^{-1} , 1149 cm^{-1} oraz 2871 cm^{-1} , które reprezentują, odpowiednio, rozciąganie wiązań C-O-C w konfiguracji *trans*, rozciąganie wiązań C-O-C w konfiguracji helix oraz asymetryczne rozciąganie grup CH_2 wewnątrz segmentów EG. Analiza intensywności pików

1120 cm^{-1} oraz 1149 cm^{-1} wykazała obecność obu form konformacyjnych we wszystkich badanych próbkach, a także brak jednoznacznej dominacji jednej formy nad drugą. Szczególnie zastanawiający jest obserwowany polimorfizm dla próbek z $n \geq 5$, pomimo restrykcyjnego zastosowania metody przygotowania próbek opisanej przez *Vanderah et al.*²¹⁶ Analiza ilościowa piku 2871 cm^{-1} polegała na wykreśleniu jego intensywności w funkcji ilości segmentów EG w molekułach monowarstwy, a następnie dopasowaniu linii trendu metodą regresji liniowej. Wykres opisanej zależności został zamieszczony na Rys. 41. Słaby stopień dopasowania manifestujący się w niskim współczynniku $R^2 = 0.74$ sugeruje brak koherentnego uporządkowania w szeregu badanych monowarstw. Dodatkowo, brak wzrostu intensywności sygnału ze wzrostem ilości źródeł sygnału IR może sugerować zwiększający się ślad powierzchniowy na podłożu Au(111).



Rys. 41 Wykres intensywności piku 2871 cm^{-1} w funkcji ilości segmentów EG w molekułach monowarstwy. Czarne punkty reprezentują wyznaczoną intensywność piku 2871 cm^{-1} dla poszczególnych monowarstw molekuł, natomiast czerwona linia wyznacza dopasowaną do danych linię trendu.



Rys. 42 Wykres widm XPS zebranych dla próbki SAM OEG, $n = 4$, w zakresach odpowiadającym regionom C 1s (a), O 1s (b), S 2p (c) oraz Au 4f (d).¹⁵⁵ Puste punkty na wykresach reprezentują surowe dane XPS, natomiast ciągłe linie reprezentują dopasowanie wykresów pików do poszczególnych komponent widma (czerwone linie) oraz wykres sumarycznego dopasowania (czarne linie).

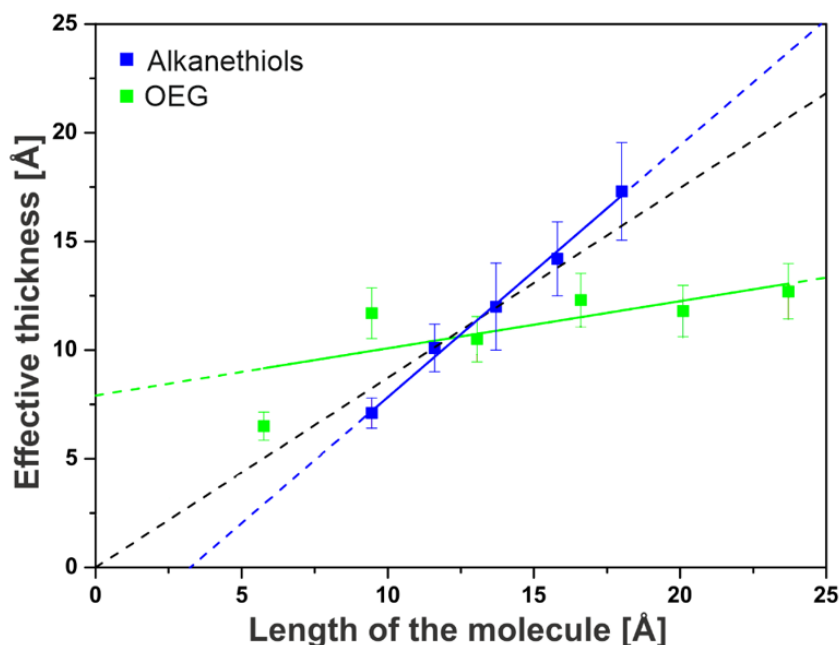
Następnie przystąpiono do określenia ilościowego składu monowarstwy SAM na powierzchni z użyciem techniki XPS, a także próby oszacowania efektywnej grubości badanych monowarstw. Przeprowadzono pomiar widma XPS w zakresach sygnałów C 1s, O 1s, S 2p oraz Au 4f dla próbek OEG z $n = 1 - 6$ na Au(111), a następnie do widm w każdym z zakresów dopasowano piki typu Voigta odpowiadające komponentom obecnym w danym widmie. Dopasowanie poprzedzono odcięciem tła rozproszeń nieelastycznych metodą Shirley'a. Na Rys. 42 znajduje się zestaw widm dla przykładowej próbki OEG z $n = 4$, wraz z dopasowanymi pikami komponent. W widmie C 1s widoczne są dwa piki o centrach w 284.4 eV oraz 286 eV, które odpowiadają, kolejno, atomom węgla tworzącym wiązania C-C oraz C-O. Warto zaznaczyć, iż nie

obserwuje się komponent C 1s o wyższych energiach tj. powyżej $> 287 \text{ eV}$, które mogłyby świadczyć o utlenieniu monowarstw, bądź niepożądanych zanieczyszczeniach na ich powierzchni. W widmie O 1s obecny jest pojedynczy pik z centrum w 532.4 eV odpowiadający atomom tlenu w wiązaniach O-C w molekułach OEG. W rejonie S 2p widoczny jest pojedynczy dublet z centrami w 162 eV oraz 163.2 eV , co świadczy o uformowaniu stabilnego wiązania z podłożem S-Au. Na wykresie z zakresu Au 4f obserwowany jest pojedynczy dublet o centrach w pozycjach 84 eV oraz 87.75 eV , który odpowiada atomom Au pochodzącym z wnętrza podłoża. Piki pochodzące od atomów Au wiążących molekuły monowarstwy SAM nie są obserwowane ze względu na dominację fotoelektronów pochodzących z głębi materiału w zbieranym sygnale. Zarówno centra pików, jak i relatywne intensywności w zebranych widmach są zgodne z tymi obserwowanymi przez *Vanderah et al.*²¹⁷ Wszystkie obserwowane piki w widmach próbki OEG, $n = 4$ są również obserwowane w wynikach pomiarów pozostałych próbek z badanego zakresu monowarstw molekuł OEG z $n = 1 - 6$.

W celu umożliwienia analizy porównawczej pomiędzy badanymi układami, a referencyjnymi monowarstwami alkanotiole, wyznaczono efektywną grubość monowarstw na podstawie sygnałów C 1s oraz Au 4f. Formułę z równania (13) zmodyfikowano poprzez pomnożenie intensywności sygnału C 1s przez współczynnik $\alpha = 3/2$, w celu kompensacji ubytku tego sygnału spowodowanej podmiianą grup CH_2 przez atomy O; w postaci :

$$\frac{\alpha I_{C1s}}{I_{Au4f}} = K_{DDT} \cdot \frac{[1 - \exp\left(-\frac{d - z_{C-S-Au}}{\lambda_{C1s}^C}\right)]}{\exp\left(-\frac{d}{\lambda_{Au4f}^C}\right)} \quad (23)$$

Po wyznaczeniu efektywnej grubości, wykreślono wykres zależności efektywnej grubości od geometrycznej długości molekuł OEG, którą wyznaczono jako odległość pomiędzy atomem siarki S w grupie czołowej i najdalej wysuniętym atomem wodoru H w grupie końcowej. Wykres zamieszczono na Rys. 43. Z wykresu jasno wynika, że monowarstwy SAM molekuł OEG przyjmują bardziej luźną strukturę, co manifestuje się niższym współczynnikiem kierunkowym trendu



Rys. 43 Wykres zależności efektywnej grubości od długości molekuł w monowarstwach OEG (kolor zielony), oraz alkanotiołów (kolor niebieski).¹⁵⁵ Punkty na wykresie reprezentują wyznaczone wartości efektywnej grubości na bazie zebranych pomiarów XPS wraz z niepewnościami, ciągła linia to linia trendu dopasowana do danych, natomiast linia przerywana to ekstrapolacja trendu poza mierzony zakres.

monowarstw OEG ($a = 0.24$) w porównaniu do monowarstw alkanotiołów ($a = 1.21$). Obserwowany efekt wiąże się najprawdopodobniej ze zwiększeniem śladu powierzchniowego molekuł OEG, mniejszym uporządkowaniem monowarstwy, mniejszą średnią wielkością domen monowarstwy, lub pewną kombinacją powyższych przyczyn. Obserwowana jest większa wartość odchylenia od trendu w przypadku najkrótszych molekuł OEG, z $n = 1,2$, co może być spowodowane niskim poziomem oddziaływań między molekularnych, co jest dobrze znanym i zbadanym efektem w monowarstwach SAM zbudowanych z bardzo krótkich łańcuchów.¹⁷

Monowarstwy SAM molekuł OEG przebadano również pod kątem ich zwilżalności, co pozwoliło mieć wgląd na orientację oraz ekspozycję grupy końcowej. W tym celu wykorzystano technikę pomiaru dynamicznego kąta zwilżania wody opisaną w Rozdziale 2.4. Wyniki pomiarów umieszczono w Tabeli 6. Zmierzone wartości w zakresie $37^\circ - 50^\circ$ są znacząco niższe od

Monowarstwy SAM na Au(111)	Wartość kąta zwilżania
<i>OEG</i> ₁	49° ± 1
<i>OEG</i> ₂	48° ± 2
<i>OEG</i> ₃	50° ± 2
<i>OEG</i> ₄	48° ± 2
<i>OEG</i> ₅	38° ± 3
<i>OEG</i> ₆	38° ± 1
<i>OEG</i> ₇	37° ± 2
<i>OEG</i> ₆ ²¹⁶	70°

Tabela 6 Wyniki pomiarów kąta zwilżania dla monowarstw molekuł OEG z $n = 1 - 7$ oraz wartość kąta zwilżania dla uporządkowanej monowarstwy OEG z $n = 6$ raportowanej przez Vanderah *et al.*²¹⁶

raportowanej wartości 70° dla w pełni uporządkowanej monowarstwy OEG, $n = 6$,²¹⁶ co wskazuje na to, że orientacja grupy końcowej *OCH*₃ nie jest optymalna. Przyczynami takiego stanu rzeczy może być niska gęstość molekuł na powierzchni, zmieniony kąt pochylenia molekuł lub pojawienie się helikalnej lub amorficznej postaci konformacyjnej molekuł w monowarstwie i w rezultacie ekspozycję łańcucha molekularnego do interfejsu monowarstwa SAM-woda. Odkrycie łańcucha w połączeniu ze zwiększonym śladem powierzchniowym molekuł w monowarstwie sugeruje, że w monowarstwie może być obecny niezaniebnywalny udział leżących molekuł na powierzchni podłoża.

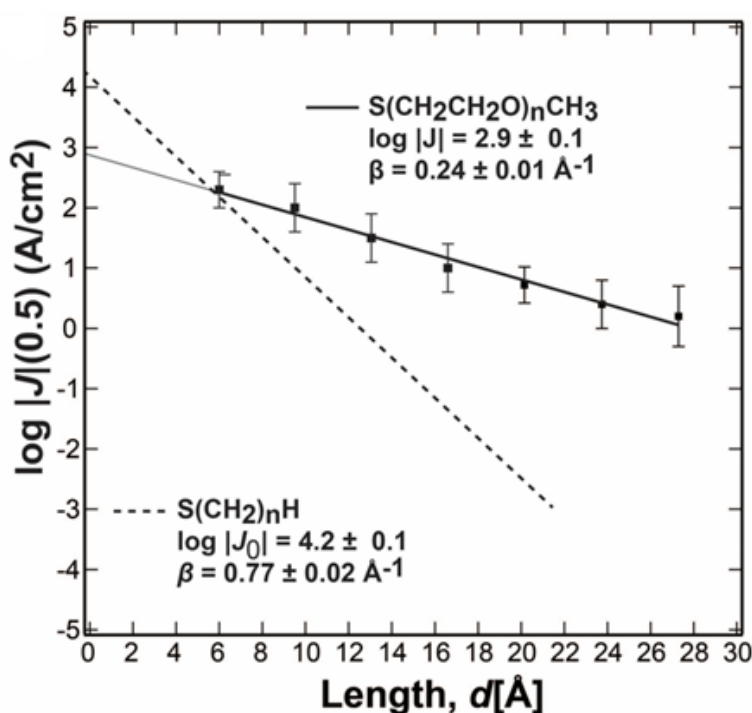
Z przeprowadzonych badań strukturalnych wyłania się koherentny obraz monowarstw na bazie molekuł OEG jako słabo uporządkowanych, o niskiej gęstości i prawdopodobnie z niskim

pokryciem powierzchni podłoża. Molekuły w monowarstwie przyjmują zarówno postać *trans*, helix, jak i bliżej nie określoną – amorficzną, a także istnieje wysokie prawdopodobieństwo, iż niektóre molekuły leżą płasko na powierzchni Au(111). Ten brak uporządkowania mógł być jedną z przyczyn trudności w zebraniu zdjęć STM o wystarczającej jakości.

3.3.3 Transport ładunku wzdłuż molekuł OEG

Kolejnym etapem badań nad molekułami OEG były pomiary transportu ładunku przy użyciu techniki złącza molekularnego typu eGaN. Próbki do badań zostały przygotowane na podłożu Au^{TS} dla molekuł OEG w zakresie $n = 1 - 7$. Podczas pomiarów ściśle przestrzegano procedurę pomiarów oraz ich analizy opisaną w Rozdziale 2.6.4. Otrzymane wyniki w formie zależności logarytmu gęstości prądu dla napięcia 0.5 V od długości molekuły OEG zamieszczono na Rys. 44.

Dopasowanie równania Simmons'a (Równanie (1) do zebranych danych pozwoliło na określenie współczynników $\log |J_0| = 2.9 (0.1)$ oraz $\beta = 0.24 (0.01) \text{ \AA}^{-1}$ dla badanej rodziny



Rys. 44 Wykres zależności zmierzonej gęstości prądu dla napięcia 0.5 V od długości molekuły OEG.¹⁵⁵ Punkty na wykresie odpowiadają pozycjom rozkładów Gaussa dopasowanych do histogramów pomiarów, gdzie niepewność jest wyznaczona przez szerokość rozkładu. Pogrubiona, ciągła linia reprezentuje linię trendu dopasowaną do danych, natomiast cienka, ciągła linia jest ekstrapolacją trendu do przecięcia z osią OY. Dla referencji, na wykresie zamieszczono linię trendu dla rodziny monowarstw SAM alkanotiolu, oznaczoną przerywaną linią.

układów SAM. Dla porównania, monowarstwy SAM alkanotoli wykazują wartości $\log|J_0| = 4.2 (0.1)$ oraz $\beta = 0.77 (0.02) \text{ \AA}^{-1}$.

Szczególnie interesującym, jest fakt bardzo dobrego dopasowania danych do modelu Simmons'a, o którym świadczy wysoka wartość metryki $R^2 = 0.97$, co sugeruję, że pomimo braku uporządkowanej struktury monowarstw OEG, istnieje pewien systematyczny motyw podłączania się molekuł do elektrody. Niestety, dotychczasowe pomiary nie pozwoliły na zidentyfikowanie i zdefiniowanie tego motywu. Ze względu na nieuporządkowanie monowarstw OEG, porównywanie wartości $\log|J_0|$ pomiędzy układami OEG, a monowarstwami referencyjnymi alkanotoli jest znacznie utrudnione, ponieważ nie sposób rozwikłać informacji o ilości molekuł zaangażowanych w złącze od typów wytworzonych interfejsów elektroda – molekula. W związku z powyższym, współczynnik $\log|J_0|$ nie będzie dalej analizowany.

Z drugiej strony, współczynnik β opisuje uśredniony kształt bariery tunelowej i jest zależny od budowy chemicznej i struktury elektronowej molekuly oraz jej interakcji z elektrodami. Wartość współczynnika β jest powiązana z uporządkowaniem monowarstwy SAM poprzez iloczynową relację z parametrem długości bariery tunelowej d . Zakładając, że w badanym zakresie długości molekuł, wartość β jest niezależna od długości molekuly, to wysoka zgodność otrzymanych wyników z modelem Simmons'a, charakteryzowane przez wysoką wartość współczynnika R^2 , sugeruje, że istnieje pewien nieokreślony, lecz systematyczny motyw podłączania molekuł do obu elektrod. W przyjętej metodzie analizy, wartość współczynnika d jest określana na podstawie obliczeń DFT dla molekuł w konformacji *all-trans*, co sprawia, że niekoherentna konformacja molekuł w monowarstwie może doprowadzić jedynie do przeszacowania estymacji współczynnika d oraz niedoszacowania wartości współczynnika β .

Sama wartość współczynnika β jest znacząco niższa od tej obserwowanej dla alkanotoli i jest bardzo zbliżona do tej wyznaczonej dla oligofenylioli ($\beta = 0.28 \text{ \AA}^{-1}$),¹⁵⁴ które są uważane za wzorcowy układ organiczny o wysokiej „przewodności”. Jednym z możliwych wyjaśnień obserwowanego efektu jest sprzężenie typu „superexchange”, które zostało opisane przez *McConnell et al.*²¹⁸ W tym modelu, molekula jest przedstawiana jako jedno-wymiarowy, liniowy

łańcuch zlokalizowanych orbitali, które są sprzężone ze sobą przez stosunkowo słabe oddziaływanie typu „superexchange” pomiędzy sąsiadującymi orbitalami. W przypadku molekuł OEG, sprzężone orbitale znajdują się na atomach tlenu w łańcuchu molekularnym i są okupowane przez wolne pary elektronowe. W rezultacie, mechanizm „superexchange” powoduje powstanie *pseudo* orbitala molekularnego, który rozciąga się wzdłuż łańcucha molekuł OEG. Dokładniejszy opis zjawiska wykracza poza zakres niniejszej pracy i został opublikowany, wraz z uzupełniającymi kalkulacjami DFT w osobnej publikacji¹⁵⁵. Autor pracy jest współautorem wspomnianej publikacji.

Pomiary eGIn dla układów OEG zostały przeprowadzone przez Carleen M. Bowers oraz Mostafa Baghbanzadeh na układzie znajdującym się w laboratorium prof. George’a M. Whitesides’a na Harvard University.

3.3.4 Podsumowanie

Monowarstwy SAM molekuł OEG nie wykazują wysokiego stopnia uporządkowania, co zostało wykazane metodami XPS, IRRAS oraz WCA, a ich strukturę można określić jako polimorficzną, zawierającą molekuly w konformacji *trans*, helix oraz amorficznej. Określenie, czy powyższe konformacje występowały wewnątrz różnych domen na powierzchni, czy raczej są obecne w każdej z domen, nie zakończyło się definitywną odpowiedzią, gdyż otrzymane zdjęcia STM nie pozwalały na dokładną analizę. Jednakże, wyniki pomiarów transportu ładunku metodą „eGaN” dla monowarstw SAM OEG sugerują koherentny motyw podłączeń molekuł do obu elektrod, wskazując na pewną bliżej nie określoną, lecz powtarzalną strukturę.

W związku z napotkanymi trudnościami dokładnego określenia struktury monowarstw OEG oraz, w konsekwencji, niepewnościami pomiarowymi, analiza wpływu zmiany typu łańcucha molekularnego na wartość parametru $\log|J_0|$ została zaniechana. Powyższy problem w mniejszym stopniu dotyczy analizy wartości parametru β . Chociaż istnieją istotne przesłanki o niedoszacowaniu zmierzonej wartości parametru β , to znacząca różnica w porównaniu do monowarstw SAM alkanotiole sugeruje, że w transport ładunku wzdłuż molekuł OEG zaangażowany jest dodatkowy proces. W ramach badań zaproponowano sprzężenie typu „superexchange” jako element umożliwiający zaobserwowanie anomalnie wysokiego prądu tunelowego podczas pomiarów.

Warto zaznaczyć, że powyższe wyniki są częścią projektu eksplorującego sprzężenie typu „superexchange” w monowarstwach SAM, którego wyniki zostały opisane w publikacjach *Bowers et al.*¹⁵⁴ oraz *Banghbanzadeh et al.*^{153,155}. Autor przewodu jest współautorem wymienionych publikacji.

4 Podsumowanie pracy

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono szereg badań, z których wyciągnięto wnioski na temat natury własności transportu ładunku, stabilności i struktury molekuł organicznych, uporządkowanych w struktury typu SAM. Skupiono się na trzech zagadnieniach badawczych i dedykowanych trzech rodzinach molekuł dla każdego z nich: 1) alkinach i wpływie wymiany grupy wiążącej z tiolowej na alkilową; 2) naftalenach i wpływie zamiany grupy wiążącej z tiolowej na selenolową lub karboksylową; 3) oligoetylenoglikoli i wpływie inkorporacji sprzężenia do łańcucha molekularnego poprzez wprowadzenie atomów O z wolnymi parami elektronowymi. Dodatkowo, w ramach pracy skonstruowano urządzenie pomiarowe eGaN do pomiaru własności transportu ładunku monowarstw SAM na bazie planów otrzymanych od grupy prof. Whitesides'a z Harvard University.

Pierwszą częścią badań opisaną w pracy (rozdział 3.1) są badania nad strukturą, stabilnością i własnościami transportu ładunku wzdłuż molekuł alkinów ($HC \equiv C - (CH_2)_nCH_3$, gdzie $n = 5, 7, 9, 11$) w monowarstwach SAM i porównanie ich do standardowych monowarstw SAM zbudowanych z alkanotiolei. W tej części pracy najpierw opracowano skuteczną metodę tworzenia wysoce uporządkowanych monowarstw alkinów na podłożu Au(111). Podstawą tej metody była eliminacja tlenu w procesie formowania tych monowarstw, który we wcześniejszych badaniach był uważany za czynnik sprzyjający ich powstawaniu. Tak wytworzone monowarstwy SAM scharakteryzowano przy pomocy technik mikroskopowych (STM), spektroskopowych (IRRAS, XPS, WCA), a przeprowadzone pomiary wyłoniły obraz uporządkowanych krystalicznie monowarstw w heksagonalnej sieci ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ o okresie $\sim 5\text{\AA}$, co prowadzi do upakowania na poziomie $21.5\text{\AA}^2$ per molekuła, które na tym poziomie analizy jest praktycznie identyczne jak w przypadku standardowych monowarstw alkanotiolei na podłożu Au(111). Analiza IRRAS wykazała, że nachylenie molekuł w monowarstwie oraz ich uporządkowanie pozostaje niezmienione wraz z wydłużaniem się łańcucha molekularnego w ramach całej badanej serii homologicznej. Z kolei pomiary XPS wykazały brak tlenu w badanych próbkach molekuł oraz jednostajny wzrost efektywnej grubości monowarstwy wraz ze wzrostem długości molekuł w monowarstwie. Pomiar

kąta zwilżania, monitorujący grupy funkcyjne tych monowarstw, wykazał wartości $111^{\circ} - 115^{\circ}$, które są zgodne z analogicznymi pomiarami dla alkanotiole na Au(111). W sumie przeprowadzone eksperymenty w sposób spójny i komplementarny pokazały, że struktura obu typów monowarstw SAM jest bardzo podobna a ewentualne różnice w stabilności i przewodnictwie elektrycznym muszą wynikać z zastosowanej w obu przypadkach grupy wiążącej molekuły z powierzchnią metalu. W celu porównania stabilności obu typów monowarstw SAM przeprowadzono eksperymenty starzeniowe, eksperymenty wymiany oraz eksperymenty desorpcji temperaturowej. Eksperyment starzeniowy wykazał, iż w warunkach laboratoryjnych monowarstw SAM alkinów są mniej odporne na utlenienie od analogicznych tiole. Znacznie większa stabilność monowarstw alkinów była jednak obserwowana w eksperymentach wymiany monowarstw w roztworze molekuł kwasu 16-merkaptoheksadekanowego ($HS(CH_2)_{15}COOH$) i śledzeniu dynamiki wymiany molekuł poprzez pomiar zmian kąta zwilżania. Uzyskane wyniki pokazały, że monowarstwy alkinów praktycznie nie podlegają wymianie w roztworach tiole, co biorąc pod uwagę, że proces wymiany wymaga rozerwania wiązania molekuła-metal wskazuje na znacznie większą stabilność wiązania Au-C w porównaniu do Au-S. Takie wnioski w pełni potwierdziła także analiza stabilności termicznej obu typów monowarstw wykonana za pomocą pomiarów XPS, która pokazała, że chociaż temperatura desorpcji jest bardzo podobna dla alkanotiole i alkinów i wynosi około $122^{\circ}C$ to proces ten przebiega w zupełnie inny sposób dla obu typów monowarstw. Podczas gdy w przypadku tiole desorpcja termiczna kompletnie usuwa monowarstwę w wyznaczonej temperaturze, to w przypadku alkinów proces ten prowadzi jedynie do usunięcia około 70% łańcucha molekularnego pozostawiając na powierzchni grupę wiążącą molekuły, która pozostaje stabilna w całym zakresie temperatur przeprowadzonego eksperymentu czyli aż do $350^{\circ}C$. Takie zachowanie obu typów monowarstw jest wyraźnym wskazaniem potwierdzającym, że stabilność wiązania Au-C znacznie przekracza stabilność wiązania Au-S. Wniosek ten, razem z eksperymentami stabilności na wymianę, po raz pierwszy potwierdza wcześniejsze obliczenia DFT, które przewidują niemal dwukrotnie większą energię wiązania Au-C w porównaniu do Au-S w monowarstwach SAM na bazie alkinów i tiole. Ponadto, co istotne w kontekście potencjalnych zastosowań, nasze eksperymenty termiczne pokazały że fakt ten choć kluczowy dla stabilności na wymianę, to jednak nie ma wpływu na stabilność

termiczną obu monowarstw, która nie zależy od energii najsilniejszego lecz od energii najłabszego wiązania w układzie, a ten parametr jest podobny dla obu typów monowarstw.

W kolejnym kroku analizy porównano przewodnictwo elektryczne szeregu homologicznego alkinów i alkanotiolu wykorzystując w tym celu pomiary wielkopowierzchniowym złączem molekularnym typu eGaln. Uzyskane wyniki jednoznacznie pokazały, że zmiana grupy czołowej z tiolowej na alkinową nie zmienia w istotny sposób przewodnictwa tych monowarstw. Ten wynik jest bardzo istotny w kontekście porównania własności elektrycznych obu typów monowarstw gdyż prowadzi do wniosków sprzecznych z analogicznymi eksperymentami z użyciem *break-junction*, które wskazywały znacznie większe przewodnictwo alkinów. Biorąc pod uwagę znacznie silniejsze wiązanie chemiczne alkinów do powierzchni metalu w porównaniu do tioli wynik ten wskazuje, że wbrew wielu wcześniejszym przewidywaniom zwiększenie siły wiązania molekuł do powierzchni metalu nie zwiększa przewodnictwa złącza molekularnego. Podsumowując tę część pracy, uzyskane wyniki pokazały, że odpowiednio fabrykowane monowarstwy na bazie alkinów pod względem strukturalnym oraz przewodnictwa są bardzo podobne do standardowych tioli oferując jednak znacznie większą stabilność wiązania do powierzchni metalu, która zapewnia im wysoką stabilność w roztworach zawierających inne molekuły zdolne do adsorpcji. Ten rodzaj stabilności jest kluczowy dla wielu zastosowań w tym: biotechnologicznych (gdzie monowarstwy SAM muszą być stabilne w roztworach substancji biologicznych zawierających różne formy tioli), formowania nanocząstek metalicznych (jako stabilizujące surfaktanty) oraz litograficznych (wysoka stabilność oryginalnej monowarstwy jest kluczowa do kontrolowania powstawania wzoru poprzez wymianę monowarstwy ograniczoną jedynie do obszaru naświetlanego).

W kolejnej części pracy skupiono się na głębszej analizie problemu wpływu energii wiązania molekuł do podłoża na ich przewodnictwo. Zastosowanie w poprzedniej części silnie izolujących molekuł na bazie łańcuchów alifatycznych powoduje, że przewodnictwo monowarstwy jest głównie zdeterminowane przez alifatyczny kręgosłup molekuły, co może mieć wpływ na dokładność z jaką możemy ustalić wpływ grupy wiążącej molekuły do podłoża metalicznego na przewodnictwo całego układu. Dlatego w kolejnym etapie analizie poddano monowarstwy wytworzone przez krótkie dobrze przewodzące aromatyczne molekuły na bazie naftalenu z

trzema różnymi grupami wiążącymi tj. poprzez atom S, poprzez atom Se oraz poprzez grupę karboksylową. W ten sposób zaadresowano wpływ siły i sposobu wiązania poprzez zastosowanie dwóch różnych wiązań kowalencyjnych (S i Se) oraz dodatkowo podwójnego wiązania jonowego. Analiza spektroskopowa (XPS, NEXAFS, WCA) tych monowarstw ujawniła, że tworzą one struktury o podobnej gęstości upakowania i nachyleniu do podłoża, co pozwala na ich wiarygodne wykorzystanie do przeprowadzenia eksperymentów stabilności oraz przewodnictwa. Przeprowadzone z dużą precyzją pomiary za pomocą złącza eGaln wykazały, że monowarstwy te wykazują poziom przewodnictwa większy aniżeli w przypadku monowarstw na bazie oligofenyli i jest on niezależny, w granicach błędów, od typu grupy wiążącej, potwierdzając w ten sposób ogólne wnioski osiągnięte w omówionych powyżej pomiarach wykonanych tą samą techniką dla silnie izolujących monowarstw na bazie łańcuchów alifatycznych z tiolową i alkilową grupą wiążącą. W ten sposób usunięto podejrzenie, że wcześniejsza obserwacja braku wpływu zmiany grupy wiążącej na transport ładunku może być efektem zbyt dużej dominacji całkowitego przewodnictwa przez „kręgosłup” molekuly. Dodatkowo przeprowadzone pomiary stabilności tych monowarstw dla analogicznych strukturalnie układów opartych na S i Se, jako atomie wiążącym, pokazały, że zwiększenie stabilności wiązania Au-Se w porównaniu do Au-S jest możliwe za cenę zmniejszenia stabilności kolejnego wiązania molekularnego Se-C w stosunku do S-C. Ten efekt, obserwowany w naszej grupie również w innych układach SAM w formie oscylacji stabilności kolejnych wiązań może być przyczyną dla której zwiększenie siły wiązania molekuly z podłożem prowadzi do naprzemiennej zmiany rozkładu gęstości elektronów walencyjnych na kolejnych wiązaniach, która w procesie tunelowania wzdłuż łańcucha molekularnego uśrednia się nie zmieniając istotnie prawdopodobieństwa tego procesu, a więc i transmisji ładunku przez cały układ.

Ostatnia seria eksperymentów omawianych w tej pracy analizowała wpływ zmiany struktury łańcucha węglowodorowego monowarstwy na jej przewodnictwo. Modyfikacja ta polegała na podmianie co trzeciego atomu C w łańcuchu alkanotiole przez atom O, który wprowadza wolne pary elektronowe. W tym celu scharakteryzowano monowarstw molekół oligoetylenoglikoli ($HS - [CH_2CH_2O]_n - CH_3, n = 1 - 7$) metodami IRRAS, XPS oraz WCA, a następnie

przeprowadzono pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych z użyciem systemu eGaN. Analiza strukturalna ujawniła, że monowarstwy te charakteryzują się obecnością wielu konfiguracji łańcucha (*trans*, *helix*) jednocześnie, co wskazuje na polimorficzność struktury monowarstw SAM molekuł OEG. Dodatkowo, wyznaczona za pomocą XPS efektywna grubość tych monowarstw wykazywała słaby trend zależności od długości molekuly a pomiary WCA zaburzona orientację grup końcowych. W efekcie formowane monowarstwy szeregu homologicznego na bazie OEG nie są dobrze uporządkowane. Pomimo tej niedoskonałości strukturalnej pomiary przewodnictwa przeprowadzone dla całej serii dały bardzo spójny wynik eksperymentalny wskazujący, że przewodnictwo tych monowarstw jest wysokie i porównywalne z monowarstwami na bazie oligofenyli. Analiza DFT przeprowadzona w ramach szerszych badań tych układów wskazuje, że odpowiedzialny za ten stan rzeczy jest przewodnictwo oparte na mechanizmie „superexchange”.

Warte wspomnienia jest również to, że w ramach niniejszej pracy, zbudowano w laboratorium prof. dr hab. Piotra Cyganika w Krakowie układ do pomiarów własności transportu ładunku monowarstw SAM typu eGaN. Układ został zbudowany na podstawie planów konstrukcyjnych pozyskanych od grupy prof. Whitesides’a z Harvard University, którzy są pomysłodawcami tego urządzenia. W trakcie konstrukcji zmodyfikowano układ w celu rozwiązania problemów technicznych, takich jak niestabilność mechaniczna, czy destruktywny wpływ pomiaru na próbkę, co zmniejszyło 2-3 krotnie szerokości rozkładów mierzonych wartości oraz zwiększyło średnio 7-8 krotnie ilość charakterystyk, jakie są możliwe do zebrania przed zwarcie pojedynczego złącza.

5 Lista publikacji autora rozprawy na dzień 01.08.2022r.

- Zaba, T., Noworolska, A., Bowers, C., M., Breiten, B., Whitesides, G., W., Cyganik, P. Formation of highly ordered self-assembled monolayers of alkynes on Au(111) substrate. *J Am Chem Soc* **136**, 11918–11921 (2014).
- van Breemen, A. J. J. M., Zaba, T., Khikhlovskiy, V., Michels, J., Janssen, R., Kemerink, M., Gelinck, G. Surface directed phase separation of semiconductor ferroelectric polymer blends and their use in non-volatile memories. *Advanced Functional Materials* **25**, 278–286 (2015).
- Bowers, C. M., Liao, K., Zaba, T., Rappoport, D., Baghbanzadeh, M., Breiten, B., Krzykawska, A., Cyganik, P., Whitesides, G., W. Characterizing the metal-SAM interface in tunneling junctions. *ACS Nano* **9**, 1471–1477 (2015).
- Baghbanzadeh, M., Bowers, C., M., Rappoport, D., Zaba, T., Gonidec, M., Al-Sayah, M., Cyganik, P., Aspuru-Guzik, A., Whitesides, G., W. Charge tunneling along short oligoglycine chains. *Angewandte Chemie - International Edition* **54**, 14743–14747 (2015).
- Bowers, C. M., Rappoport, D., Baghbanzadeh, M., Simeone, F., Liao, K., Semenov, S., Zaba, T., Cyganik, P., Aspuru-Guzik, A., Whitesides, G., W. Tunneling across SAMs Containing Oligophenyl Groups. *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 11331–11337 (2016).
- Ossowski, J., Nascimbeni, G., Zaba, T., Verwuster, E., Rysz, J., Terfort, A., Zharnikov, M., Zojer, E., Cyganik, P. Relative Thermal Stability of Thiolate- and Selenolate-Bonded Aromatic Monolayers on the Au(111) Substrate. *Journal of Physical Chemistry C* **121**, (2017).
- Krzykawska, A., Ossowski, J., Zaba, T., Cyganik, P. Binding groups for highly ordered SAM formation: Carboxylic versus thiol. *Chemical Communications* **53**, (2017).
- Baghbanzadeh, M., Bowers, C., M., Rappoport, D., Zaba, T., Yuan, L., Kang, K., Liao, K., Gonidec, M., Rothmund, P., Cyganik, P., Aspuru-Guzik, A., Whitesides, G., W. Anomalously Rapid Tunneling: Charge Transport across Self-Assembled Monolayers of Oligo(ethylene glycol). *J Am Chem Soc* **139**, 7624–7631 (2017).

- Wróbel, M., Zaba, T., Sauter, E., Krawiec, M., Sobczuk, J., Terfort, A., Zharnikov, M., Cyganik, P. Thermally Stable and Highly Conductive SAMs on Ag Substrate—The Impact of the Anchoring Group. *Advanced Electronic Materials* **7**, (2021).

Statystyki publikacji (według Web of Science):

- ilość cytowań: 243
- ilość cytowań bez autocytowań: 230
- H-index: 8

6 Przyznane nagrody oraz wystąpienia konferencyjne

Przyznane nagrody, stypendia oraz osiągnięcia:

NAZWA	ROK	INSTYTUCJA FINANSUJĄCA
Stypendium rektora Uniwersytetu Jagiellońskiego dla najlepszych doktorantów	2014/15 2015/16	Uniwersytet Jagielloński
Specjalne stypendium im. Mariana Smoluchowskiego dla doktorantów Krakowskiego Konsorcjum Naukowego im. Mariana Smoluchowskiego „Materia-Energia-Przyszłość”	2014/15 2015/16	85% Europejski Fundusz Społeczny 15% Środki krajowe
Stypendium doktorskie Etiuda 4	2016/17	Narodowe Centrum Nauki

Ustne wystąpienia konferencyjne:

ROK	NAZWA KONFERENCJI	LOKALIZACJA	TYTUŁ WYSTĄPIENIA
2014	VII Seminarium AFM/STM 2014	Zakopane, Polska	<i>Alkiny mogą tworzyć samoorganizujące się warstwy monomolekularne typu SAM</i>
2015	12 th International Conference on Nanosciences and Nanotechnologies (NN15)	Saloniki, Grecja	<i>Formation of Highly Ordered Self-Assembled Monolayers of Alkynes on Au (111) Substrates</i>
2016	16th International Conference on Organized Molecular Films	Helsinki, Finlandia	<i>Formation of Highly Ordered Self-Assembled Monolayers of Alkynes on Au (111) Substrates</i>
2016	Applied Physical Chemistry & Molecular Nanotechnology Seminar	Jena, Niemcy	<i>Formation of Highly Ordered Self-Assembled Monolayers of Alkynes on Au (111) Substrates</i>

7 Bibliografia

1. Shockley, W., Sparks, M. & Teal, G. K. P-N Junction Transistors. *Physical Review* **83**, 151–162 (1951).
2. Gordon E. Moore. Cramming more components onto integrated circuits. *Proceedings of the IEEE* **86**, 82–85 (1965).
3. Lü, H. *et al.* Theoretical limit of how small we can make MoS 2 transistor channels. *Journal of Physics D: Applied Physics* **55**, 105304 (2022).
4. Joachim, C., Gimzewski, J. K. & Aviram, A. Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices. *Nature* **408**, 541–548 (2000).
5. Cuniberti, G. Fagas, G., Richter, K., *Introducing Molecular Electronics*. vol. 680 (Springer Berlin Heidelberg, 2006).
6. Joachim, C., Gimzewski, J. K. & Aviram, A. Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices. *Nature* **408**, 541–548 (2000).
7. Francesca, M. & André, G. Scanning tunneling microscopy experiments on single molecular landers. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **102**, 8809–8814 (2005).
8. Reichert, J. *et al.* Driving Current through Single Organic Molecules. *Physical Review Letters* **88**, 176804 (2002).
9. Xiang, D., Wang, X., Jia, C., Lee, T. & Guo, X. Molecular-Scale Electronics: From Concept to Function. *Chemical Reviews* **116**, 4318–4440 (2016).
10. Akkerman, H. B., Blom, P. W. M., de Leeuw, D. M. & de Boer, B. Towards molecular electronics with large-area molecular junctions. *Nature* **441**, 69–72 (2006).

11. Elbing, M. *et al.* A single-molecule diode. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **102**, 8815–8820 (2005).
12. Zharnikov, M. Femtosecond Charge Transfer Dynamics in Monomolecular Films in the Context of Molecular Electronics. *Accounts of Chemical Research* **53**, 2975–2984 (2020).
13. Bumm, L. A. *et al.* Are Single Molecular Wires Conducting? *Science* (1979) **271**, 1705–1707 (1996).
14. Schreiber, F. Self-assembled monolayers: From “simple” model systems to biofunctionalized interfaces. *Journal of Physics Condensed Matter* **16**, (2004).
15. Casalini, S., Bortolotti, C. A., Leonardi, F. & Biscarini, F. *Self-assembled monolayers in organic electronics*. *Chemical Society Reviews* vol. 46 (2017).
16. Wang, W., Lee, T. & Reed, M. A. Electron tunnelling in self-assembled monolayers. *Reports on Progress in Physics* **68**, 523–544 (2005).
17. Schreiber, F. Structure and growth of self-assembling monolayers. *Progress in Surface Science* **65**, 151–257 (2000).
18. Cademartiri, L. *et al.* Electrical resistance of Ag TS-S(CH₂)_n-1CH₃//Ga₂O₃/EGaIn tunneling junctions. *Journal of Physical Chemistry C* **116**, 10848–10860 (2012).
19. Love, J. C., Estroff, L. A., Kriebel, J. K., Nuzzo, R. G. & Whitesides, G. M. *Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology*. *Chemical Reviews* vol. 105 (2005).
20. Chaudhury, M. K. & Whitesides, G. M. How to make water run uphill. *Science* (1979) **256**, 1539–1541 (1992).
21. Swiegers, G. F. Assemblies and Self-assembly. *Comprehensive Coordination Chemistry II* **1**, 747–759 (2004).

22. Zhang, B. Principles, Methods, Formation Mechanisms, and Structures of Nanomaterials Prepared via Self-Assembly. *Physical Fundamentals of Nanomaterials* 177–210 (2018)
23. Dahman, Y. Self-Assembling Nanostructures in *Nanotechnology and Functional Materials for Engineers* 207–228 (Elsevier, 2017).
24. Whitesides, G. M. & Grzybowski, B. Self-Assembly at All Scales. *Science* (1979) **295**, 2418–2421 (2002).
25. Ulman, A. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chemical Reviews* **96**, 1533–1554 (1996).
26. Maksymovych, P., Voznyy, O., Dougherty, D. B., Sorescu, D. C. & Yates, J. T. Gold adatom as a key structural component in self-assembled monolayers of organosulfur molecules on Au(1 1 1). *Progress in Surface Science* **85**, 206–240 (2010).
27. Torres, E., Biedermann, P. U. & Blumenau, A. T. The role of gold adatoms in self-assembled monolayers of thiol on Au(111). *International Journal of Quantum Chemistry* **109**, 3466–3472 (2009).
28. Häkkinen, H. The gold-sulfur interface at the nanoscale. *Nature Chemistry* **4**, 443–455 (2012).
29. Poirier, G. E. & Tarlov, M. J. Molecular ordering and gold migration observed in butanethiol self-assembled monolayers using scanning tunneling microscopy. *The Journal of Physical Chemistry* **99**, 10966–10970 (1995).
30. Nuzzo, R. G., Dubois, L. H. & Allara, D. L. Fundamental studies of microscopic wetting on organic surfaces. 1. Formation and structural characterization of a self-consistent series of polyfunctional organic monolayers. *J Am Chem Soc* **112**, 558–569 (1990).

31. Widrig, C. A., Alves, C. A. & Porter, M. D. Scanning tunneling microscopy of ethanethiolate and n-octadecanethiolate monolayers spontaneously absorbed at gold surfaces. *J Am Chem Soc* **113**, 2805–2810 (1991).
32. Poirier, G. E. & Tarlov, M. J. The c(4X2) Superlattice of n-Alkanethiol Monolayers Self-Assembled on Au(111). *Langmuir* **10**, 2853–2856 (1994).
33. Delamarche, E. *et al.* Real-Space Observation of Nanoscale Molecular Domains in Self-Assembled Monolayers. *Phys. Rev. Lett* vol. 10 (1994).
34. Bucher, J. P., Santesson, L. & Kern, K. Selective imaging of self-assembled monolayers by tunneling microscopy. *Applied Physics A Solids and Surfaces* **59**, 135–138 (1994).
35. Weiss, P. S. *et al.* Atomic-scale view of motion on surfaces. *Analytica Chimica Acta* **307**, 355–363 (1995).
36. P. Fenter. X-ray and He Atom Diffraction Studies of Self-Assembled Monolayers. in *Self-assembled monolayers of thiols* vol. 24 (1998).
37. Kang, J. & Rowntree, P. A. Molecularly Resolved Surface Superstructures of Self-Assembled Butanethiol Monolayers on Gold. *Langmuir* **12**, 2813–2819 (1996).
38. Fenter, P., Eberhardt, A., Liang, K. S. & Eisenberger, P. Epitaxy and chainlength dependent strain in self-assembled monolayers. *The Journal of Chemical Physics* **106**, 1600–1608 (1997).
39. Laibinis, P. E. *et al.* Comparison of the structures and wetting properties of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on the coinage metal surfaces, copper, silver, and gold. *J Am Chem Soc* **113**, 7152–7167 (1991).
40. Baghbanzadeh, M. *et al.* Odd–Even Effects in Charge Transport across n-Alkanethiolate-Based SAMs. *J Am Chem Soc* **136**, 16919–16925 (2014).

41. Thuo, M. M. *et al.* Odd-even effects in charge transport across self-assembled monolayers. *J Am Chem Soc* **133**, 2962–2975 (2011).
42. Toledano, T. *et al.* Odd-even effect in molecular electronic transport via an aromatic ring. *Langmuir* **30**, 13596–13605 (2014).
43. Feng, Y., Dionne, E. R., Toader, V., Beaudoin, G. & Badia, A. Odd–Even Effects in Electroactive Self-Assembled Monolayers Investigated by Electrochemical Surface Plasmon Resonance and Impedance Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* **121**, 24626–24640 (2017).
44. Frey, S. *et al.* Response of Biphenyl-Substituted Alkanethiol Self-Assembled Monolayers to Electron Irradiation: Damage Suppression and Odd–Even Effects. *Langmuir* **18**, 3142–3150 (2002).
45. Kruk, M. *et al.* Odd–Even Effect in Electron Beam Irradiation of Hybrid Aromatic–Aliphatic Self-Assembled Monolayers of Fatty Acid. *The Journal of Physical Chemistry C* **125**, 9310–9318 (2021).
46. Vervaecke, F. *et al.* Odd-Even Effects in Ion-Beam-Induced Desorption of Biphenyl-Substituted Alkanethiol Self-Assembled Monolayers. *ChemPhysChem* **12**, 140–144 (2011).
47. Cyganik, P., Buck, M., Wilton-Ely, J. D. E. T. & Wöll, C. Stress in Self-Assembled Monolayers: ω -Biphenyl Alkane Thiols on Au(111). *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 10902–10908 (2005).
48. Dendzik, M., Terfort, A. & Cyganik, P. Odd–Even Effect in the Polymorphism of Self-Assembled Monolayers of Biphenyl-Substituted Alkaneselenolates on Au(111). *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 19535–19542 (2012).
49. Cyganik, P. & Buck, M. Polymorphism in Biphenyl-Based Self-Assembled Monolayers of Thiols. *J Am Chem Soc* **126**, 5960–5961 (2004).

50. Cyganik, P. *et al.* Competition as a design concept: Polymorphism in self-assembled monolayers of biphenyl-based thiols. *J Am Chem Soc* **128**, 13868–13878 (2006).
51. Simmons, J. G. Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. *Journal of Applied Physics* **34**, 1793–1803 (1963).
52. Simmons, J. G. Electric Tunnel Effect between Dissimilar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. *Journal of Applied Physics* **34**, 2581–2590 (1963).
53. Chiechi, R. C., Weiss, E. A., Dickey, M. D. & Whitesides, G. M. Eutectic gallium-indium (EGaIn): A moldable liquid metal for electrical characterization of self-assembled monolayers. *Angewandte Chemie - International Edition* **47**, 142–144 (2008).
54. Schwartz, D. K. Mechanisms and kinetics of self-assembled monolayer formation. *Annual Review of Physical Chemistry* **52**, 107–137 (2001).
55. Holmlin, R. E. *et al.* Electron Transport through Thin Organic Films in Metal–Insulator–Metal Junctions Based on Self-Assembled Monolayers. *J Am Chem Soc* **123**, 5075–5085 (2001).
56. Schlenoff, J. B., Li, M. & Ly, H. Stability and Self-Exchange in Alkanethiol Monolayers. *J Am Chem Soc* **117**, 12528–12536 (1995).
57. Vericat, C., Vela, M. E., Benitez, G., Carro, P. & Salvarezza, R. C. Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system. *Chemical Society Reviews* **39**, 1805 (2010).
58. Prime, K. L. & Whitesides, G. M. Self-Assembled Organic Monolayers: Model Systems for Studying Adsorption of Proteins at Surfaces. *Science (1979)* **252**, 1164–1167 (1991).
59. Lamont, C. L. A. & Wilkes, J. Attenuation Length of Electrons in Self-Assembled Monolayers of n-Alkanethiols on Gold. *Langmuir* **15**, 2037–2042 (1999).

60. Frey, S., Shaporenko, A., Zharnikov, M., Harder, P. & Allara, D. L. Self-Assembled Monolayers of Nitrile-Functionalized Alkanethiols on Gold and Silver Substrates. *The Journal of Physical Chemistry B* **107**, 7716–7725 (2003).
61. Weiss, E. A. *et al.* Si/SiO₂-templated formation of ultraflat metal surfaces on glass, polymer, and solder supports: Their use as substrates for self-assembled monolayers. *Langmuir* **23**, 9686–9694 (2007).
62. Wagner, P., Zaugg, F., Kernen, P., Hegner, M. & Semenza, G. w-functionalized self-assembled monolayers chemisorbed on ultraflat Au(111) surfaces for biological scanning probe microscopy in aqueous buffers. *Journal of vacuum science & technology B* **14**, 1466–1471 (1996).
63. Nesse, W. D. *Introduction to Mineralogy. 2nd edition*, (Oxford University Press 1999).
64. Hertz, H. Ueber sehr schnelle electrische Schwingungen. *Annalen der Physik und Chemie* **267**, 421–448 (1887).
65. Einstein, A. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Ann Phys* **322**, 132–148 (1905).
66. Steinhardt, R. & Serfass, E. X-Ray Photoelectron Spectrometer for Chemical Analysis. *Analytical Chemistry* **23**, 1585–1590 (1951).
67. Hagström, S., Nordling, C. & Siegbahn, K. Electron spectroscopy for chemical analyses. *Physics Letters* **9**, 235–236 (1964).
68. Scheuermann, G. M., Rumi, L., Steurer, P., Bannwarth, W. & Mülhaupt, R. Palladium Nanoparticles on Graphite Oxide and Its Functionalized Graphene Derivatives as Highly Active Catalysts for the Suzuki–Miyaura Coupling Reaction. *J Am Chem Soc* **131**, 8262–8270 (2009).

69. Cuenya, B. R. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects. *Thin Solid Films* **518**, 3127–3150 (2010).
70. Ma, Z., Mao, Z. & Gao, C. Surface modification and property analysis of biomedical polymers used for tissue engineering. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **60**, 137–157 (2007).
71. McArthur, S. L., Mishra, G. & Easton, C. D. Applications of XPS in Biology and Biointerface Analysis. in *Surface Analysis and Techniques in Biology* (Springer International Publishing, 2014).
72. Hryniewicz, A. & Rokita, E. *Fizyczne metody badań w biologii, medycynie i ochronie środowiska*. (PWN, 2012).
73. Ratner, B. D. & Castner, D. G. Electron Spectroscopy for Chemical Analysis. in *Surface Analysis – The Principal Techniques* (2009).
74. Wayne Rabalais J. *Principles of ultraviolet photoelectron spectroscopy*. (Wiley, 1977).
75. Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E. & Bomben, K. D. *Handbook of X-ray Photoelectron spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification & Interpretation of XPS Data*. (1992).
76. Shirley, D. A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Physical Review B* **5**, 4709–4714 (1972).
77. Seah, M. P. & Smith, G. C. Quantitative AES and XPS: calibration of electron spectrometers for true spectral measurements—VAMAS round robins and parameters for reference spectral data banks. *Vacuum* **41**, 1601–1604 (1990).
78. Briggs, D. *Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS*. (Cambridge, U.K. ; New York : Cambridge University Press, 1998).

79. Roper, M. G. *et al.* Atop adsorption site of sulphur head groups in gold-thiolate self-assembled monolayers. *Chemical Physics Letters* **389**, 87–91 (2004).
80. Kondoh, H. *et al.* Adsorption of Thiolates to Singly Coordinated Sites on Au(111) Evidenced by Photoelectron Diffraction. *Physical Review Letters* **90**, 066102 (2003).
81. Harder, P., Grunze, M., Dahint, R., Whitesides, G. M. & Laibinis, P. E. Molecular Conformation in Oligo(ethylene glycol)-Terminated Self-Assembled Monolayers on Gold and Silver Surfaces Determines Their Ability To Resist Protein Adsorption. *The Journal of Physical Chemistry B* **102**, 426–436 (1998).
82. Thome, J., Himmelhaus, M., Zharnikov, M. & Grunze, M. Increased Lateral Density in Alkanethiolate Films on Gold by Mercury Adsorption. *Langmuir* **14**, 7435–7449 (1998).
83. Kelley, A. T. *et al.* Applying AFM-Based Nanofabrication for Measuring the Thickness of Nanopatterns: The Role of Head Groups in the Vertical Self-Assembly of ω -Functionalized *n*-Alkanethiols. *Langmuir* **26**, 3040–3049 (2010).
84. Kondo, T., Yanagida, M., Shimazu, K. & Uosaki, K. Determination of Thickness of a Self-Assembled Monolayer of Dodecanethiol on Au(111) by Angle-Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Langmuir* **14**, 5656–5658 (1998).
85. Love, J. C. *et al.* Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers of Alkanethiolates on Palladium. *J Am Chem Soc* **125**, 2597–2609 (2003).
86. Zharnikov, M., Frey, S., Heister, K. & Grunze, M. Modification of alkanethiolate monolayers by low energy electron irradiation: Dependence on the substrate material and on the length and isotopic composition of the alkyl chains. *Langmuir* **16**, 2697–2705 (2000).
87. Experiments on the refrangibility of the invisible rays of the sun. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **90**, 284–292 (1800).

88. Herschel, W. Investigation of the Powers of the Prismatic Colours to Heat and Illuminate Objects; With Remarks, That Prove the Different Refrangibility of Radiant Heat. To Which is Added, an Inquiry into the Method of Viewing the Sun Advantageously, with Telescopes of Large Apertures and High Magnifying Powers. By William Herschel, LL. D. F. R. S. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **90**, 255–283 (1800).
89. De Wiveleslie Abney, W., Festing, Lt. On the influence of the atomic grouping in the molecules of organic bodies on their absorption in the infra-red region of the spectrum. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **172**, 887–918 (1881).
90. Michelson, A. A. The relative motion of the Earth and of the luminiferous ether. *American Journal of Science* **s3-22**, 120–129 (1881).
91. Fellgett, P. Theory of Infra-Red Sensitivities and its Application to Investigations of Stellar Radiation in the Near Infra-Red. (1949).
92. Cooley, J. W. & Tukey, J. W. An Algorithm for the Machine Calculation of Complex Fourier Series. *Mathematics of Computation* **19**, 297 (1965).
93. Maiman, T. H. Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature* **187**, 493–494 (1960).
94. Christy, A. A., Gregoriou, V. G., Ozaki, Y. & Wilson, C. L. *Modern Fourier transform infrared spectroscopy*. (Elsevier, 2001).
95. Mawhinney, D. B., Rossin, J. A., Gerhart, K. & Yates, J. T. Adsorption Studies by Transmission IR Spectroscopy: A New Method for Opaque Materials. *Langmuir* **15**, 4617–4621 (1999).
96. Miliani, C., Rosi, F., Daveri, A. & Brunetti, B. G. Reflection infrared spectroscopy for the non-invasive in situ study of artists' pigments. *Applied Physics A* **106**, 295–307 (2012).
97. Vigano, C., Manciu, L., Buyse, F., Goormaghtigh, E. & Ruyschaert, J.-M. Attenuated total reflection IR spectroscopy as a tool to investigate the structure, orientation and tertiary structure changes in peptides and membrane proteins. *Biopolymers* **55**, 373–380 (2000).

98. Piednoir, A., Licoppe, C. & Creuzet, F. Imaging and local infrared spectroscopy with a near field optical microscope. *Optics Communications* **129**, 414–422 (1996).
99. Dazzi, A. *et al.* AFM–IR: Combining Atomic Force Microscopy and Infrared Spectroscopy for Nanoscale Chemical Characterization. *Applied Spectroscopy* **66**, 1365–1384 (2012).
100. Zisman, W. A. Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution. *Advances in Chemistry* Vol. **43**, 1–51 (1964).
101. Young, T., An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **95**, 65–87 (1805).
102. <https://www.flickr.com/photos/51015268@N07/4994006294/in/album-72157634053827222/>.
103. Kabza, K. G., Gestwicki, J. E. & McGrath, J. L. Contact Angle Goniometry as a Tool for Surface Tension Measurements of Solids, Using Zisman Plot Method. A Physical Chemistry Experiment. *Journal of Chemical Education* **77**, 63 (2000).
104. Bain, C. D. *et al.* Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold. *J Am Chem Soc* **111**, 321–335 (1989).
105. Cassie, A. B. D. Contact angles. *Discuss Faraday Soc* **3**, 11 (1948).
106. Binnig, G. & Rohrer, H. Scanning tunneling microscopy. *Helvetica Physica Acta* **56**, 726–735 (1982).
107. Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, Ch. & Weibel, E. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters* **49**, 57–61 (1982).
108. Binnig, G., Quate, C. F. & Gerber, Ch. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters* **56**, 930–933 (1986).

109. Zhdan, P. A. Nanoscale surface characterization of conducting and non-conducting materials with STM and contact SFM: some problems and solutions. *Surface and Interface Analysis* **33**, 879–893 (2002).
110. Guckenberger, R. *et al.* Scanning Tunneling Microscopy of Insulators and Biological Specimens Based on Lateral Conductivity of Ultrathin Water Films. *Science* (1979) **266**, 1538–1540 (1994).
111. Gautschi, G. *Piezoelectric Sensorics*. (Springer Berlin Heidelberg, 2002).
112. Neddermeyer, H., *Scanning Tunneling Microscopy*. vol. 6 (Springer Netherlands, 1993).
113. https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_tunneling_microscope.
114. Cui, X. D. *et al.* Reproducible Measurement of Single-Molecule Conductivity. *Science* (1979) **294**, 571–574 (2001).
115. Haiss, W. *et al.* Measurement of single molecule conductivity using the spontaneous formation of molecular wires. *Physical Chemistry Chemical Physics* **6**, 4330 (2004).
116. Chen, F., Li, X., Hihath, J., Huang, Z. & Tao, N. Effect of Anchoring Groups on Single-Molecule Conductance: Comparative Study of Thiol-, Amine-, and Carboxylic-Acid-Terminated Molecules. *J Am Chem Soc* **128**, 15874–15881 (2006).
117. Engelkes, V. B., Beebe, J. M. & Frisbie, C. D. Analysis of the Causes of Variance in Resistance Measurements on Metal–Molecule–Metal Junctions Formed by Conducting-Probe Atomic Force Microscopy. *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 16801–16810 (2005).
118. Engelkes, V. B., Beebe, J. M. & Frisbie, C. D. Length-Dependent Transport in Molecular Junctions Based on SAMs of Alkanethiols and Alkanedithiols: Effect of Metal Work Function and Applied Bias on Tunneling Efficiency and Contact Resistance. *J Am Chem Soc* **126**, 14287–14296 (2004).

119. Engelkes, V. B., Beebe, J. M. & Frisbie, C. D. Analysis of the Causes of Variance in Resistance Measurements on Metal–Molecule–Metal Junctions Formed by Conducting-Probe Atomic Force Microscopy. *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 16801–16810 (2005).
120. Cui, X. D. *et al.* Changes in the Electronic Properties of a Molecule When It Is Wired into a Circuit. *The Journal of Physical Chemistry B* **106**, 8609–8614 (2002).
121. Stein, N. *et al.* Nondestructive Contact Deposition for Molecular Electronics: Si-Alkyl//Au Junctions. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 12769–12776 (2010).
122. Bonifas, A. P. & McCreery, R. L. ‘Soft’ Au, Pt and Cu contacts for molecular junctions through surface-diffusion-mediated deposition. *Nature Nanotechnology* **5**, 612–617 (2010).
123. McCreery, R. L., Wu, J. & Prasad Kalakodimi, R. Electron transport and redox reactions in carbon-based molecular electronic junctions. *Physical Chemistry Chemical Physics* **8**, 2572 (2006).
124. Bergren, A. J., Harris, K. D., Deng, F. & McCreery, R. L. Molecular electronics using diazonium-derived adlayers on carbon with Cu top contacts: critical analysis of metal oxides and filaments. *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 374117 (2008).
125. Akkerman, H. B., Blom, P. W. M., de Leeuw, D. M. & de Boer, B. Towards molecular electronics with large-area molecular junctions. *Nature* **441**, 69–72 (2006).
126. Holmlin, R. E. *et al.* Electron Transport through Thin Organic Films in Metal–Insulator–Metal Junctions Based on Self-Assembled Monolayers. *J Am Chem Soc* **123**, 5075–5085 (2001).
127. Weiss, E. A. *et al.* Influence of Defects on the Electrical Characteristics of Mercury-Drop Junctions: Self-Assembled Monolayers of *n* -Alkanethiolates on Rough and Smooth Silver. *J Am Chem Soc* **129**, 4336–4349 (2007).

128. Simeone, F. C. & Rampi, M. A. Test-beds for Molecular Electronics: Metal–Molecules–Metal Junctions Based on Hg Electrodes. *CHIMIA* **64**, 362 (2010).
129. Slowinski, K., Fong, H. K. Y. & Majda, M. Mercury–Mercury Tunneling Junctions. 1. Electron Tunneling Across Symmetric and Asymmetric Alkanethiolate Bilayers. *J Am Chem Soc* **121**, 7257–7261 (1999).
130. Slowinski, K. & Majda, M. Mercury–mercury tunneling junctions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **491**, 139–147 (2000).
131. Venkataraman, L., Klare, J. E., Nuckolls, C., Hybertsen, M. S. & Steigerwald, M. L. Dependence of single-molecule junction conductance on molecular conformation. *Nature* **442**, 904–907 (2006).
132. Xu, B. & Tao, N. J. Measurement of Single-Molecule Resistance by Repeated Formation of Molecular Junctions. *Science (1979)* **301**, 1221–1223 (2003).
133. Slowinski, K., Slowinska, K. U. & Majda, M. Electron Tunneling Across Hexadecanethiolate Monolayers on Mercury Electrodes: Reorganization Energy, Structure, and Permeability of the Alkane/Water Interface. *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 8544–8551 (1999).
134. York, R. L., Nguyen, P. T. & Slowinski, K. Long-Range Electron Transfer through Monolayers and Bilayers of Alkanethiols in Electrochemically Controlled Hg–Hg Tunneling Junctions. *J Am Chem Soc* **125**, 5948–5953 (2003).
135. Cui, X. D. *et al.* Reproducible Measurement of Single-Molecule Conductivity. *Science (1979)* **294**, 571–574 (2001).
136. Haick, H. & Cahen, D. Contacting Organic Molecules by Soft Methods: Towards Molecule-Based Electronic Devices. *Accounts of Chemical Research* **41**, 359–366 (2008).

137. Slowinski, K., Chamberlain, R. v., Miller, C. J. & Majda, M. Through-Bond and Chain-to-Chain Coupling. Two Pathways in Electron Tunneling through Liquid Alkanethiol Monolayers on Mercury Electrodes. *J Am Chem Soc* **119**, 11910–11919 (1997).
138. Fatemi, V., Kamenetska, M., Neaton, J. B. & Venkataraman, L. Environmental Control of Single-Molecule Junction Transport. *Nano Letters* **11**, 1988–1992 (2011).
139. Reus, W. F., Thuo, M. M., Shapiro, N. D., Nijhuis, C. A. & Whitesides, G. M. The SAM, not the electrodes, dominates charge transport in metal-monolayer//Ga₂O₃/gallium-indium eutectic junctions. *ACS Nano* **6**, 4806–4822 (2012).
140. Kim, T.-W., Wang, G., Lee, H. & Lee, T. Statistical analysis of electronic properties of alkanethiols in metal–molecule–metal junctions. *Nanotechnology* **18**, 315204 (2007).
141. Larsen, R. J., Dickey, M. D., Whitesides, G. M. & Weitz, D. A. Viscoelastic properties of oxide-coated liquid metals. *Journal of Rheology* **53**, 1305–1326 (2009).
142. Dickey, M. D. *et al.* Eutectic Gallium-Indium (EGaIn): A Liquid Metal Alloy for the Formation of Stable Structures in Microchannels at Room Temperature. *Advanced Functional Materials* **18**, 1097–1104 (2008).
143. Simeone, F. C. *et al.* Defining the value of injection current and effective electrical contact area for egain-based molecular tunneling junctions. *J Am Chem Soc* **135**, 18131–18144 (2013).
144. Holm, R. *Electric Contacts*. (Springer Berlin Heidelberg, 1967).
145. Demirel, A. L. & Granick, S. Transition from static to kinetic friction in a model lubricated system. *The Journal of Chemical Physics* **109**, 6889–6897 (1998).
146. Bowden, F. P. & Tabor, D. *The Friction and Lubrication of Solids*. (Oxford University Press, 2001).

147. <https://www.youtube.com/watch?v=9uyWUqhuxqs>.
148. Chiechi, R. C., Weiss, E. A., Dickey, M. D. & Whitesides, G. M. Eutectic Gallium–Indium (EGaIn): A Moldable Liquid Metal for Electrical Characterization of Self-Assembled Monolayers. *Angewandte Chemie International Edition* **47**, 142–144 (2008).
149. Bowers, C. M. *et al.* Characterizing the metal-SAM interface in tunneling junctions. *ACS Nano* **9**, 1471–1477 (2015).
150. Nijhuis, C. A., Reus, W. F. & Whitesides, G. M. Molecular rectification in metal-SAM-metal oxide-metal junctions. *J Am Chem Soc* **131**, 17814–17827 (2009).
151. Nijhuis, C. A., Reus, W. F., Barber, J. R., Dickey, M. D. & Whitesides, G. M. Charge transport and rectification in arrays of SAM-based tunneling junctions. *Nano Letters* **10**, 3611–3619 (2010).
152. Liao, K. C., Yoon, H. J., Bowers, C. M., Simeone, F. C. & Whitesides, G. M. Replacing Ag^{TS}SCH₂-R with Ag^{TS}O₂C-R in EGaIn-based tunneling junctions does not significantly change rates of charge transport. *Angewandte Chemie - International Edition* **53**, 3889–3893 (2014).
153. Baghbanzadeh, M. *et al.* Charge tunneling along short oligoglycine chains. *Angewandte Chemie - International Edition* **54**, 14743–14747 (2015).
154. Bowers, C. M. *et al.* Tunneling across SAMs Containing Oligophenyl Groups. *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 11331–11337 (2016).
155. Baghbanzadeh, M. *et al.* Anomalously Rapid Tunneling: Charge Transport across Self-Assembled Monolayers of Oligo(ethylene glycol). *J Am Chem Soc* **139**, 7624–7631 (2017).
156. Ossowski, J. *et al.* Thiolate versus Selenolate: Structure, Stability, and Charge Transfer Properties. *ACS Nano* **9**, 4508–4526 (2015).

157. Dishner, M. H., Hemminger, J. C. & Feher, F. J. Scanning Tunneling Microscopy Characterization of Organoselenium Monolayers on Au(111). *Langmuir* **13**, 4788–4790 (1997).
158. Samant, M. G., Brown, C. A. & Gordon, J. G. Formation of an ordered self-assembled monolayer of docosaneselenol on gold(111). Structure by surface x-ray diffraction. *Langmuir* **8**, 1615–1618 (1992).
159. Huang, F. K., Horton, R. C., Myles, D. C. & Garrell, R. L. Selenolates as Alternatives to Thiolates for Self-Assembled Monolayers: A SERS Study. *Langmuir* **14**, 4802–4808 (1998).
160. Bandyopadhyay, K., Vijayamohanan, K., Venkataramanan, M. & Pradeep, T. Self-Assembled Monolayers of Small Aromatic Disulfide and Diselenide Molecules on Polycrystalline Gold Films: A Comparative Study of the Geometrical Constraint Using Temperature-Dependent Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and Electrochemistry. *Langmuir* **15**, 5314–5322 (1999).
161. Shaporenko, A., Cyganik, P., Buck, M., Terfort, A. & Zharnikov, M. Self-Assembled Monolayers of Aromatic Selenolates on Noble Metal Substrates. *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 13630–13638 (2005).
162. Käfer, D., Bashir, A. & Witte, G. Interplay of Anchoring and Ordering in Aromatic Self-Assembled Monolayers. *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 10546–10551 (2007).
163. McDonagh, A. M. *et al.* Ethynylbenzene monolayers on gold: A metal-molecule binding motif derived from a hydrocarbon. *J Am Chem Soc* **129**, 3533–3538 (2007).
164. Ford, M. J., Hoft, R. C. & McDonagh, A. Theoretical study of ethynylbenzene adsorption on Au(111) and implications for a new class of self-assembled monolayer. *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 20387–20392 (2005).

165. Zhang, S., Chandra, K. L. & Gorman, C. B. Self-assembled monolayers of terminal alkynes on gold. *J Am Chem Soc* **129**, 4876–4877 (2007).
166. Scholz, F. *et al.* Formation of n-alkyl monolayers by organomercury deposition on gold. *Journal of Physical Chemistry Letters* **4**, 2624–2629 (2013).
167. Tao, F. & Bernasek, S. L. Understanding Odd–Even Effects in Organic Self-Assembled Monolayers. *Chemical Reviews* **107**, 1408–1453 (2007).
168. Zaba, T. *et al.* Formation of highly ordered self-assembled monolayers of alkynes on Au(111) substrate. *J Am Chem Soc* **136**, 11918–11921 (2014).
169. Bucher, J.-P., Santesson, L. & Kern, K. Thermal Healing of Self-Assembled Organic Monolayers: Hexane- and Octadecanethiol on Au(111) and Ag(111). *Langmuir* **10**, 979–983 (1994).
170. Ron, H., Matlis, S. & Rubinstein, I. Self-Assembled Monolayers on Oxidized Metals. 2. Gold Surface Oxidative Pretreatment, Monolayer Properties, and Depression Formation. *Langmuir* **14**, 1116–1121 (1998).
171. Poirier, G. E. Mechanism of Formation of Au Vacancy Islands in Alkanethiol Monolayers on Au(111). *Langmuir* **13**, 2019–2026 (1997).
172. Wöll, Ch., Chiang, S., Wilson, R. J. & Lippel, P. H. Determination of atom positions at stacking-fault dislocations on Au(111) by scanning tunneling microscopy. *Physical Review B* **39**, 7988–7991 (1989).
173. Poirier, G. E. Characterization of organosulfur molecular monolayers on Au(111) using scanning tunneling microscopy. *Chemical Reviews* **97**, 1117–1127 (1997).
174. Debe, M. K. Extracting physical structure information from thin organic films with reflection absorption infrared spectroscopy. *Journal of Applied Physics* **55**, 3354–3366 (1984).

175. Galeotti, G. *et al.* 2D Supramolecular networks of dibenzonitrilediacetylene on Ag(111) stabilized by intermolecular hydrogen bonding. *Physical Chemistry Chemical Physics* **19**, 10602–10610 (2017).
176. Mayerhöfer, T. G., Pahlow, S. & Popp, J. The Bouguer-Beer-Lambert Law: Shining Light on the Obscure. *ChemPhysChem* **21**, 2029–2046 (2020).
177. Boronat, M. *et al.* Making C–C Bonds with Gold: Identification of Selective Gold Sites for Homo- and Cross-Coupling Reactions between Iodobenzene and Alkynes. *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 24855–24867 (2012).
178. Carlos Lima, J. & Rodríguez, L. Applications of gold(I) alkynyl systems: a growing field to explore. *Chemical Society Reviews* **40**, 5442 (2011).
179. Casado, R., Contel, M., Laguna, M., Romero, P. & Sanz, S. Organometallic Gold(III) Compounds as Catalysts for the Addition of Water and Methanol to Terminal Alkynes. *J Am Chem Soc* **125**, 11925–11935 (2003).
180. Sanz, S., Jones, L. A., Mohr, F. & Laguna, M. Homogenous Catalysis with Gold: Efficient Hydration of Phenylacetylene in Aqueous Media. *Organometallics* **26**, 952–957 (2007).
181. Horn, A. B., Russell, D. A., Shorthouse, L. J. & Simpson, T. R. E. Ageing of alkanethiol self-assembled monolayers. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **92**, 4759 (1996).
182. Ossowski, J. *et al.* Oscillations in the stability of consecutive chemical bonds revealed by ion-induced desorption. *Angewandte Chemie - International Edition* **54**, 1336–1340 (2015).
183. Rundgren, J. Electron inelastic mean free path, electron attenuation length, and low-energy electron-diffraction theory. *Physical Review B* **59**, 5106–5114 (1999).
184. Collard, D. M. & Fox, M. A. Use of electroactive thiols to study the formation and exchange of alkanethiol monolayers on gold. *Langmuir* **7**, 1192–1197 (1991).

185. Tang, Q. & Jiang, D. Insights into the $\text{PhC}\equiv\text{C}$ / Au Interface. *J. Phys. Chem. C* **119**, 10804–10810 (2015).
186. Cheng, Z. L. *et al.* In situ formation of highly conducting covalent Au-C contacts for single-molecule junctions. *Nature Nanotechnology* **6**, 353–357 (2011).
187. Widawsky, J. R. *et al.* Length-Dependent Thermopower of Highly Conducting Au–C Bonded Single Molecule Junctions. *Nano Letters* **13**, 2889–2894 (2013).
188. Chen, W. *et al.* Highly Conducting π -Conjugated Molecular Junctions Covalently Bonded to Gold Electrodes. *J Am Chem Soc* **133**, 17160–17163 (2011).
189. Hong, W. *et al.* Trimethylsilyl-terminated oligo(phenylene ethynylene)s: An approach to single-molecule junctions with covalent Au-C σ -bonds. *J Am Chem Soc* **134**, 19425–19431 (2012).
190. Salomon, A., Böcking, T., Gooding, J. J. & Cahen, D. How Important Is the Interfacial Chemical Bond for Electron Transport through Alkyl Chain Monolayers? *Nano Letters* **6**, 2873–2876 (2006).
191. Weidner, T. *et al.* Self-Assembled Monolayers of Aromatic Tellurides on (111)-Oriented Gold and Silver Substrates. *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 11627–11635 (2007).
192. di Ventra, M. & Lang, N. D. Transport in nanoscale conductors from first principles. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **65**, 454021–454028 (2002).
193. Heimel, G., Romaner, L., Zojer, E. & Bredas, J. L. Toward control of the metal-organic interfacial electronic structure in molecular electronics: A first-principles study on self-assembled monolayers of π -conjugated molecules on noble metals. *Nano Letters* **7**, 932–940 (2007).
194. Monnell, J. D. *et al.* Relative conductances of alkaneselenolate and alkanethiolate monolayers on Au{111}. *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 20343–20349 (2005).

195. Patrone, L. *et al.* Evidence of the Key Role of Metal-Molecule Bonding in Metal-Molecule-Metal Transport Experiments. *Physical Review Letters* **91**, 1–4 (2003).
196. Yokota, K., Taniguchi, M. & Kawai, T. Control of the electrode-molecule interface for molecular devices. *J Am Chem Soc* **129**, 5818–5819 (2007).
197. Cebula, I., Lu, H., Zharnikov, M. & Buck, M. Monolayers of trimesic and isophthalic acid on Cu and Ag: the influence of coordination strength on adsorption geometry. *Chemical Science* **4**, 4455 (2013).
198. Aitchison, H., Lu, H., Zharnikov, M. & Buck, M. Monolayers of Biphenyl-3,4',5-tricarboxylic Acid Formed on Cu and Ag from Solution. *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 14114–14125 (2015).
199. Aitchison, H. *et al.* Self-Assembled Monolayers of Oligophenylenecarboxylic Acids on Silver Formed at the Liquid–Solid Interface. *Langmuir* **32**, 9397–9409 (2016).
200. Krzykawska, A., Szwed, M., Ossowski, J. & Cyganik, P. Odd–Even Effect in Molecular Packing of Self-Assembled Monolayers of Biphenyl-Substituted Fatty Acid on Ag(111). *The Journal of Physical Chemistry C* **122**, 919–928 (2018).
201. Krzykawska, A., Ossowski, J., Zaba, T. & Cyganik, P. Binding groups for highly ordered SAM formation: Carboxylic: versus thiol. *Chemical Communications* **53**, (2017).
202. Wróbel, M. *et al.* Thermally Stable and Highly Conductive SAMs on Ag Substrate—The Impact of the Anchoring Group. *Advanced Electronic Materials* **7**, (2021).
203. Ossowski, J. *et al.* Relative Thermal Stability of Thiolate- and Selenolate-Bonded Aromatic Monolayers on the Au(111) Substrate. *Journal of Physical Chemistry C* **121**, (2017).
204. Neumann, C. *et al.* Preparation of Carbon Nanomembranes without Chemically Active Groups. *ACS Applied Materials & Interfaces* **11**, 31176–31181 (2019).

205. Hamoudi, H., Kao, P., Nefedov, A., Allara, D. L. & Zharnikov, M. X-ray spectroscopy characterization of self-assembled monolayers of nitrile-substituted oligo(phenylene ethynylene)s with variable chain length. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **3**, 12–24 (2012).
206. Aitchison, H. *et al.* Self-Assembled Monolayers of Oligophenylenecarboxylic Acids on Silver Formed at the Liquid–Solid Interface. *Langmuir* **32**, 9397–9409 (2016).
207. Aitchison, H., Lu, H., Zharnikov, M. & Buck, M. Monolayers of Biphenyl-3,4',5-tricarboxylic Acid Formed on Cu and Ag from Solution. *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 14114–14125 (2015).
208. Cebula, I., Lu, H., Zharnikov, M. & Buck, M. Monolayers of trimesic and isophthalic acid on Cu and Ag: the influence of coordination strength on adsorption geometry. *Chemical Science* **4**, 4455 (2013).
209. Kondoh, H. *et al.* Dissociative and non-dissociative adsorption of selenophene on Au(111) depending on the preparation method. *Chemical Physics Letters* **350**, 466–472 (2001).
210. Grabarek, A., Walczak, Ł. & Cyganik, P. Odd–Even Effect in Peptide SAMs—Competition of Secondary Structure and Molecule–Substrate Interaction. *The Journal of Physical Chemistry B* **125**, 10964–10971 (2021).
211. Wade, L. G. *Organic Chemistry*. (Prentice Hall College, 2002).
212. Krzeminski, C., Delerue, C., Allan, G., Vuillaume, D. & Metzger, R. M. Theory of electrical rectification in a molecular monolayer. *Physical Review B* **64**, 085405 (2001).
213. Baghbanzadeh, M. *et al.* Dipole-Induced Rectification Across Ag^{TS}/SAM//Ga₂O₃/EGaIn Junctions. *J Am Chem Soc* **141**, 8969–8980 (2019).

214. Cohen, R., Stokbro, K., Martin, J. M. L. & Ratner, M. A. Charge Transport in Conjugated Aromatic Molecular Junctions: Molecular Conjugation and Molecule–Electrode Coupling. *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 14893–14902 (2007).
215. Wróbel, M. *et al.* Oscillation in the stability of consecutive chemical bonds at the molecule–metal interface – the case of ionic bonding. *Physical Chemistry Chemical Physics* **21**, 13411–13414 (2019).
216. Vanderah, D. J., Valincius, G. & Meuse, C. W. Self-Assembled Monolayers of Methyl 1-Thiahexa(ethylene oxide) for the Inhibition of Protein Adsorption. *Langmuir* **18**, 4674–4680 (2002).
217. Vanderah, D. J. *et al.* Structural Variations and Ordering Conditions for the Self-Assembled Monolayers of HS(CH₂ CH₂ O)₃ 6 CH₃. *Langmuir* **19**, 3752–3756 (2003).
218. McConnell, H. M. Intramolecular Charge Transfer in Aromatic Free Radicals. *The Journal of Chemical Physics* **35**, 508–515 (1961).
219. https://jacobs.physik.uni-saarland.de/home/index.php?page=steinbeiss/home_cms_steinbeissdet3-1&navi=service.
220. <https://www.muelaner.com/laser-interferometers/>.
221. Ewing, G. E., Foster, M., Cantrell, W. & Sadtchenko, V. Thin Film Water on Insulator Surfaces. in *Water in Confining Geometries* 179–211 (2003).
222. Miyazawa, T., Fukushima, K. & Ideguchi, Y. Molecular Vibrations and Structure of High Polymers. III. Polarized Infrared Spectra, Normal Vibrations, and Helical Conformation of Polyethylene Glycol. *The Journal of Chemical Physics* **37**, 2764–2776 (1962).

