



**Optymalizacja Struktury i Stabilności
Monowarstw Organicznych
z Karboksylową Grupą Wiążącą**

Anna Krzykawska

Nr albumu: 1079112

Praca doktorska na kierunku Fizyka

Napisana pod opieką profesora Piotra Cyganika

Zakład Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii

Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej

Uniwersytet Jagielloński

Kraków 2022

God made solids, but surfaces were the work of the devil.

Wolfgang Pauli

Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej

Uniwersytet Jagielloński

Oświadczenie

Ja niżej podpisana Anna Krzykawska (nr indeksu: 1079112), doktorantka Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego oświadczam, że przedłożona przeze mnie rozprawa doktorska pt. *"Optymalizacja Struktury i Stabilności Monowarstw Organicznych z Karboksylową Grupą Wiążącą"* jest oryginalna i przedstawia wyniki badań wykonanych przeze mnie osobiście, pod kierunkiem prof. Piotra Cyganika. Pracę napisałam samodzielnie.

Oświadczam, że moja rozprawa doktorska została opracowana zgodnie z Ustawą o prawie autorskim i prawach pokrewnych z dnia 4 lutego 1994 r. (Dziennik Ustaw 1994 nr 24 poz. 83 wraz z późniejszymi zmianami).

Jestem świadoma, że niezgodność niniejszego oświadczenia z prawdą ujawniona w dowolnym czasie, niezależnie od skutków prawnych wynikających z ww. ustawy, może spowodować unieważnienie stopnia nabytego na podstawie tej rozprawy.

Kraków, dnia

Podpis doktorantki

Praca realizowana w ramach projektu

OPUS 10 *Samoorganizujące się monowarstwy organiczne z karboksylową grupą czołową - w kierunku nowego standardu SAM*

pod kierownictwem dr hab. Piotra Cyganika

2015/19/B/ST5/01636



oraz w ramach Interdyscyplinarnych Studiów Doktoranckich (*Jagiellonian Interdisciplinary PhD Programme*) w okresie od 1 stycznia 2018 do 31 grudnia 2021 realizowanych jako Działanie 5 projektu ZintegrUJ na Uniwersytecie Jagiellońskim w Krakowie.



Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny



Fundusze Europejskie
Wiedza Edukacja Rozwój

Alfabetyczny wykaz skrótów użytych w pracy:

AES – spektroskopia elektronów Augera (ang. *Auger Electron Spectroscopy*)

AFM – mikroskopia sił atomowych (ang. *Atomic Force Microscopy*)

Ag(111) – powierzchnia (111) kryształu srebra

Au(111) – powierzchnia (111) kryształu złota

BE – energia wiązania (ang. *Binding Energy*)

BIM – (ang. 1,3-dimethyl-1H-benzo[d]imidazol-3-ium hydrogen carbonate)

DCA – dynamiczny kąt zwilżania (ang. *Dynamic Contact Angle*)

DFT – teoria funkcjonału gęstości (ang. *Density Functional Theory*)

EGaIn – (ang. *Eutectic Gallium-Indium liquid metal alloy*)

HDT – heksadekanetiol (ang. *Hexadecanethiol*)

HOMO – najwyższy obsadzony orbital molekularny (ang. *Highest Occupied Molecular Orbital*)

HR-XPS – wysokorozdzielcza spektroskopia fotoelektronów rentgenowskich (ang. *High Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

IRRAS – refleksyjno-absorpcyjna spektroskopia w podczerwieni (ang. *Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy*)

LC-STM – niskoprądowa skaningowa mikroskopia tunelowa (ang. *Low Current Scanning Tunneling Microscopy*)

Lista filadelfijska – polskie określenie ministerialnej listy czasopism naukowych odnoszonych do listy czasopism, które przeszły proces oceny i są uwzględniane przez bazy *Institute for Scientific Information (ISI)*

LUMO – najniższy nieobsadzony orbital molekularny (ang. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

NEXAFS – spektroskopia subtelnej struktury w pobliżu krawędzi absorpcji promieniowania rentgenowskiego (ang. *Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*)

OFET – organiczny tranzystor polowy (ang. *Organic Field Effect Transistor*)

OLED – organiczna dioda elektroluminescencyjna (ang. *Organic Light Emitting Diode*)

OTFT – organiczny tranzystor cienkowarstwowy (ang. *Organic Thin Film Transistor*)

Pt/Ir – stop platynowo-irydowy

PVD – fizyczne osadzanie z fazy gazowej (ang. *Physical Vapor Deposition*)

RT – temperatura pokojowa (ang. *Room Temperature*)

SAM – samoorganizujące się monowarstwy organiczne (ang. *Self-Assembled Monolayers*)

SAMFET – tranzystor polowy bazujący na monowarstwie samoorganizującej się (ang. *Self-Assembled Monolayer Field Effect Transistor*)

SPM – mikroskopia bliskich oddziaływań (ang. *Scanning Probe Microscopy*)

SSR – powierzchniowe reguły wyboru (ang. *Surface Selection Rules*)

STM – skaningowa mikroskopia tunelowa (ang. *Scanning Tunneling Microscopy*)

STS – skaningowa spektroskopia tunelowa (ang. *Scanning Tunneling Spectroscopy*)

TDM –moment dipolowy przejścia (ang. *Transition Dipole Moment*)

TOF-SIMS – spektrometria mas jonów wtórnych z analizatorem czasu przelotu jonów (ang. *Time-of-flight Secondary Ion Mass Spectrometry*)

TP-SIMS – temperaturowo programowana spektrometria mas jonów wtórnych (ang. *Temperature Programmed Secondary Ion Mass Spectrometry*)

XPS – rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (ang. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

Spis treści

Alfabetyczny wykaz skrótów użytych w pracy	5
Indywidualny Wkład Kandydata – Zawartość Pracy Doktorskiej.....	10
1. Wstęp.....	12
2. Samoorganizujące się Monowarstwy Organiczne	16
3. Zastosowania Monowarstw SAM.....	25
3.1. Litografia	26
3.2. Biotechnologia	32
3.3. Elektronika Organiczna i Molekularna.....	36
4. Metody Badawcze	42
4.1 Skaningowa Mikroskopia Tunelowa.....	42
4.2 Rentgenowska Spektroskopia Fotoelektronów	47
4.3 Odbiciowo-Absorpcyjna Spektroskopia w Podczerwieni	53
4.4 Temperaturowo Programowana Spektrometria Mas Jonów Wtórnych.....	59
4.4.1 Zasada Działania Układu TOF	62
4.4.2 Modyfikacja Układu TOF-SIMS do Pomiarów Temperaturowych	65
5. Podłoża, Wykorzystane Typy Molekuł oraz Parametry Eksperymentalne	66
5.1 Uzasadnienie Wyboru Podłoża Ag(111) do Analizy Monowarstw SAM	66
5.2 Przygotowanie Podłoża Ag(111)	69
5.3 Molekuły Wykorzystane w Badaniach.....	71
5.4 Parametry Układów Pomiarowych	75
5.4.1 Niskoprądowa Skaningowa Mikroskopia Tunelowa.....	75
5.4.2 Rentgenowska Spektroskopia Fotoelektronów	76
5.4.3 Reflekcyjno-Absorpcyjna Spektroskopia w Podczerwieni	76
5.4.4 Temperaturowo Programowana Spektrometria Mas Jonów Wtórnych.....	77
6. Analiza Porównawcza Tiolowej oraz Karboksylowej Grupy Wiążącej dla Monowarstw SAM na Powierzchni Ag(111)	79
6.1 Wstęp	79

6.2 Przygotowanie Monowarstw BP2S/Ag oraz BP2COO/Ag.....	80
6.3 Analiza Spektroskopowa IRRAS	80
6.4 Analiza Spektroskopowa XPS	83
6.5 Analiza Grubości Monowarstw	87
6.6 Analiza Obrazów STM.....	92
6.6.1 BP2S/Ag.....	92
6.6.2 BP2COO/Ag.....	95
6.7 Model Strukturalny BP2S/Ag i BP2COO/Ag.....	97
6.8 Wpływ Rozpuszczalnika na Proces Tworzenia BP2COO/Ag.....	100
6.9 Proces Starzenia BP2COO/Ag.....	104
6.10 Porównanie Stabilności Termicznej Monowarstw BP2S/Ag oraz BP2COO/Ag....	107
6.11 Podsumowanie i Wnioski	111
7. Efekt Parzystości w Homologicznej Serii BP _n COO/Ag dla $n = 1-4$	114
7.1 Analiza Spektroskopowa IRRAS	115
7.2 Analiza Spektroskopowa XPS	119
7.3 Analiza Mikroskopowa STM.....	123
7.3.1 BP2COO/Ag.....	124
7.3.2 BP4COO/Ag.....	127
7.3.3 BP1COO/Ag.....	129
7.3.4 BP3COO/Ag.....	131
7.4 Grubość Monowarstw oraz Gęstość Upakowania	133
7.5 Analiza Termiczna TP-SIMS.....	135
7.6 Dyskusja Uzyskanych Wyników oraz Wnioski.....	139
8. Analiza Porównawcza Aromatycznych Monowarstw BP0COO/Ag i BP0S/Ag	148
8.1 Wybór Molekuł i Przygotowanie Monowarstw SAM.....	148
8.2 Analiza Spektroskopowa IRRAS	149
8.3 Analiza Spektroskopowa XPS	150
8.4 Analiza Grubości Monowarstw	153
8.5 Analiza Obrazów STM.....	154

8.5.1 BP0S/Ag.....	154
8.5.2 BP0COO/Ag.....	158
8.6 Analiza Termiczna TP-SIMS.....	162
8.7. Dyskusja Uzyskanych Wyników oraz Wnioski.....	164
9. Analiza Stabilności Termicznej Alifatycznych Monowarstw C₁₆H₃₃COO/Ag i C₁₆H₃₃S/Ag oraz Hybrydowych Monowarstw BP5COO/Ag i BP6COO/Ag— Podsumowanie Stabilności Termicznej dla Serii BP_nCOO/Ag dla $n = 0-6$.....	167
10. Podsumowanie Pracy i Perspektywy Dalszych Badań	175
11. Bibliografia	179
12. Dodatkowe Osiągnięcia	196
12.1 Publikacje	196
12.2 Nagrody i Stypendia	197
12.3 Wystąpienia Konferencyjne.....	197

Indywidualny Wkład Kandydata – Zawartość Pracy Doktor- skiej

Praca doktorska *Optymalizacja Struktury i Stabilności Monowarstw Organicznych z Karboksylową Grupą Wiążącą* zawiera materiał z dwóch oryginalnych prac naukowych które zostały już opublikowane w recenzowanych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym, w których kandydatka jest pierwszym autorem:

1. **Krzykawska Anna**, Ossowski Jakub, Żaba Tomasz, Cyganik Piotr „*Binding group for Highly Ordered SAMs Formation: Carboxylic versus Thiols*” *Chemical Communications*, **2017**, 53, 5748–5751;¹

2. **Krzykawska Anna**, Szwed Monika, Ossowski Jakub, Cyganik Piotr „*Odd–Even Effect in Molecular Packing of Self-Assembled Monolayers of Biphenyl-Substituted Fatty Acid on Ag(111)*” *The Journal of Physical Chemistry C*, **2018**, 122, 919–928;²

oraz dwóch kolejnych prac, które są w fazie przygotowania do publikacji:

1. **Krzykawska Anna**, Wróbel Mateusz, Cyganik Piotr „*Thin, Thermally Stable and Highly Ordered Aromatic SAMs on Ag(111)*”, publikacja w przygotowaniu;³

2. Wróbel Mateusz, **Krzykawska Anna**, Cyganik Piotr „*Optimization of SAMs Thermal Stability - Fatty Acids on Ag(111)*”, publikacja w przygotowaniu;⁴

We wskazanych publikacjach kandydatka odpowiedzialna była za przygotowanie i wykonanie poszczególnych eksperymentów oraz opracowanie i analizę otrzymanych danych pomiarowych, jak również brała czynny udział w tworzeniu publikacji.

W pierwszej kolejności doktorantka zajmowała się opracowaniem metody otrzymywania wysokiej jakości podłoży Ag(111)/mika oraz Ag(111)/Cr/Si metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD). Następnie przygotowaniem roztworów z molekułami i optymalizacją metod otrzymywania monowarstw samoorganizujących się (SAM) na wcześniej przygotowanych podłożach. Kolejnym etapem badań, które prowadziła kandydatka była analiza spektroskopowa i mikroskopowa otrzymanych nanostruktur. Analiza spektroskopowa prowadzona była z wykorzystaniem reflektacyjno-absorpcyjnej spektroskopii w podczerwieni (IRRAS), rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS)

oraz temperaturowo programowanej spektrometrii mas jonów wtórnych (TP-SIMS). Pomiary XPS zostały wykonane na Wydziale Chemii UJ, natomiast przygotowanie próbek i pełna analiza danych XPS została wykonana przez doktorantkę. Pomiary i analiza mikroskopowa za pomocą niskoprądowego skaningowego mikroskopu tunelowego (LC-STM) w powietrzu zostały w całości przeprowadzone i przeanalizowane przez kandydatkę. Ostatnim etapem pracy kandydatki była analiza stabilności temperaturowej i starzeniowej otrzymanych monowarstw organicznych. Kandydatka była odpowiedzialna zarówno za przeprowadzenie i analizę mikroskopową (LC-STM) oraz spektroskopową (IRRAS) procesu starzenia, jak i analizę danych temperaturowo programowanej spektrometrii mas jonów wtórnych (TP-SIMS), dzięki której określono stabilność termiczną nanostruktur.

1. Wstęp

Nanotechnologia otwiera perspektywy zarówno tworzenia materiałów o nowych, nietypowych właściwościach fizycznych, chemicznych lub biologicznych jak i budowania urządzeń w skali nanometrycznej. Z uwagi na niewielkie rozmiary nanostruktur i duży stosunek powierzchni do objętości, kluczowym elementem wytwarzanych nanourządzeń jest kontrola właściwości powierzchni i między-powierzchni, jakie powstają pomiędzy różnymi częściami tych układów. Własności tego obszaru, który potocznie określa się interfejsem, mają szczególnie krytyczne znaczenie, gdy wynikają z funkcjonalnego połączenia ze sobą zupełnie odmiennych materiałów. Taka sytuacja ma miejsce w przypadku łączenia materiałów organicznych i nieorganicznych, których własności elektryczne, termiczne, mechaniczne czy biologiczne są kompletnie odmienne. Szczególnie innowacyjnym i pożądanym sposobem tworzenia takiego interfejsu jest korzystanie z procesu samoorganizacji, który jak wiadomo, ma fundamentalne znaczenie w budowie układów biologicznych. Umożliwia on samoistne porządkowanie układów organicznych w nieosiągalnej dla innych materiałów skali i czasie. Pośród możliwości jakie niesie proces samoorganizacji, największy potencjał dla większości zastosowań nanotechnologicznych niosą uporządkowane struktury jednowarstwowe. Te specyficzne nanostruktury organiczne, określane jako SAMy (ang. *Self-Assembled Monolayers*), powstają spontanicznie w procesie samoorganizacji, w wyniku jednoczesnej optymalizacji oddziaływań pomiędzy molekułami i oddziaływania z szeroką gamą nieorganicznych podłoży poprzez stworzenie wiązania chemicznego. Uporządkowana, krystaliczna struktura oraz stosunkowo wysoka stabilność tych monowarstw pozwala na wyjątkowo szeroki zakres zastosowań SAMów, począwszy od tworzenia powierzchni biokompatybilnych, poprzez wysokorozdzielczą litografię, aż do szeroko pojętej elektroniki organicznej i molekularnej.

Pierwotna koncepcja formowania monowarstw SAM, zaproponowana 36 lat temu w roku 1986, zakładała wykorzystanie grupy karboksylowej ($-\text{COOH}$) do utworzenia wiązania jonowego do powierzchni srebra za pomocą tlenu.⁵ Wkrótce została ona jednak porzucona, ze względu na niedostateczny rozwój technik charakteryzujących tego typu systemy (głównie mikroskopii STM). Ich miejsce zajęły monowarstwy organiczne, w których chemisorpcja molekuly do podłoża jest realizowana poprzez kowalencyjne wiązanie siarki do powierzchni złota, przy jednoczesnej redukcji wodoru. W kolejnych dekadach

monowarstwy oparte na tiolach stały się najpopularniejszym, standardowym systemem SAM. Głębsze zrozumienie zjawiska samoorganizacji doprowadziło w ostatnich latach do licznych badań mających na celu określenie wpływu zamiany zarówno podłoża, jak i poszczególnych elementów budujących monowarstwy. Pokazano, że zamiana metalicznego podłoża ze złota na srebro, powoduje zmianę orientacji wiązania molekula-podłoże. Co więcej, srebro ma także korzystniejszą cenę i charakteryzuje się największą wśród metali przewodnością właściwą. Z kolei zamiana grupy czołowej z siarki na np. selen⁶⁻⁸ jednoznacznie wskazała na możliwość poprawy struktury i stabilności chemicznej tworzonych monowarstw organicznych. Dowiedziono również,^{9,10} że strategia połączenia właściwości obydwu rodzajów stosowanych łańcuchów: alifatycznego i aromatycznego, jest doskonałym rozwiązaniem problemu z defektami w aromatycznych monowarstwach, ze względu na relaksację występujących naprężeń.

Wobec czego **głównym celem niniejszej pracy doktorskiej** było zbadanie możliwości tworzenia i optymalizacja struktury i stabilności samoorganizujących się monowarstw organicznych zbudowanych z hybrydowych molekuł alifatyczno-aromatycznych w których bifenylowa grupa aromatyczna jest połączona krótkim łańcuchem alifatycznym (w którym n określa liczbę grup metylenowych) z karboksylową grupą wiążącą molekuly do powierzchni srebra. W pierwszym etapie badań dokonano porównania struktury dwóch monowarstw uzyskanych dla analogicznych molekuł związanych z powierzchnią srebra poprzez grupę tiolową i karboksylową. Następnie badania rozszerzono analizując homologiczną serię kwasów karboksylowych różniących się liczbą n grup metylenowych w łańcuchu alifatycznym ($n = 1-4$), w których część aromatyczna (grupa bifenylowa) pozostała niezmienną. W trzeciej części pracy badaniami objęto parę czysto aromatycznych monowarstw dla tej serii ($n = 0$) z karboksylową i tiolową grupą wiążącą. Do szczególnej analizy struktury oraz stabilności wszystkich tworzonych nanostruktur wykorzystano komplementarne techniki zarówno mikroskopowe (STM), jak i spektroskopowe (IRRAS, XPS) oraz spektrometryczne (SIMS, TP-SIMS). Praca zawiera także rozszerzoną analizę stabilności termicznej obejmującą zarówno dłuższe homologie analizowanej serii (dla $n = 5$ i 6), jak i parę czysto alifatycznych monowarstw z karboksylową i tiolową grupą wiążącą. Wnioski płynące z pracy mogą przyczynić się do wzrostu zainteresowania monowarstwami SAM z karboksylową grupą kotwiczącą oraz użycia srebra jako podłoża w kontekście aplikacyjnym. Docelowo rozprawa rozszerza wiedzę na temat chemicznej funkcjonalizacji powierzchni na srebrze w kierunku szeroko pojętych zastosowań w

elektronice molekularnej, litografii oraz biotechnologii. Zgodnie z najlepszą wiedzą autora, liczba dotychczas opublikowanych prac naukowych zgłębiających możliwość tworzenia monowarstw SAM na podstawie aromatycznych układów z wykorzystaniem karboksylowej grupy wiążącej jest niewielka i odnosi się do zastosowania złota jako podłoża, pokrytego jedynie dwuwarstwą srebra,¹¹ co znacząco zmienia właściwości kluczowej w samoorganizacji wierzchniej warstwy podłoża metalicznego (pierwszych kilka warstw atomowych). Wobec tego niniejsza praca ma po części charakter pionierski, a uzyskane rezultaty zostały opublikowane w dwóch recenzowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, a w przygotowaniu są kolejne dwie publikacje.¹⁻⁴ Należy podkreślić, że wyniki uzyskane na potrzebę realizacji tej pracy stanowiły punkt wyjścia innych kierunków badań nad tymi monowarstwami. W szczególności badania prowadzone w tej samej grupie badawczej pokazały możliwość wykorzystania analizowanych w tej pracy monowarstw do tworzenia nowego typu czystych chemicznie nanomembran węglowych na drodze naświetlania wiązką elektronową^{12,13} oraz rozszerzono badania nad wykorzystaniem techniki SIMS do badania stabilności wiązań chemicznych w monowarstwach SAM.¹⁴

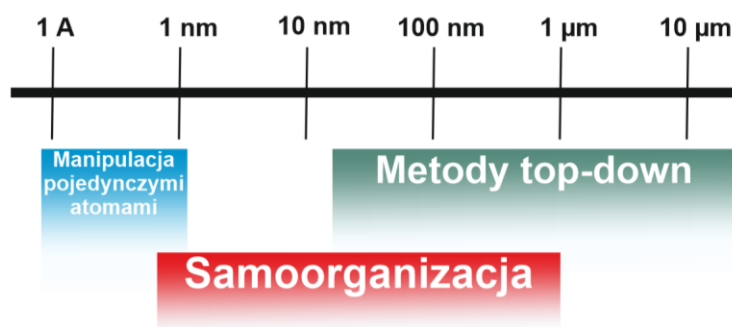
Praca składa się z 12 Rozdziałów, podzielonych dodatkowo na podrozdziały w celu ułatwienia poruszania się po rozprawie. W pierwszych trzech rozdziałach pracy, mających charakter wprowadzenia, omówiono zjawisko samoorganizacji i przebieg formowania się monowarstw SAM (Rozdział 2) jak również przedstawiono główne kierunki ich zastosowań w litografii, biotechnologii oraz elektronice molekularnej (Rozdział 3). Następnie, w Rozdziale 4, opisano teoretyczne podstawy zastosowanych metod badawczych oraz ich charakterystykę w kontekście wykorzystania do badań prowadzonych w niniejszej pracy. Rozdział 5 zawiera opis części eksperymentalnej obejmującej sposób preparatyki wybranych molekuł, technikę przygotowania podłoża Ag(111) oraz opis układów i parametrów pomiarowych poszczególnych metod mikroskopowych, spektroskopowych i spektrometrycznych. Kolejne cztery rozdziały (Rozdziały 6–9) przedstawiają wyniki badań oraz analizę otrzymanych hybrydowych, alifatycznych jak i aromatycznych monowarstw SAM. W szczególności Rozdział 6 dotyczy porównania struktury dwóch modelowych układów hybrydowych z karboksylową i tiolową grupą wiążącą. W Rozdziale 7. przedstawiono efekt parzystości struktury oraz zbadano stabilność termiczną dla homologicznej serii samoorganizujących się monowarstw bazujących na karboksylowej grupie wiążącej. Natomiast w Rozdziale 8 porównano strukturę i stabilność termiczną czysto aromatycznych monowarstw z karboksylową i tiolową grupą wiążącą. Rozdział 9

przedstawia podsumowanie analizy stabilności termicznej wszystkich omawianych monowarstw, obejmujące także rozszerzenie wyników o monowarstwy czysto alifatyczne oraz dwie dodatkowe monowarstwy z omawianego szeregu homologicznego. W Rozdziale 10 podsumowano całość pracy doktorskiej, a także przedstawiono perspektywę dalszych badań. W Rozdziale 11 zaprezentowano bibliografię. Pracę kończy Rozdział 12, w którym zamieszczono informacje na temat osiągnięć kandydatki oraz listę wszystkich jej publikacji i wystąpień konferencyjnych.

2. Samoorganizujące się Monowarstwy Organiczne

Pojęcie samoorganizacji zaczęło funkcjonować w literaturze wraz z rosnącą popularnością podejścia *bottom-up*, w którym wykorzystanie sił chemicznych lub fizycznych, działających w nanoskali, prowadzi do łączenia tzw. *building blocks*, czyli podstawowych elementów, w większe struktury.¹⁵ Pierwotna inspiracja dla takiego podejścia wywodzi się od niezwykle intrygujących systemów biologicznych, w których natura samoistnie tworzy struktury niezbędne do życia. Jednym z takich przykładów jest formowanie miceli, które następnie podlegają procesowi autoasocjacji molekularnej, tworząc w ten sposób bardziej złożone struktury.¹⁶ Jednak przede wszystkim w wyniku procesu samoorganizacji zachodzi podstawowa synteza białek w żywych komórkach.¹⁷ Samoorganizacja jest więc naturalnym procesem mającym kluczowe znaczenia dla ewolucji życia.¹⁸ Warto nadmienić, że wyróżnia się także zjawisko preorganizacji, które z kolei polega na samorzutnym porządkowaniu się cząsteczek w celu ułatwienia zajścia reakcji chemicznej i jest szczególnie istotne w syntezie cząstek topologicznych.¹⁶ Jednakże naukową definicję samoorganizacji na poziomie molekularnym, istotną dla tematyki niniejszej rozprawy doktorskiej, po raz pierwszy zawarł George M. Whitesides (wraz ze współpracownikami) w swojej cytowanej ponad 4500 razy publikacji.¹⁹ Zgodnie z nią, samoorganizacja molekularna polega na spontanicznym porządkowaniu się cząsteczek za pomocą tworzenia i zrywania wiązań między sobą oraz poruszania się po podłożu tak, aby finalnie w warunkach równowagi termodynamicznej, utworzyć stabilne, strukturalnie dobrze określone agregaty połączone wiązaniami niekowalencyjnymi. W swojej pracy Whitesides i współpracownicy słusznie zauważyli, że możliwości jakie niesie tego typu strategia budowy nanostruktur otworzyłaby drogę do stworzenia technik komplementarnych do powszechnie stosowanych obecnie technik litograficznych (z użyciem fotonów, jonów, elektronów lub skanujących próbników) odpowiadających podejściu do tworzenia nanostruktur, które jest określane jako *top-down*, (patrz **Rysunek 1**). Dziś samoorganizacja przykuwa uwagę naukowców, ze względu na mnogość możliwości adaptacji elementów budujących te struktury i niebywały postęp technologiczny w zakresie budowy biosensorów, nanolitografii oraz elektronice molekularnej, to jest w obszarach, gdzie może być ona szczególnie pożądana.²⁰ Proces samoorganizacji dostarcza więc nie tylko obiecującej strategii funkcjonalizacji powierzchni, ale także możliwości samoistnego, szybkiego i równoległego

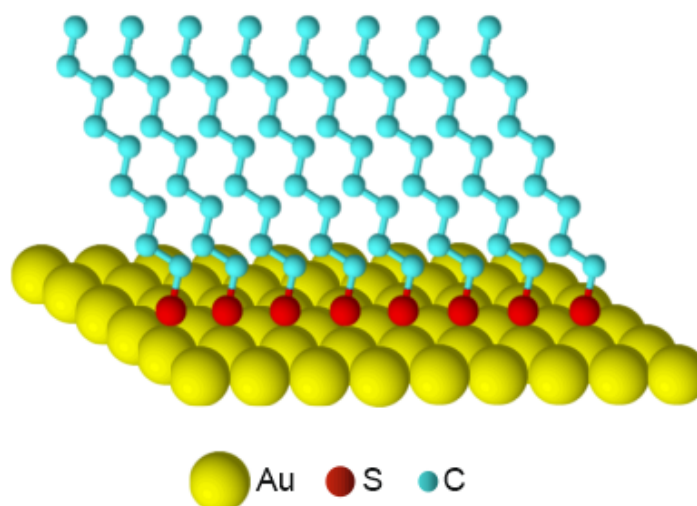
tworzenia struktur z dobrze kontrolowanymi właściwościami. Ze względu na niemal nieograniczoną różnorodność, stosunkowo silne i ukierunkowane oddziaływania międzymolekularne oraz nieskomplikowaną technologicznie syntezę (niskie ciśnienia i temperatury), molekuły organiczne stały się standardowym elementem budującym samoistnie uporządkowane struktury.



Rysunek 1. Skala procesów samoorganizacji w porównaniu ze skalą zastosowań metod *top-down* (metody litograficzne) oraz procesów manipulacji pojedynczymi atomami/molekułami poprzez wykorzystanie technik mikroskopów typu SPM.

Najbardziej atrakcyjne i najczęściej wykorzystywane w badaniach nanotechnologicznych są jednowarstwowe, uporządkowane struktury planarne samoistnie tworzące się na podłożach nieorganicznych, głównie metalicznych, określane jako samoorganizujące się monowarstwy organiczne (SAMs, *Self-Assembled Monolayers*). Te organiczne nanostruktury powstają w wyniku jednoczesnej optymalizacji oddziaływań międzymolekularnych typu molekula-molekula i oddziaływań na interfejsie molekula-podłoże, gdzie tworzy się silne wiązanie chemiczne łączące cząsteczkę z metalem (patrz **Rysunek 2**). Samoistny proces wzrostu monowarstw SAM nie tylko otwiera możliwości otrzymywania uporządkowanych nanostruktur organicznych, ale przede wszystkim, pozwala na chemiczne połączenie materiału organicznego z nieorganicznym w skali nanometrycznej, a przez to na kontrolę utworzonego interfejsu. W przeciwieństwie do konkurencyjnych metod, np. kontrolowanej manipulacji pojedynczymi atomami lub molekułami,²¹ proces ten oferuje możliwość formowania ultra-cienkich monowarstw jednocześnie na całym obszarze próbki, co niesłuchanie skraca czas powstawania struktur i jest niezwykle atrakcyjne w kontekście potencjalnych zastosowań, bo nie zmienia znacząco wymiarów urządzenia. Ponadto, proces powstawania tych organicznych nanostruktur zachodzi spontanicznie i praktycznie nie wymaga interwencji z zewnątrz, a jedynie odpowiednich warunków

doświadczalnych. Samorzutność tego procesu oznacza, że prowadzi on do zmniejszenia energii swobodnej Gibbsa układu ($\Delta G < 0$), co oznacza, że struktury SAM są bardziej stabilne energetycznie niż budujące je nieuporządkowane składniki. Kontrolowane pokrycie nieorganicznego substratu monowarstwą SAM pozwala także zmienić jego właściwości chemiczne i fizyczne.



Rysunek 2. Schemat samoorganizującej się monowarstwy organicznej z tiolową grupą wiążącą zaznaczoną na czerwono i odpowiedzialną za tworzenie kowalencyjnego wiązania z atomami złota, oznaczonymi kolorem żółtym. Niebieski łańcuch węglowodorowy, determinuje grubość i sztywność monowarstwy, a przede wszystkim charakter oddziaływań międzymolekularnych. monowarstwę wieńczy grupa funkcyjna -CH₃ decydująca o jej właściwościach powierzchniowych.

Należy jednak podkreślić, że za sukcesem wzrostu monowarstw na drodze samoorganizacji stoją przede wszystkim odpowiednio zaprojektowane molekuly organiczne, których własności takie jak uporządkowanie, stabilność czy przewodność są kontrolowane przez strukturę ich łańcucha węglowodorowego oraz rodzaj grupy funkcyjnej (eksponowanej na powierzchni utworzonej przez monowarstwę) i grupy wiążącej molekułę do podłoża. Wraz z rosnącą popularnością procesu samoorganizacji, prowadzono intensywne badania na temat wpływu budowy cząsteczek na tworzone struktury typu SAM, z których najlepiej przebadane do tej pory zostały molekuly z tiolową grupą czołową (-SH) i do dziś stanowią główny wyznacznik sukcesu eksperymentów w tej dziedzinie. Dlatego

podstawowe właściwości oraz proces powstawania SAMów zostaną omówione właśnie na przykładzie alifatycznych molekuł tioli chemisorbowanych za pomocą atomu siarki do powierzchni złota.

Ze względu na swoje powinowactwo, siarka tworzy silne wiązanie kowalencyjne podczas przyłączania się do powierzchni metalu w procesie chemisorpcji (**Rysunek 2**). Z tego względu określamy tą część molekuly jako grupę wiążącą, czołową czy też kotwiczącą. Rolę „kręgosłupa” monowarstwy stanowi w tym przypadku łańcuch alifatyczny składający się z węglowodorów, których ilość determinuje siłę i formę oddziaływań międzymolekularnych oraz ostateczną sztywność i grubość nanostruktury. Ostatni atom węgla wspólnie z wodorami ($-CH_3$) tworzy powierzchniową grupę funkcyjną, która z kolei definiuje energię powierzchniową oraz funkcjonalność chemiczną powierzchni monowarstwy SAM.

W zależności od budowy chemicznej „kręgosłupa” molekuly, oddziaływania molekula-molekula w monowarstwie SAM (E_{inter}) będą zależały głównie od różnego typu oddziaływań dipolowych (tj. dipol–dipol, dipol–dipol indukowany, dipol indukowany–dipol indukowany), możliwości powstawania wiązań wodorowych oraz efektów sterycznych ograniczających dystans pomiędzy molekułami w monowarstwie. Bardziej szczegółową klasyfikację różnych oddziaływań międzymolekularnych zawiera **Tabela 1**.^{22,23} Wszystkie oddziaływania międzymolekularne wspólnie z wiązaniem chemicznym do podłoża, odpowiadają za bilans energetyczny procesu samoorganizacji monowarstw SAM. W celu optymalizacji energii wiązania chemicznego grupy czołowej do metalicznego podłoża, cząsteczki tworzące monowarstwę SAM zmieniają miejsca adsorpcji na powierzchni metalu często „wypychając” inne zaadsorbowane wcześniej (najczęściej fizysorbowane) molekuly, tak aby przyjąć położenie równowagi, obniżając w ten sposób energię całego układu, co prowadzi do utworzenia quasi-dwuwymiarowej, krystalicznej struktury molekularnej.²⁴ Warunkiem zajścia procesu optymalizacji struktury tego układu jest pokonanie bariery energetycznej na dyfuzję molekuł na powierzchni (E_d) dzięki posiadanej przez nie energii kinetycznej (E_{kin}). Podwyższając temperaturę podłoża można oczywiście zwiększyć energię kinetyczną molekuł, jednakże jej wartość nie może przekraczać wartości energii wiązania molekuł z podłożem (E_b), ponieważ doprowadziłoby to do ponownej desorpcji molekuł. W ogólności bilans energetyczny procesu samoorganizacji musi spełniać warunek: $E_b > E_{inter} > E_{kin} > E_d$.^{22,23} Zbyt silne oddziaływania pomiędzy

cząsteczkami doprowadziłyby do powstawania agregatów zlepionych ze sobą cząstek. Z kolei niewystarczająca energia międzymolekularna wpłynęłaby na stabilność struktury oraz przede wszystkim, na proces porządkowania się molekuł. Wobec czego odpowiednie warunki zostają osiągnięte, gdy wartość E_{inter} ma ten sam rząd wielkości co energia kinetyczna cząsteczek, będąc jednocześnie nieznacznie od niej większa.²²

Tabela 1. Klasyfikacja podstawowych rodzajów oddziaływań międzymolekularnych i procesów występujących podczas procesu samoorganizacji na powierzchni metalu.^{22,23}

Rodzaj Oddziaływań	Energia [eV]	Charakter Oddziaływań
Van der Waalsa	~0.02–0.1	Nieselektywne
Wodorowe	~0.05–0.7	Selektywne, Kierunkowe
Elektrostatyczne Jonowe	~0.05–2.5	Nieselektywne
Elektrostatyczne Dipolowe	~0.1–0.5	Kierunkowe
Metal-Ligand	~0.5–2	Selektywne, Kierunkowe
Adsorpcja	~0.5–10	Selektywne Miejscowo, Kierunkowe
Oddziaływania Pośredniczące w Rekonstrukcji	~1	Kowalencyjne

Za właściwości powierzchniowe SAMów odpowiadają wspomniane wcześniej grupy funkcyjne, ze względu na związaną z nimi energię powierzchniową. Ponadto definiują one funkcjonalność chemiczną monowarstwy, na przykład decydują o tym, czy monowarstwa ma właściwości hydrofobowe,^{25,26} hydrofilowe,^{25,26} czy jest biokompatybilna²⁷ oraz czy może pełnić rolę monowarstwy dipolowej.^{28,29} Wśród najczęściej stosowanych grup funkcyjnych można wymienić grupę metylową ($-\text{CH}_3$),^{25,30,31} hydroksylową ($-\text{OH}$),²⁶ karboksylową, ($-\text{COOH}$),^{26,32,33} aminową ($-\text{NH}_2$),^{26,33} tiolową ($-\text{S}$)^{34–36} czy też trifluorometylową ($-\text{CF}_3$).^{25,33} Dzięki tak dużej różnorodności grup funkcyjnych możliwe stało się np. dokładne dopasowanie właściwości zwilżających powierzchni do konkretnych zastosowań, poprzez wykorzystanie mieszanych monowarstw SAM zbudowanych z hydrofobowych i hydrofilowych molekuł, co umożliwia dostrojenie wartości kąta zwilżania do wielkości pośredniej pomiędzy skrajnymi kątami zwilżania składników mieszaniny.²⁶ Pokazano także, że nawet niewielkie zmiany w obrębie grupy końcowej mają widoczny wpływ na transport elektronowy przez pojedyncze molekuly. Przykładowo, zamiana w molekułach alkanotiole grupy funkcyjnej z $-\text{CH}_3$ na $-\text{CF}_3$, silnie zmienia charakterystykę tunelowania mierzoną za pomocą spektroskopii tunelowej (STS).³⁷ Nadmiar

ujemnego ładunku zlokalizowanego na fluorowej grupie końcowej tworzy barierę tunelowania dla elektronów, co nie ma miejsca w przypadku zakończenia molekuł grupą CH_3 . Grupy funkcyjne są szczególnie ważne i cenione również w zastosowaniach biologicznych, w szczególności w biosensorach, ponieważ umożliwiają specyficzną adsorpcję i detekcję biomolekuł na powierzchni aktywnego materiału wykrywającego, jednocześnie będąc komponentem blokującym adsorpcję niechcianych cząsteczek.^{38,39}

Niewątpliwą zaletą spontanicznie porządkujących się układów jest przystępne środowisko ich tworzenia, albowiem wymagają one jedynie zanurzenia substratu w roztworze lub parach gazu zawierającym cząsteczki. Inkubacja trwa od kilku minut do kilkudziesięciu godzin i prowadzi do powstania kompletnie uformowanej monowarstwy organicznej. Nietrivialnym zagadnieniem jest jednak koncentracja molekuł i czas trwania inkubacji w roztworze. Są one ściśle ze sobą powiązane, ze względu na kinetykę procesu formowania monowarstw SAM. Stąd, niskie stężenie cząsteczek w roztworze wymaga dłuższego czasu inkubacji i na odwrót. W praktyce jednak, zarówno za wysokie, jak i za niskie stężenie może być szkodliwe dla prawidłowego porządkowania się molekuł.^{40–42} Zatem optymalizacja tych parametrów ma bardzo duże znaczenie w procesie otrzymywania cienkich monowarstw.

Proces tworzenia się krystalicznych monowarstw w uproszczeniu można przedstawić w dwóch najważniejszych etapach. Pierwszy z nich, to spontaniczna adsorpcja molekuł do podłoża zachodząca w bardzo krótkim czasie i prowadząca do powstania monowarstwy nieuporządkowanej. Etap ten jest kontrolowany głównie poprzez powinowactwo chemiczne grupy czołowej do podłoża i wynikający z niego mechanizm chemisorpcji. Następnie, w drugim etapie formowania monowarstwy wraz ze wzrostem gęstości cząstek na powierzchni, następuje właściwy proces samoorganizacji układu. Ze względu na złożoność tego procesu, etap krystalizacji struktury monowarstwy zajmuje zdecydowanie więcej czasu w porównaniu do chemisorpcji molekuł. W rzeczywistości etap samoorganizacji monowarstwy zawiera wiele etapów pośrednich, których natura wciąż jest tematem intensywnych badań naukowych. Eksperymentalnie dowiedziono na przykład, że monowarstwy tiolowe na złocie, zarówno z alifatycznym jak i aromatycznym łańcuchem, w etapach pośrednich tworzą tymczasowe monowarstwy „leżących” molekuł.^{43–45} Dopiero wraz ze wzrostem gęstości cząsteczek na powierzchni, zaczynają tworzyć monowarstwy „stojących” molekuł optymalizując jednocześnie miejsce swojej adsorpcji na powierzchni

krystalicznego podłoża. Wszystkie te zjawiska są wynikiem subtelnego balansu pomiędzy obniżaniem energii całego układu monowarstwa-podłoże z jednej strony poprzez optymalizację oddziaływań międzymolekularnych a z drugiej poprzez optymalizację geometrii wiązania molekuly z podłożem.

Jako podłoża do formowania monowarstw SAM najczęściej wykorzystuje się powierzchnie metaliczne, ze względu na dobrą znajomość tworzonych przez nie struktur krystalicznych i ich własności elektronowych oraz stosunkowo dobrze opanowany proces ich formowania. Różnorodność grup czołowych umożliwia jednak zastosowanie jako podłoży oprócz metali (Au, Ag, Cu, Pt, Al, Zn),⁴⁶⁻⁴⁸ także półprzewodników (Si, GaAs)⁴⁹⁻⁵² oraz powierzchni izolatorów takich jak szkło^{53,54} czy krystaliczne tlenki metali (TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂).^{55,56} Te ostatnie jednak, wciąż są tematem intensywnych badań, ponieważ struktura tworzonej monowarstwy silnie zależy od rodzaju i struktury krystalicznej podłoża, a te wciąż nie są dostatecznie dobrze poznane.

Szczególnie interesujące w kontekście funkcjonalizacji powierzchni jest zbadanie, w jaki sposób modyfikacje poszczególnych części molekuł wpływają na proces wzrostu i porządkowania się monowarstw SAM. Jak wspomniano wcześniej, główną rolę w procesie chemisorpcji do powierzchni (który umożliwia rozpoczęcie formowania monowarstwy oraz ma ogromny wpływ na jej strukturę z racji dużego wkładu energetycznego, jakim jest utworzenie silnego wiązania chemicznego) odgrywa grupa wiążąca, i to właśnie jej zamiana była jedną z pierwszych modyfikacji analizowanych w badaniach układów SAM. Jako alternatywę do grupy tiolowej, stosowano m.in selen,^{57,58} silany,⁵⁹ fosfoniany,⁶⁰ oraz kwasy winylo-,²⁵ cyjano-⁶¹ i karboksylowe,^{5,11,12,62} z których ostatnie są tematyką niniejszej rozprawy doktorskiej. Zmiana grupy wiążącej może prowadzić do zmiany dynamiki i kinetyki wzrostu monowarstw oraz, co bardziej istotne, do zmiany ich struktury poprzez modyfikację takich parametrów jak kąt nachylenia molekuł do normalnej do powierzchni, miejsce i geometria wiązania, energia wiązania czy gęstość upakowania molekuł. Te wszystkie strukturalne modyfikacje monowarstwy mają na celu doprowadzić przede wszystkim do polepszenia ich stopnia uporządkowania (zmniejszenia koncentracji defektów) oraz modyfikacji podstawowych własności, w tym szeroko rozumianej stabilności (chemicznej, termicznej) i/lub parametrów istotnych z punktu widzenia np. elektroniki molekularnej (przewodnictwo, moment dipolowy, stała dielektryczna).

Kolejnym elementem budowy molekuł, który ma istotny wpływ na strukturę i właściwości tworzonych przez nie monowarstw SAM jest kręgosłup łączący grupę wiążącą i funkcyjną molekuły.^{63–66} Dotychczas najwięcej uwagi poświęcano molekułom z prostymi łańcuchami węglowodorowymi w formie $-(CH_2)_n-$, jednak dosyć szybko próbowano je zastąpić pierścieniami aromatycznymi, ze względu na ich większą przewodność elektryczną oraz sztywność, która może zapewnić również większą stabilność monowarstwy.^{67,68} W porównaniu z łańcuchami alifatycznymi, pierścienie aromatyczne charakteryzują się większymi wymiarami van der Waalsowskimi i oddziałują ze sobą zarówno poprzez siły van der Waalsa, jak i siły elektrostatyczne.⁶⁹ Ponadto wykazano,^{66,70} że w alifatycznych SAMach dominującym czynnikiem jest oddziaływanie grupa czołowa–podłoże, podczas gdy w układach aromatycznych tioli struktura i upakowanie cząsteczek są zdeterminowane głównie przez oddziaływania międzycząsteczkowe. Jak pokazały prace eksperymentalne,^{9,10} bardzo interesującym rozwiązaniem jest połączenie właściwości obydwu rodzajów łańcuchów i stworzenie hybrydowych molekuł alifatyczno-aromatycznych.^{65,71,72} Strategia połączenia aromatycznych pierścieni z grupą wiążącą za pomocą elastycznego łącznika—łańcucha alkanowego, okazała się doskonałym rozwiązaniem problemu z defektami w czysto aromatycznych monowarstwach SAM.¹⁰ Giętki łańcuch węglowodorowy relaksuje naprężenia występujące pomiędzy siecią podłoża metalicznego i niedopasowaną do niej krystaliczną monowarstwą aromatyczną. W ten sposób możliwa jest redukcja koncentracji defektów w tych monowarstwach do tego stopnia, że są one porównywalne z modelowymi układami alkanotiołów⁹ (patrz **Rysunek 3b**). Kolejnym ważnym elementem analizy układów hybrydowych było określenie wpływu długości molekuł na strukturę tworzonych monowarstw. Badania prowadzone dla hybrydowych monowarstw opartych na tiolach i selenolach pokazały, że liczba grup metylenowych ($-CH_2-$) w łączniku alifatycznym ma kluczowe znaczenie dla procesu samoorganizacji.^{9,57,73} W szczególności wykazano, że parzysta lub nieparzysta liczba grup metylenowych determinuje rodzaj tworzącej się struktury krystalicznej i gęstości powierzchniowej monowarstwy, co ma zasadniczy wpływ na szereg ich właściwości w tym: na proces wymiany innymi molekułami,⁵⁷ możliwości tworzenia nowych wysoce uporządkowanych i stabilnych struktur na drodze temperaturowo indukowanych przejść fazowych,^{71,74} stabilność elektrochemiczną^{75,76} oraz stabilność na oddziaływanie z wiązką elektronową.⁷² Co więcej, pokazano także, że ten efekt parzystości jest zupełnie odwrotny dla hybrydowych monowarstw utworzonych na powierzchni złota i srebra.^{77,78} Obserwowane różnice wyjaśniono

3. Zastosowania Monowarstw SAM

Niebywałą różnorodność w kontekście zastosowań monowarstwy SAM zawdzięczają unikalnemu zestawowi charakterystycznych cech tych nanostrukturalnych układów organicznych, do których zalicza się przede wszystkim:

- a) **niewielką grubość**–charakter procesu samoorganizacji zapewnia samoczynne tworzenie się pojedynczych monowarstw molekularnych o grubości rzędu zaledwie 1–3 nm;
- b) **selektywność powierzchniową**–wynikającą z tworzenia charakterystycznego wiązania pomiędzy grupą kotwiczącą, a wybranymi powierzchniami obejmującymi zarówno metale, półprzewodniki jak i izolatory;
- c) **łatwość funkcjonalizacji**–praktycznie nieograniczona możliwość adaptacji poszczególnych elementów budowy molekuł organicznych zgodnie z potrzebami aplikacyjnymi, np. modyfikacja właściwości powierzchniowych osiągnięta zmianą grupy funkcyjnej lub właściwości elektronowych poprzez zastosowanie związków aromatycznych lub alifatycznych w łańcuchu, co pozwala nadawać różnorodne funkcje np. izolatora, przewodnika czy półprzewodnika organicznego (w układach SAMFET);
- d) **stosunkowo wysoką stabilność w klasie materiałów organicznych**–zarówno chemiczna jak i temperaturowa stabilność jest kluczowa w kontekście realnych zastosowań przemysłowych (warunki chemiczne środowiska, wahania temperaturowe w trakcie formowania jak i pracy układu, odporność na starzenie). Parametr ten jest głównie determinowany poprzez odpowiednie dopasowanie grupy wiążącej molekuly do podłoża;
- e) **różnorodność kompatybilnych metod litograficznych**–obejmująca zarówno klasyczne metody litograficzne UV/X/elektrony/jony (zarówno w wersji projekcyjnej, jak i za pomocą wiązki), jak i szereg nowych metod litograficznych rozwiniętych specjalnie dla nich (druk mikrokontaktowy, *dip-pen*, *nanoshaving* etc.).

Ze względu na to, że obszar zastosowań SAM jest bardzo rozległy, jego szczegółowe omówienie zdecydowanie wykracza poza ramy tej pracy. Wobec tego do najistotniejszych

kierunków zalicza się trzy podstawowe obszary: (i) litografię, (ii) biotechnologię oraz (iii) elektronikę organiczną i molekularną. Jak się jednak okazuje, najbardziej efektywne jest komplementarne połączenie możliwości różnych technik z pogranicza metod typu *top-down* oraz *bottom-up*, np. litografii czy trawienia z samoorganizacją, w celu utworzenia urządzenia z zakresu elektroniki organicznej. Z uwagi na bardzo szerokie możliwości modyfikacji molekuł tworzących monowarstwy SAM, naniesione wzory mogą być wykorzystywane także do powierzchniowo selektywnej adsorpcji innych materiałów organicznych i nieorganicznych, w celu wykorzystania ich unikalnych właściwości elektrycznych i optycznych do późniejszych zastosowań przy produkcji biosensorów, czujników oraz w elektronice molekularnej. Niniejszy **Rozdział 3** wraz z podrozdziałami, dotyczącymi obszaru litografii, biotechnologii oraz elektroniki molekularnej i organicznej, stanowi przegląd możliwości zastosowania SAM, skupiając się na tych, które wykorzystują fizyczne i chemiczne właściwości monowarstw zbudowanych z molekuł powiązanych z wykorzystywanymi w pracy molekułami aromatyczno-alifatycznymi z karboksylową grupą wiążącą.

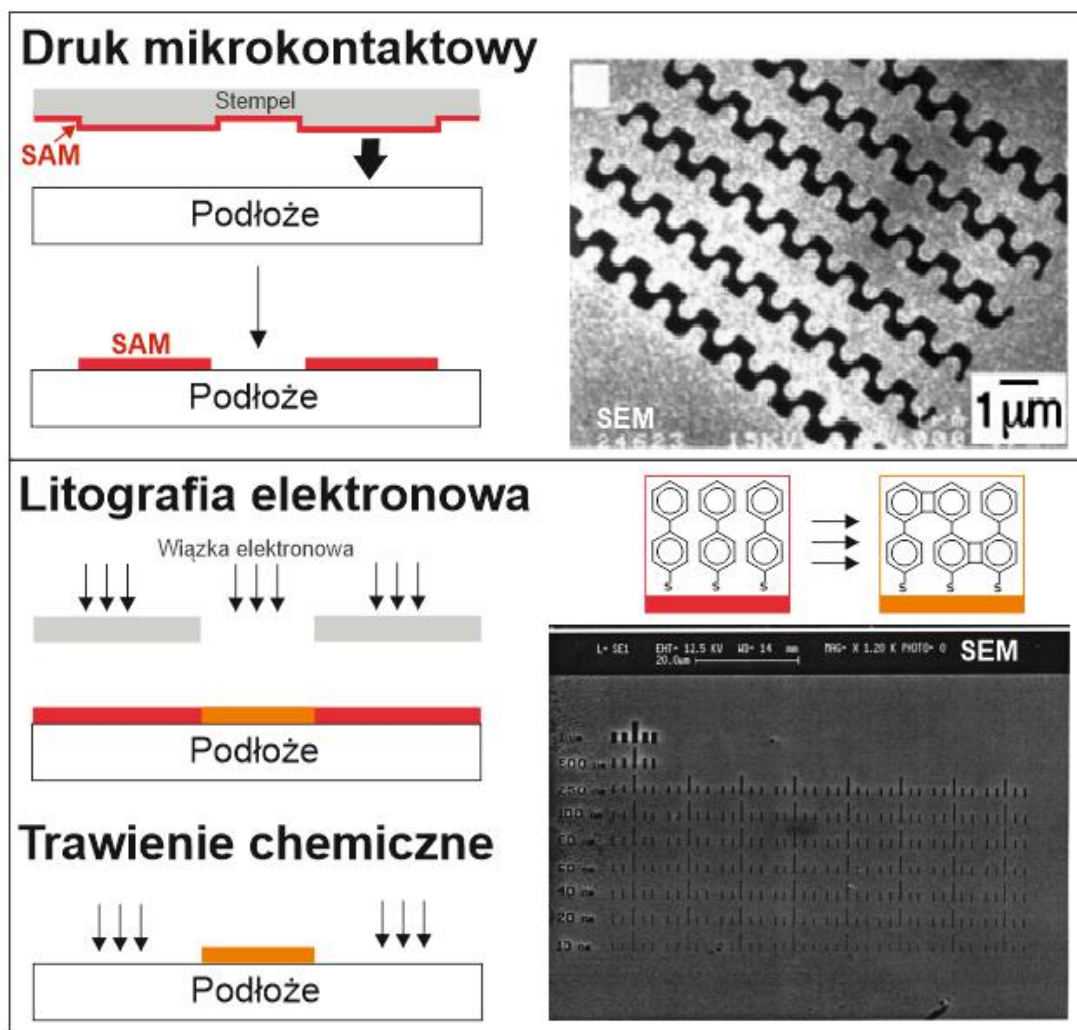
3.1. Litografia

Technologie wytwarzania nanostruktur na różnych powierzchniach są kluczowym krokiem dla postępu nanotechnologii. Stąd omówienie szerokiego obszaru zastosowania monowarstw SAM warto rozpocząć od litografii, pierwszego fundamentalnego kierunku wykorzystującego ich możliwości oraz będącego niejednokrotnie podstawą bardziej zaawansowanych technologii i nanourządzeń.⁷⁹ Dzięki niewielkiej grubości i stosunkowo dobrej stabilności chemicznej cienkie monowarstwy organiczne są z powodzeniem wykorzystywane np. jako materiał maski do wysokorozdzielczej litografii wspomaganej wiązką promieniowania (UV/X)^{49,80} lub cząstek (elektronów/jonów), umożliwiając wydajną modyfikację większych obszarów.^{12,13,81,82} To właśnie niewielka grubość tych monowarstw (typowo 1–2 nm) skutecznie ogranicza proces rozpraszania wiązki pozwalając uzyskać rozdzielczość wzorów od kilku do kilkudziesięciu nanometrów. Co więcej, zupełnie różny proces modyfikacji alifatycznych i aromatycznych monowarstw SAM poprzez promieniowanie jonizujące, który w przypadku pierwszych prowadzi do destrukcji monowarstwy naświetlonej, a w przypadku drugich do procesu polimeryzacji monowarstwy (poprzez

cross-linking), pozwala wykorzystywać je zarówno jako maski pozytywne (SAMy alifatyczne), jak i negatywne (SAMy aromatyczne).³³ Poza klasycznymi metodami litograficznymi, monowarstwy SAM stały się także inspiracją do stworzenia zupełnie nowych metod litograficznych takich jak tzw. „miękka” litografia czy też litografia typu *dip-pen*, które nie wymagają (zwłaszcza w przypadku tej pierwszej) stosowania skomplikowanych układów eksperymentalnych (w porównaniu do tradycyjnej litografii) w celu uzyskania rozdzielczości w skali nanometrowej.

Pierwsze przykłady konkretnego wykorzystania samoorganizujących się monowarstw datuje się na 1992 rok, w którym G.M. Whitesides oraz współpracownicy przedstawili możliwość tworzenia wzorów złota na powierzchni krzemu przy uprzednim pokryciu go monowarstwą alkanotiolu o długich łańcuchach.⁸³ Wykorzystując technikę selektywnego trawienia oraz mikropisania, zaprezentowano możliwość uzyskania wysoko rozdzielczych wzorów złota na krzemie, o wymiarach 1–100 μm , poprzez blokowanie procesu trawienia w wybranych miejscach przez nakropioną monowarstwę SAM. Ciekawostką jest, że do procesu użyto molekuł heksadekanetiolu, ze względu na to, że jest to alkanotiol o najdłuższym łańcuchu, który w temperaturze pokojowej nadal jest cieczą i najlepiej sprawdza się do pisania linii. W ten sposób po raz pierwszy pokazano, że cienkie monowarstwy organiczne mogą zapewniać dogodną metodę formowania mikrostruktur złota na krzemie oraz że pełnią znakomitą rolę monowarstwy ochronnej, zmniejszającej wytrawianie powierzchni metalicznych wystawionych na działanie roztworów utleniających.

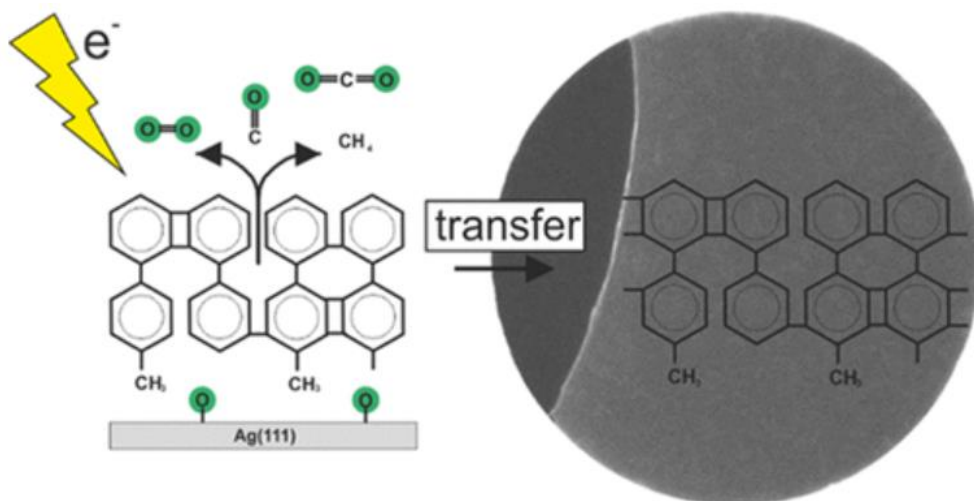
Wyzwaniem wciąż pozostawało jednak zwiększenie rozdzielczości otrzymywanych wzorów do skali nanometrycznej. Postęp prac w tym kierunku w grupie G.M. Whitesides’a⁸¹ już 10 lat później przyniósł rezultaty w postaci wytworzenia wzorów o wielkości nawet ~30 nm przy użyciu stempla elastomerowego wykonanego z PDMS (polidimetylosiloksanu) w ramach procedury z zakresu litografii miękkiej, znanej powszechnie jako technika druku mikrokontaktowego^{81,84,85} (z ang. *Micro-Contact Printing*, μCP , patrz **Rysunek 4**). Ta bardzo prosta metoda opiera się na wspomnianym stemple z docelowym wzorem, który zanurza się w tuszu, którym jest roztwór cząsteczek SAM. Po wyjęciu z roztworu, stempel jest suszony i fizycznie dociskany do powierzchni, co powoduje przeniesienie zaadsorbowanych cząsteczek ze stempla na stykającą się powierzchnię i porządkowanie się monowarstwy. W ten sposób powstaje wzór podobny do profilu powierzchni



Rysunek 4. Schematyczne przedstawienie druku mikrokontaktowego (górny panel) oraz litografii elektronowej (dolny panel) połączonej z trawieniem chemicznym oraz otrzymane tymi metodami nanostruktury (po prawej) zobrazowane przez SEM (w zakresie od 1 μm do 10 nm). Obrazy SEM pochodzą z pracy [33]. Przedrukowano za zgodą American Vacuum Society, 2002.

stempla. Rozdzielczość wzoru utworzonego za pomocą tej techniki jest ograniczona i zależy w dużej mierze od wymiarów stempla, co zazwyczaj pozwala wytworzyć globalny wzór w zakresie od kilkudziesięciu nanometrów do mikrometrów.^{84,85} Wykazano jednak, że SAMy mogą być bezpośrednio osadzane w postaci mikrowzorów utworzonych już na stemple. Dzięki temu, etapy tworzenia wzoru i porządkowania molekuł są oddzielone od etapu osadzania stempla, a cały proces zyskuje na wydajności.

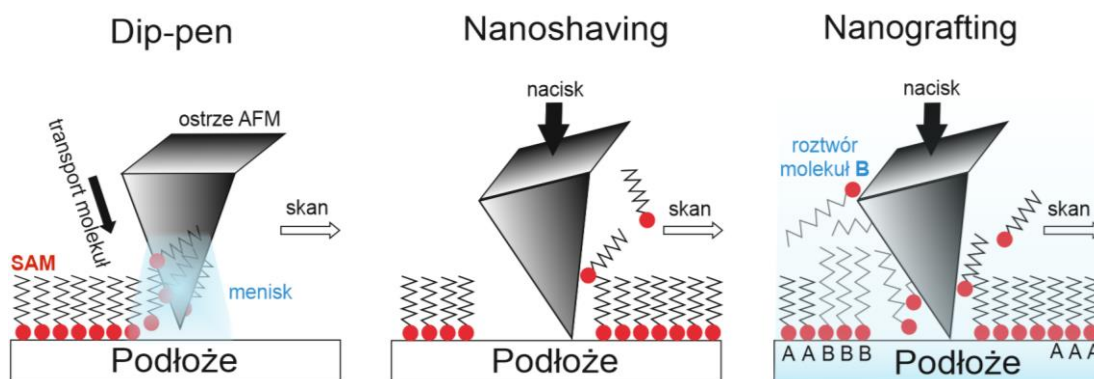
Przykład wykorzystania monowarstwy złożonej z aromatycznych molekuł typu BPS na metalu, bardzo podobnych do używanych w niniejszej pracy doktorskiej,



Rysunek 5. Schemat tworzenia nanomembran węglowych na bazie aromatycznej monowarstwy SAM na podłożu Ag(111). Rysunek pochodzi z pracy [12]. Przedrukowano za zgodą American Chemical Society, 2019.

przedstawiono w pracy³³ (patrz **Rysunek 4**). Poprzez odpowiednio wyciętą maskę oraz litografię wykorzystującą skupioną wiązkę elektronów, doprowadzono do powstania wiązań krzyżowych pomiędzy cząsteczkami SAM (mechanizm *cross-linking*) w odkrytych miejscach. Dzięki temu monowarstwa stała się jeszcze bardziej odporna na czynniki zewnętrzne, a w szczególności na trawienie chemiczne (pozytywna monowarstwa rezystywna). W efekcie, po zastosowaniu trawienia, miejsca napromieniowane pełnią rolę monowarstwy ochronnej podłoża o kształcie nadanym przez maskę. Udowodniono także, że procedura może być stosowana jedynie w przypadku molekuł aromatycznych, w których alifatyczny łańcuch zastępuje zdecydowanie stabilniejszy i wytrzymalszy pierścień fenylowy. W przypadku alifatycznych SAMów, wiązka elektronowa niszczyła monowarstwę, co z kolei wykorzystano jako efekt odwrotny do przedstawionego wcześniej (negatywna monowarstwa rezystywna).^{33,81}

Pomysł wykorzystania sieciowania aromatycznych monowarstw SAM za pomocą wiązki elektronowej wykorzystano także do tworzenia nanomembran węglowych⁵⁸ (patrz **Rysunek 5**). Usieciowane SAMy są na tyle wytrzymałe, że można je uwolnić z powierzchni i umieścić na stałym podłożu lub nad otworami jako wolnostojące membrany. Właściwości strukturalne i funkcjonalne otrzymanych dwuwymiarowych nanomembran są silnie zdeterminowane przez strukturę zastosowanych monowarstw, które w zaprezentowanym na **Rysunku 5** przypadku tworzyły analogiczne do użytych w pracy, molekuły aromatyczne zakończone kwasami karboksylowymi chemisorbowanymi do podłoża



Rysunek 6. Od lewej: schematyczne przedstawienie technik: *dip-pen* z tuszem zaznaczonym kolorem błękitnym, *nanoshaving* oraz *nanografting* w roztworze.

Ag(111).¹² W efekcie udało się po raz pierwszy otrzymać ultraczyste (pozbawione grupy tiolowej) nanomembrany węglowe (ang. *carbon nanomembranes*, CNM) o przestrajalnej porowatości, które dzięki chemicznie aktywnym grupom funkcyjnym mogą stać się obiecującą platformą dla wydajnych biosensorów.⁸⁶

W poszukiwaniu jeszcze większej rozdzielczości otrzymywanych struktur rozwiązaniem okazały się metody wykorzystujące mikroskopię bliskich oddziaływań (ang. *scanning probe lithography*, SPL), w szczególności ostrze mikroskopu sił atomowych: (1) technika *dip-pen*, a także (2) *nanoshaving* oraz wykonywany w roztworze (3) *nanografting*, zaliczane do nanoskopowych technik litograficznych (**Rysunek 6**). Najbardziej wszechstronną z wymienionych jest wprowadzona w roku 1999 technika *dip-pen*^{84,87,88} (DPN, z ang. *dip-pen nanolithography*) polegająca na pisanie zanurzonym w roztworze molekuł (tuszu) ostrzem AFM po powierzchni. Dzięki połączeniu precyzji i rozdzielczości mikroskopu sił atomowych z lokalnym przenoszeniem cząsteczek organicznych w ciekłym medium na powierzchnię, możliwe stało się generowanie wzorów nanolitograficznych przy zachowaniu pełnej swobody w zakresie ich rozmiaru, kształtu i położenia.⁸⁹ Proces rozpoczyna utworzenie mostka cieczowego pomiędzy końcówką sondy a powierzchnią próbki w wyniku kondensacji kapilarnej. Powstały w ten sposób menisk odgrywa kluczową rolę, ponieważ tworzy ścieżkę transportu molekuł, które kolejno porządkują się na podłożu. W końcu, na utworzoną monowarstwę można osadzić kolejną np. w postaci nanocząstek złota. Pokazano również, że możliwa jest depozycja biomolekuł o właściwościach hydrofilowych,⁹⁰ jednak jedynie w przypadku podłoża wysoce hydrofilowych lub za pomocą przyłączenia ich kowalencyjnie poprzez grupę funkcyjną monowarstwy SAM.

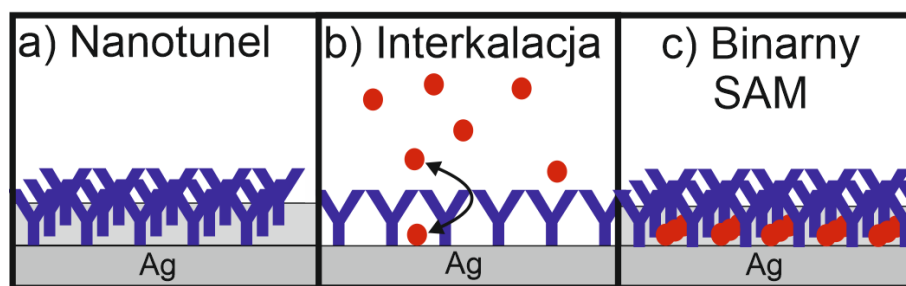
Stąd, technika *dip-pen* w połączeniu z samoorganizacją jest bardzo interesującą alternatywą dla zastosowań nanoelektronicznych oraz przy produkcji biosensorów.

Nanoshaving^{84,89,91} polega na przesuwaniu sondy mikroskopu sił atomowych po powierzchni pod zwiększonym obciążeniem (kilkuset nN), w celu wytworzenia nanostruktur (wzorów) w uprzednio przygotowanych monowarstwach SAM. Innymi słowy kontrolując kierunek, prędkość oraz siłę ruchu skanującej końcówki, indukuje ona siłą przemieszczanie się molekuł na powierzchni.

Pod nazwą *nanografting*^{84,85,89,92,93} z kolei kryje się rozszerzona wersja *nanoshaving*, niosąca możliwość jednoczesnego samoczynnego wypełnienia (*in-situ*) nanostruktur powstałych w monowarstwie SAM zbudowanej z molekuł typu A, molekułami typu B, znajdującymi się w roztworze, w którym zanurzone jest ostrze AFM.^{89,92,93} Jest to najbardziej zaawansowana metoda bazująca na mikroskopii bliskich oddziaływań, w której jednocześnie usuwa się i dodaje różne rodzaje molekuł organicznych. Pożądane składy chemiczne powierzchni mogą być kształtowane poprzez wybór SAM o różnej długości i z różnymi grupami końcowymi. Siłę nacisku ostrza AFM reguluje się w taki sposób, aby nie uszkadzała pierwotnej monowarstwy SAM w trybie obrazowania. Następnie w odpowiednio płaskich obszarach zwiększa się nacisk, aby wytworzyć ścieżki matrycy SAM. Wówczas cząsteczki znajdujące się w cieczy bezpośrednio łączą się z odsłoniętymi obszarami podłoża, podążając za ścieżką sondy skanującej. Powstały wzór może być ponownie obrazowany poprzez powrót do słabszej siły skanowania. Cały proces można wykonać w czasie zaledwie kilku minut oraz wykonywać wiele powtarzalnych wzorów. Największą zaletą *nanografting* jest wysoka rozdzielczość przestrzenna. Długość, rozmiar i kształty wzorów mogą być precyzyjnie kontrolowane, osiągając rozdzielczość krawędzi 1 nm i szerokość linii 10 nm lub mniej, w zależności od wymiarów sondy⁸⁹.

Oddziaływania międzymolekularne oraz pomiędzy molekułą i podłożem identyfikuje się jako ważne parametry określające strukturę monowarstw SAM, tymczasem wpływ geometrii cząsteczek został w zasadzie pominięty. Jednakże najnowsze badania dowodzą o możliwości tworzenia binarnych monowarstw SAM na srebrze za pomocą jedynie kontrolowanego kształtu molekuł.⁹⁴ Dwuskładnikowe samoorganizujące się monowarstwy organiczne są przedmiotem zainteresowania, ponieważ dodatkowo rozszerzają możliwości dostrajania właściwości międzyfazowych, a poprzez nadawanie im odpowiedniej geometrii pokazano, że możliwe jest tworzenie molekularnych nanotuneli. W

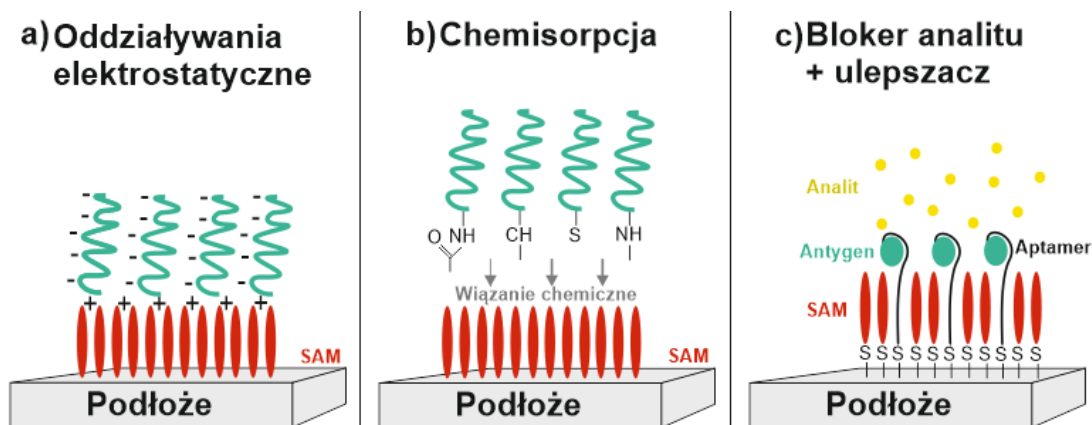
omawianej pracy wykorzystano aromatyczne molekuły SAM z karboksylową grupą wiążącą w kształcie litery Y (H3BTB) oraz alicykliczny kwas karboksylowy o budowie ‘klatkowej’ (AdCA) (patrz **Rysunek 7**). Pierwsze z nich, ze względu na swój kształt oraz geometrię adsorpcji podczas samoistnego tworzenia monowarstwy tworzą nanotunele o otwartej strukturze, która jednocześnie staje się szablonem dla drugiego rodzaju molekuł. Te z kolei ze względu na odmienną geometrię, rozmiar oraz oddziaływania są w stanie interkalować do istniejącej już struktury oraz utworzyć dobrze zdefiniowaną drugą monowarstwę SAM o takiej samej grupie wiążącej ($-\text{COOH}$). W ten sposób, po raz pierwszy, zaprezentowano metodę formowania wysoce regularnych binarnych monowarstw SAM o bardzo interesujących możliwościach adaptacyjnych. Autorzy pracy przewidują bowiem, że tego typu koncepcja może być rozwinięta w kierunku projektowania otwartych struktur 3D z porami wielkości cząsteczek, co w przyszłości może pozwolić np. na ich ultraprecyzyjne izolowanie.



Rysunek 7. Schemat budowy i strategii tworzenia binarnych monowarstw SAM na bazie (a) nanotunelu będącego szablonem z cząsteczek ‘Y’ kształtnych; (b) interkalację cząsteczek o budowie ‘klatkowej’ oraz (c) finalnie utworzenie dwuskładnikowej, dobrze zdefiniowanej monowarstwy SAM.

3.2. Biotechnologia

Drugim równie istotnym obszarem aplikacyjnym nanostruktur organicznych jest wykorzystanie ich w biotechnologii, przede wszystkim jako biokompatybilne pokrycie powierzchni nieorganicznych o zróżnicowanych właściwościach, w celu wykorzystania ich w sensorach biologicznych i chemicznych. Wciąż największym wyzwaniem tej dziedziny są skomplikowane konstrukcje wspomnianych nanourządzeń, opierające się na



Rysunek 8. Strategie immobilizacji biomolekuł z wykorzystaniem monowarstw SAM. **(a)** Za pomocą sił elektrostatycznych pomiędzy ujemnie naładowaną biomolekułą i dipolową monowarstwą SAM; **(b)** Poprzez utworzenie wiązania chemicznego pomiędzy biomolekułą i różnymi grupami terminalnymi monowarstwy SAM; **(c)** Najbardziej zaawansowana forma wykorzystania monowarstwy SAM jako pasywator powierzchni elektrody, blokując przy tym kontakt czujnika z analitem oraz w celu usunięcia (w ramach reakcji wymiany) hydrofobowo zaadsorbowanych aptamerów, przy czym pozostałe z nich są również przyłączone do podłoża grupą tiolową.

precyzyjnie dostrojonej interakcji pomiędzy monowarstwami aktywnymi i docelowymi analitami.⁹⁵ Ze względu na swoją elastyczność, biokompatybilność i możliwość przetwarzania na dużą skalę, obecnie monowarstwy SAM znajdują zastosowanie w szerokim obszarze badań biologicznych i medycznych. Jako aktywne komponenty, oferują immobilizację biomolekuł wykorzystując zjawisko chemisorpcji, adsorpcji fizycznej, hydrofilowości czy sił elektrostatycznych, co zaowocowało wykorzystaniem ich do tworzenia najnowocześniejszych, ultraczułych biosensorów,^{27,38,39,85,95} niezwykle skutecznych i funkcyjnych pokryw materiałów używanych np. jako pasywatory elektrod^{39,96} lub elastyczne blokery cząstek biologicznych⁹⁷, a także do formowania powierzchni odpowiednich do prowadzenia zaawansowanej inżynierii tkankowej.^{98,99} W następnym rozdziale zostaną przedstawione przykłady zastosowania wertykalnych monowarstw molekularnych jako biosensorów.

Znakomitym przykładem komplementarnego wykorzystania właściwości monowarstw SAM w biotechnologii jest użycie ich w nowej generacji biosensorów opartych na detekcji impedancyjnej z możliwością dostosowania konstrukcji czujnika do

konkretnego zastosowania.³⁹ Wykorzystując elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną (z ang. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, EIS) pokazano możliwość wykrywania w czasie rzeczywistym białek oraz zademonstrowano kluczowe znaczenie monowarstw SAM w budowie biosensora (patrz **Rysunek 8** na kolejnej stronie). Przeprowadzone badania wykazały, że gęste, wysokiej jakości monowarstwy dały znacząco lepsze rezultaty w zakresie detekcji białek, oraz że budowa molekuł monowarstwy, w tym ich grubość oraz gęstość ładunku, zmienia położenie obserwowanych pików prądowych. Dodatkową rolą monowarstw była pasywacja powierzchni elektrody złotej (czujnika) oraz zapobieganie przyłączania się niechcianego analitu do złota. Biosensor impedancyjny rejestruje zmianę impedancji podczas tzw. rozpoznania molekularnego, tzn. utworzenia kompleksu aptameru (białka wiążącego się specyficznie z określoną cząsteczką) z antygenem lizozymu. Co ważne, wartość rejestrowanego sygnału jest bezpośrednio związana z ilością oznaczanej biomolekuły w próbce. Rozpoznanie molekularne jest zdarzeniem wiążącym, które zmienia grubość SAM i skutkuje zmianą impedancji, która może być mierzona i monitorowana elektrochemicznie. Platformy z tego typu systemem są szeroko badane, ponieważ mają największe szanse na miniaturyzację i wdrożenie w przyszłości. Funkcjonalizacja elektrody w tym przypadku polegała na zanurzeniu jej najpierw w roztworze aptameru zakończonego grupą -SH, a następnie w roztworze molekuł 6-merkaptol-1-hexanolu (MCH), w celu usunięcia hydrofobowo zaadsorbowanych aptamerów. Oprócz wykrywania białek, wielokrotnie zademonstrowano także możliwość wykrywania DNA na tego typu platformach. W szczególności dzięki połączeniu monowarstw SAM z różnymi grupami funkcyjnymi, w tym z tymi zakończonymi karboksylanami, aminami i wieloma innymi.³⁹

W tym miejscu należałoby także podkreślić, że nie tylko krystalicznie uporządkowane monowarstwy mogą znaleźć zastosowanie w technologii biosensorów. Monowarstwy nieuporządkowane, quasi-krystaliczne, czasem nazywane także ciekłymi, również znajdują się w kręgu zainteresowań. Wspaniałym przykładem wykorzystania tego typu układów jest praca naukowa badająca zdolność zakończonych oligoglikolem etylowym (OEG) alkanotiolowych monowarstw SAM do blokowania adsorpcji białek do powierzchni złota oraz srebra.⁹⁷ Wykazano w niej, że odporność sfunkcjonalizowanych monowarstw na adsorpcję białek koreluje z konformacją molekularną części OEG. Amorficzne formy OEG na podłożach złotych są odporne na adsorpcję białek, podczas gdy gęsto upakowana forma obecna na powierzchniach srebrnych adsorbuje białka i nie

spełnia funkcji ochronnej. Optymalizacja struktury nie oznacza więc tylko wyższego poziomu uporządkowania, ponieważ dla opisanego przykładu interesujące wydają się być układy potrafiące się poruszać na powierzchni metalu, ale przy tym eksponujące odpowiednią grupę funkcyjną. Wynika to z nieregularności kształtów cząsteczek biologicznych, które w poszczególnych przypadkach preferują elastyczne, ciekłe monowarstwy SAM. Tak zaskakujące rezultaty potwierdzają jedynie szeroki wachlarz możliwości projektowania molekuł SAM o odpowiednich właściwościach do zastosowań biologicznych.

3.3. Elektronika Organiczna i Molekularna

Elektronika organiczna i molekularna jest jednym z wiodących nurtów współczesnej nanotechnologii, który nie tylko w przyszłości może stanowić w pewnych obszarach aplikacyjnych interesującą alternatywę dla opartej na krzemie tradycyjnej elektroniki nieorganicznej, ale już teraz jest z powodzeniem wykorzystywany w urządzeniach powszechnego użytku takich jak np. ekrany czy różnego rodzaju czujniki. Niewątpliwie bardzo duży wkład w rozwój tej dziedziny mają monowarstwy organiczne typu SAM,^{38,100–102} znajdując zastosowanie w takich elementach elektronicznych jak diody elektroluminescencyjne (OLEDs),^{103,104} cienkowarstwowe tranzystory organiczne (OTFTs)^{105,106}, organiczne tranzystory polowe (OFETs),^{31,38,107–110} układy fotowoltaiczne^{96,100,111} czy przełączniki molekularne.^{112–114} Rola monowarstw SAM w tych urządzeniach może być dwójaka, to znaczy mogą być one ultra cienką monowarstwą łączącą element aktywny układu elektronicznego z odpowiednimi elektrodami lub same pełnić rolę takiego aktywnego nanostrukturalnego elementu układu elektronicznego.^{38,100–102,111} W przypadku tworzenia przez SAMy monowarstwy łączącej materiał półprzewodnika organicznego z elektrodami, zapewniają one nie tylko stabilny kontakt chemiczny, ale i ułatwiają depozycję materiału organicznego na elektrodzie metalowej. Depozycja monowarstw SAM na elektrodach typu „źródło” lub „dren” jest wykorzystywana do ułatwienia transport ładunku poprzez to złącze, tworząc monowarstwę dipolową o odpowiednio zaprojektowanej wartości i kierunku momentu dipolowego.^{28,115} Monowarstwa ta zmniejsza barierę energetyczną pomiędzy poziomem Fermiego metalowej elektrody (źródła lub drenu), a poziomami HOMO lub LUMO półprzewodnika organicznego, ułatwiając w ten sposób transport ładunku (elektron lub dziur) przez to złącze. SAMy mogą pełnić w takich układach także rolę ultracienkiej monowarstwy izolującej półprzewodnik organiczny od elektrody „bramki”.^{116,117} Niewielka grubość takiej monowarstwy pozwala zwiększyć pojemność tego złącza, co jest kluczowym parametrem układu pozwalającym obniżyć wartość napięcia pracy tranzystora przy zadanej wartości prądu. Tak jak wspomniano wcześniej SAMy mogą pełnić również rolę aktywnego elementu układu elektronicznego znajdując wówczas zastosowanie na przykład w tranzystorach OFET na bazie SAM (SAMFET),^{118–120} przełącznikach molekularnych,^{112–114} elementach pamięci,¹²¹ a także urządzeniach termoelektrycznych.¹²² Ze względu na mnogość przykładów zastosowania samoorganizujących

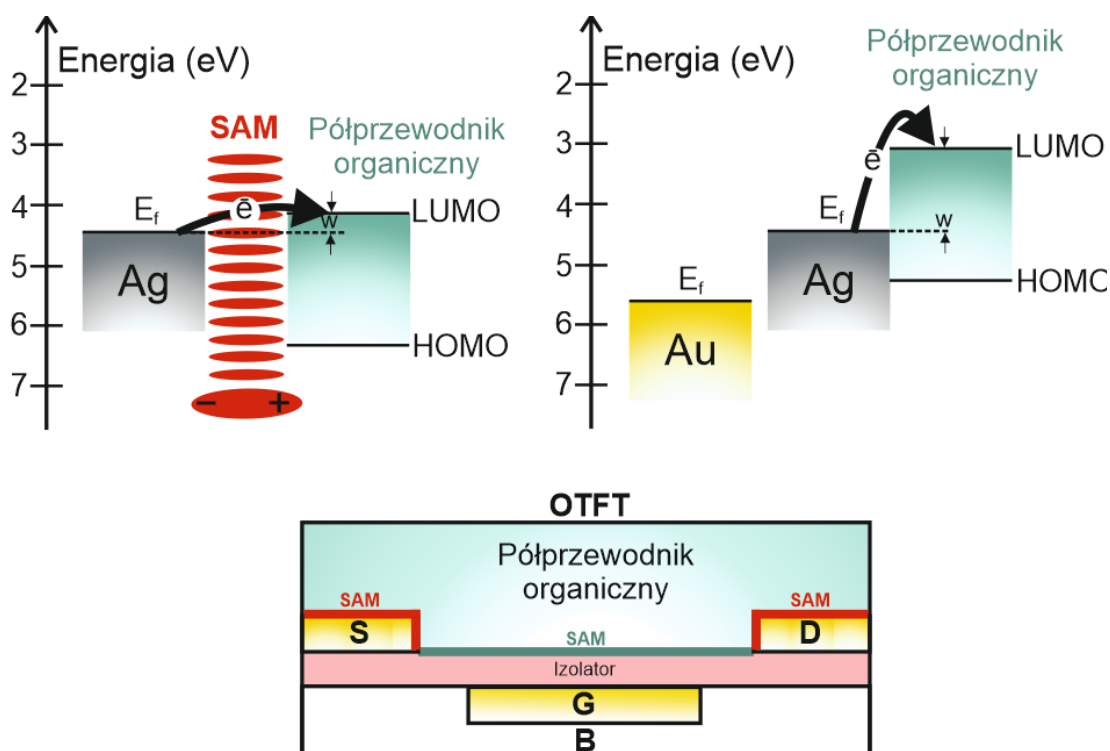
się monowarstw organicznych w szeroko pojętej mikro- i nanoelektronice, które zdecydowanie wykraczają poza ramy tej pracy, w następnym akapicie szczegółowo przedstawiono jedynie przykłady implementacji monowarstw SAM powiązanych z opisywanymi w niniejszej pracy doktorskiej monowarstwami aromatycznymi lub z uwzględnieniem użycia srebra jako podłoża/elektrody.

Pionierska praca pokazująca możliwości jakie niesie użycie zorientowanych monowarstw organicznych w urządzeniach elektronicznych ze srebrną elektrodą powstała w 1996 roku w USA.¹²³ Zadeemonstrowano wówczas zastosowanie 3 różnych monowarstw SAM do kontroli elektronicznych właściwości na złączu metal/półprzewodnik organiczny. Poprzez zastosowanie różnych grup terminalnych ($-CH_3$; $-NH_2$; $-CF_3$) w alkanotiolach, otrzymano trzy skrajnie różne molekularne momenty dipolowe (2.24 D; 1.77 D; -1.69 D), dzięki którym możliwa była manipulacja wielkością bariery na transport ładunku w zakresie 1 eV, występującą pomiędzy elektrodą Ag, a materiałem półprzewodnikiem organicznym, którym w tym przypadku był polimer MEH-PPV. Innymi słowy, poprzez chemiczne sfunkcjonalizowanie powierzchni elektrody srebrnej za pomocą dobrze zdefiniowanych, dipolowych monowarstw SAM, pokazano możliwość dostrojenia poziomów energetycznych występujących pomiędzy materiałami typu metal i organiczny półprzewodnik. Rozszerzenie efektywnego zakresu prac wyjścia dla metali jest bardzo pożądanym zabiegiem, ponieważ poprawia to jakość interfejsu w środowisku heterogenicznym, organiczno-nieorganicznym, i tym samym pozytywnie wpływa na rozwój architektury urządzeń molekularnych i zakres ich zastosowania.

Współcześnie funkcja jaką pełnią organiczne monowarstwy SAM w urządzeniach elektronicznych nie ogranicza się jedynie do funkcjonalizacji powierzchni elektrod. Jak już wcześniej wspomniano, pełnią one rolę aktywnych komponentów w nanourządzeniach organicznych, z możliwością nadawania im funkcji sensorów, zarówno chemicznych jak i biologicznych, a w szczególności immobilizacji biomolekuł takich jak przeciwciała czy białka.^{27,38} W uproszczeniu bioelektronika opiera się na „przywiązaniu” biomolekuły do (pół)przewodzącego podłoża i przekształceniu zdarzenia rozpoznania jej w wykrywalną zmianę potencjału lub prądu. Trudność tego procesu polega na zapewnieniu jego selektywności i zachowaniu funkcjonalności delikatnych struktur białkowych bez skutków ubocznych np. denaturacji. W związku z tym proponowane są różne strategie immobilizacji biomolekuł za pomocą monowarstw SAM, m.in: wykorzystując zjawisko

hydrofilowości, adsorpcji fizycznej czy też chemisorpcji.³⁸ Kontrola nad procesem adsorpcji biomolekuł ma fundamentalne znaczenie w wielu dziedzinach takich jak farmacja, dostarczanie leków czy inżynieria tkankowa.⁹⁸

Ogromny postęp w dziedzinie biosensorów przede wszystkim jednak jest zależny od rozwoju w dziedzinie organicznych tranzystorów, na bazie których te urządzenia powstają. Jednym z najważniejszych odkryć w tej tematyce jest możliwość podniesienia wydajności organicznych tranzystorów polowych za pomocą zorientowanych wertykalnie monowarstw organicznych, których obecność znacząco poprawia wydajność pracy tych urządzeń.^{85,95} Przewagą elektroniki organicznej nad tą konwencjonalną opartą na krzemie, jest niski koszt produkcji, nawet na dużych obszarach, oraz wysoka kompatybilność, wynikająca z możliwości zaprojektowania urządzenia na poziomie molekularnym.¹²⁴ W związku z tym, w tym akapicie zostanie omówiony najistotniejszy w ocenie autora niniejszej pracy przykłady zastosowania monowarstw SAM w organicznych tranzystorach polowych (OFET)¹²⁴ na przykładzie ich cienkowarstwowych wersji (OTFT), które są podstawowym budulcem elastycznych układów scalonych. Układy te zyskały popularność dzięki wykorzystaniu ich do budowy pojedynczych pikseli w cienkich i elastycznych wyświetlaczach organicznych.^{38,105,124,125} W ogólności, schematycznie przedstawioną na **Rysunku 9** budowę takiego tranzystora na zadanym podłożu (B - bulk) można podzielić na trzy podstawowe elementy: monowarstwę półprzewodnikową; monowarstwę izolacyjną oraz elektrody (źródło S-source, dren D-drain, bramka G-gate).^{125,95,124} Wyróżnia się także dwa typy złączy tworzonych przez półprzewodnik organiczny o kluczowym znaczeniu dla pracy tranzystora tj. (i) złącze z elektrodami S lub D, przez które następuje cały transport ładunku w układzie, oraz złącze z elektrodą G poprzez monowarstwę dielektrycznej, gdzie transport ładunku jest niepożądany. Obydwa typy złącz można sfunkcjonalizować odpowiednio zaprojektowanymi monowarstwami SAM o strukturze i właściwościach silnie wpływających na wydajność urządzenia. Interfejs na granicy elektrod S i D pokrywany jest monowarstwami SAM charakteryzującymi się wysokim przewodnictwem, natomiast interfejs związany z elektrodą G monowarstwami o niskim przewodnictwie molekularnym. Dobrze przewodzące monowarstwy są tworzone głównie na bazie związków aromatycznych ze względu na mniejszą przerwę HOMO-LUMO (~ 2–4 eV) w stosunku do monowarstw alifatycznych (~ 10 eV), które zazwyczaj pełnią rolę izolatorów^{125–128}. Co ciekawe, ostatnie prace doświadczalne pokazują, że niearomatyczne



Rysunek 9. Od góry: schematyczne przedstawienie poziomów energetycznych występujących w złączu podczas transportu elektronów z elektrody metalicznej sfunkcjonalizowanej (lub nie) dipolową monowarstwą SAM do warstwy półprzewodnika organicznego. W związku z położeniem poziomu Fermiego w metalach ($E_f_{Au} = 5.4 \text{ eV}$; $E_f_{Ag} = 4.7 \text{ eV}$) oraz poziomów HOMO i LUMO w półprzewodniku organicznym, odpowiednio dobrana monowarstwa SAM obniża wysokość występującej pomiędzy nimi bariery energetycznej (W) oraz poprawia wstrzykiwanie ładunku z elektrod. **Na dole:** uproszczony model tranzystora OTFT sfunkcjonalizowanego dwoma monowarstwami SAM na złączu metal-półprzewodnik organiczny (czerwony SAM) i na złączu półprzewodnik organiczny-izolator (zielony SAM) oraz składającego się z warstwy półprzewodnika organicznego, izolatora, podłoża (B), a także elektrod: źródła (S), drenu (D) i bramki (G).

monowarstwy SAM oparte na molekułach pochodzenia biologicznego takich jak oligopeptydy^{129–132} oraz glikol polietylenowy¹³³ wykazują wysokie przewodnictwo molekularne porównywalne do monowarstw aromatycznych. Jednakże to monowarstwy zbudowane z molekuł aromatycznych, takie jak analizowane w tej pracy, wykazują większe powinowactwo strukturalne do stosowanych obecnie organicznych półprzewodników i ułatwiają depozycję wysokiej jakości monowarstw tych materiałów na elektrodach S i D^{96,112,125,134}.

Jakość strukturalna wytwarzanej monowarstwy półprzewodnika (zwłaszcza tego na bazie kryształów organicznych) ma zasadniczy wpływ na ruchliwość ładunków, a ta z kolei przekłada się na szybkość i wydajność pracy tranzystora. Ponieważ odpowiednio dopasowane i wysoce uporządkowane monowarstwy SAM mają istotny wpływ na poziom defektów w wytworzonej na ich powierzchni monowarstwie półprzewodnika, mają one także wpływ na tak podstawowe parametry pracy tranzystora jak jego szybkość działania. Co równie istotne w kontekście tej pracy, najnowsze badania prowadzone w naszym zespole badawczym oraz w grupie Prof. Whitesidesa pokazały, że wprowadzenie wiązania molekuł do powierzchni metalu poprzez grupę karboksylową nie zmienia przewodnictwa molekularnego monowarstwy w stosunku do analogicznych monowarstw opartych na tio-
lach i selenolach.^{135,136} Zmiana grupy wiążącej z tiolowej na karboksylową poszerza natomiast zakres zastosowania takich monowarstw SAM w urządzeniach OFET z uwagi na możliwość modyfikacji nie tylko powierzchni srebra, które wykorzystuje się do tworzenia elektrod S i D^{96,112,125,134}, ale także powierzchni tlenków metali, takich jak tlenek aluminium, wykorzystywanych do tworzenia monowarstw izolujących elektrod typu G.^{137–139}

Organiczny tranzystor cienkowarstwowy zasadniczo działa jak przełącznik typu on/off, w którym prąd elektryczny płynący pomiędzy źródłem (S) i drenem (D) dla ustalonego napięcia pomiędzy tymi elektrodami jest regulowany napięciem przykładanym na elektrodę bramki (G), która reguluje poprzez przyłożone pole elektryczne powstawanie kanału przewodnictwa w cienkiej monowarstwie półprzewodnika organicznego będącej w kontakcie z tą elektrodą. W celu efektywnego transportu ładunku pomiędzy półprzewodnikiem a elektrodami S i D, położenie energetyczne poziomu Fermiego metalu, z którego wykonana jest dana elektroda (S lub D) powinno odpowiadać w przypadku transportu dziur (półprzewodnik typu *p*) poziomowi HOMO (najwyższy obsadzony poziom molekularny), a w przypadku transportu elektronów (półprzewodnik typu *n*) poziomowi LUMO (najniższy nieobsadzony poziom molekularny), tak jak przedstawiono to na **Rysunku 9**. W przeciwnym razie powstaje bariera potencjału (*W*), która prowadzi do wysokiej rezystancji kontaktu. Jak pokazano schematycznie na **Rysunku 9** odpowiednio dobrana dipolowa monowarstwa SAM (mająca odpowiednią wielkość i kierunek momentu dipolowego) obniża wysokość tej bariery energetycznej umożliwiając bardziej efektywny transport ładunku pomiędzy elektrodą i półprzewodnikiem organicznym. Tak jak wspomniano wcześniej wierzchnią warstwę półprzewodnika organicznego można wykorzystać do adsorpcji biocząsteczek, która w przypadku wykorzystania tranzystora OFET,

doprowadzi do zmiany pola elektrycznego w obszarze kanału przewodnictwa półprzewodnika, a w efekcie do zmiany przewodnictwa tego tranzystora pozwalając na jego wykorzystanie jako biosensor. Najczęściej jednak, aby zabezpieczyć urządzenie „zamyka się” je pasywną warstwą polimerową, która izoluje i chroni przed wpływem otoczenia. Znaczący postęp w inżynierii interfejsowej OTFTs w minionych latach wciąż jednak wymaga rozwiązania wielu zagadnień, a przedmiotem przyszłych badań z pewnością okażą się nowe grupy wiążące, jak i powszechniejsze użycie elektrod wykonanych z innych niż złoto metali, np. srebra. Liczba wysoce funkcjonalnych systemów wykorzystujących zjawisko samoorganizacji z pewnością będzie nadal rosła i miała coraz większy udział w elektronice zarówno przemysłowej, jak i codziennego użytku.

4. Metody Badawcze

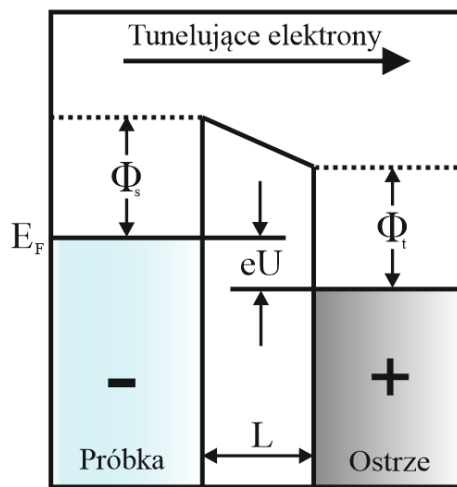
Wybór metod do badań w ramach niniejszej pracy doktorskiej to komplementarne połączenie technik mikroskopowych, spektroskopowych i spektrometrycznych, pozwalające na kompleksową charakterystykę obejmującą zarówno sposób ułożenia, strukturę, grubość, czystość, ale także stabilność termiczną otrzymywanych monowarstw. Ze względu na metaliczne podłoże oraz półprzewodnikowy charakter tworzonych struktur, do pomiarów mikroskopowych wykorzystano technikę skaningowej mikroskopii tunelowej STM w wersji niskoprądowej w powietrzu natomiast pomiary spektroskopowe i spektrometryczne prowadzono przy użyciu, odpowiednio, rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów XPS i odbiciowo-absorpcyjnej spektroskopii w podczerwieni IRRAS oraz temperaturowo programowanej spektrometrii mas jonów wtórnych TP-SIMS. W kolejnych podrozdziałach przedstawiono bardziej szczegółowy opis wykorzystanych metod badawczych.

4.1 Skaningowa Mikroskopia Tunelowa

Zaledwie 5 lat wystarczyło naukowcom z laboratorium w Szwajcarii, Gerdowi Binnigowi i Heinrichowi Rohrerowi, aby w 1981 roku skonstruować mikroskop bliskich oddziaływań uhonorowany Nagrodą Nobla w dziedzinie fizyki w roku 1986. Udało im się wówczas uzyskać pierwszy obraz powierzchni krzemu w przestrzeni rzeczywistej (bez dyfrakcji),¹⁴⁰ dzięki innowacyjnej metodzie obrazowania, która nie wykorzystuje światła ani też wiązki elektronów. Dziś, skaningowa mikroskopia tunelowa (z ang. *Scanning Tunneling Microscopy*) to jedna z najpopularniejszych technik mikroskopowych używanych na całym świecie. Ze względu na przystępność, cenę i łatwość skanowania w rozdzielczości atomowej materiałów (pół)przewodzących,^{141–143} jest to urządzenie badawcze o bardzo ciekawych możliwościach, najczęściej wykorzystywanych przy obrazowaniu rekonstrukcji powierzchni metali,¹⁴³ manipulacji na poziomie pojedynczych atomów¹⁴⁴ czy określaniu struktur w cienkich monowarstwach organicznych.^{9,46,74,145} Możliwość dokładnej obserwacji nanoświata zapoczątkowała rozwój Mikroskopii Sond Skanujących SPM (z ang.

Scanning Probe Microscopy) oraz była kamieniem milowym w rozwoju nanonauki i nanotechnologii.

Zasada działania skaningowego mikroskopu tunelowego została schematycznie przedstawiona na **Rysunku 10**. Obraz w mikroskopii STM jest uzyskiwany poprzez pomiar prądu I płynącego pod wpływem napięcia U przyłożonego pomiędzy przewodzącą próbkę i skanującą jej powierzchnię metaliczne ostrze. Półka i ostrze nie są w kontakcie podczas procesu skanowania, a przepływ prądu przez niewielką przerwę o szerokości L (od kilku lub kilkunastu dziesiątych nanometra), która je rozdziela jest możliwy dzięki zjawisku tunelowania.



Rysunek 10. Proces tunelowania elektronów pomiędzy próbką i ostrzem igły oddalonych od siebie o odległość L . E_F – Energia poziomu Fermiego ujemnie spolaryzowanej elektrody, w tym przypadku próbki; Φ_s i Φ_t – praca wyjścia elektronów z powierzchni próbki (sample) i ostrza (tip). Pozostałe oznaczenia zostały objaśnione w tekście.

Jak pokazano schematycznie na **Rysunku 10** proces tunelowania umożliwia (z pewnym prawdopodobieństwem) transport elektronów przez złącze, pomimo konieczności pokonania przez nie bariery energetycznej o wysokości przekraczającej ich energię. Szerokość tej bariery jest zdefiniowana przez szerokość przerwy L pomiędzy próbką i skanującą sondą, natomiast jej wysokość Φ jest określona w przybliżeniu przez:

$$\Phi = (\Phi_s + \Phi_t)/2, \quad (1)$$

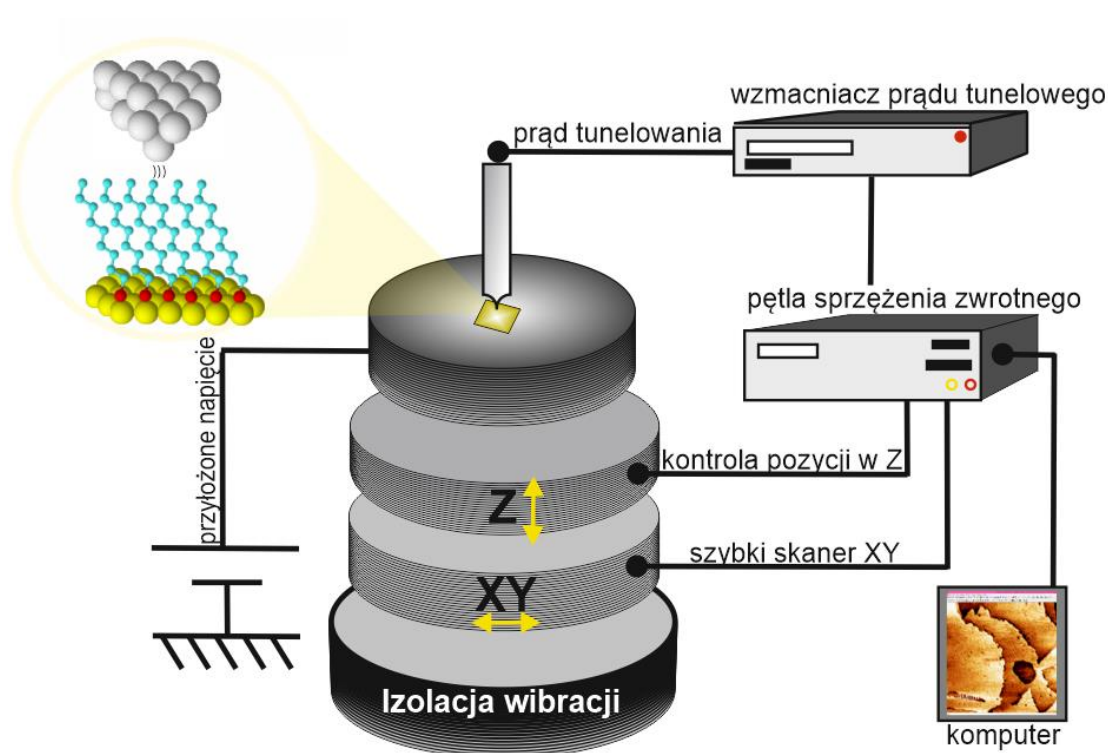
gdzie: Φ_s i Φ_t to odpowiednio praca wyjścia elektronu z powierzchni próbki i ostrza. Dla niewielkich napięć polaryzacji, które są znacznie mniejsze od wysokości bariery ($eU \ll \Phi$), natężenie prądu tunelowego I jest proporcjonalne do napięcia U i wykładniczo maleje wraz z odległością L ostrza sondy od próbki, zgodnie z przybliżoną zależnością:

$$I \approx U \rho_s \exp(-2\kappa L), \quad (2)$$

gdzie: $\kappa = \frac{\sqrt{2m(\Phi-E)}}{\hbar}$ jest stałą zaniku prądu tunelowego, która określa jak szybko maleje prąd tunelowy podczas oddalania ostrza od próbki i zgodnie z założeniem, że $eU \ll \Phi$, wynosi $\kappa \approx \frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar}$; przy czym m – to masa elektronu; E – energia stanu elektronowego liczona względem energii Fermiego; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, gdzie h – stała Plancka; ρ_s jest funkcją gęstości stanów elektronowych próbki.

Typowe wartości natężenia prądu tunelowego mierzonego w mikroskopie STM są na poziomie 1 nA. Zgodnie z Równaniem (2) prąd ten bardzo silnie zależy od szerokości przerwy, a zmiana jej szerokości o 0.1 nm powoduje zmianę prądu tunelowego o rząd wielkości. Ta niezwykła czułość instrumentu w zakresie zmian odległości ostrze-próbka (oś Z), została wykorzystana do pomiaru topografii powierzchni próbki w tej technice. Pomiar topografii lub struktury elektronowej, w zależności od trybu pracy instrumentu, jest możliwy poprzez wykorzystanie niesłychanie precyzyjnego układu skanującego położenie igły względem próbki we wszystkich trzech osiach układu XYZ, z precyzją na poziomie 0.01 nm. Tak wysoka dokładność skanowania jest możliwa dzięki umieszczeniu igły mikroskopu (bądź próbki) na skanerze piezoelektrycznym, którego wymiary geometryczne ulegają wydłużeniu bądź skróceniu w skali sub-nanometrowej pod wpływem przykładanego napięcia sterującego. Należy podkreślić, że obraz otrzymany z rejestrowanych zmian prądu tunelowego odzwierciedla topografię próbki jedynie w przybliżeniu. W rzeczywistości, zgodnie z Równaniem (2), jest to splot topografii (zależność od L) i gęstości stanów elektronowych próbki (zależność od ρ_s) tuż przy powierzchni Fermiego w zakresie energii, którą określa przyłożone napięcie.

Skaningowy mikroskop tunelowy może pracować w dwóch modach: stałego prądu oraz stałej wysokości. Ten pierwszy, polega na zapewnieniu stałej i ustalonej arbitralnie przez operatora wartości prądu tunelowego podczas procesu skanowania próbki w osiach XY, co jest możliwe dzięki zmianie odległości igła-próbka (oś Z) w trakcie skanowania, poprzez wykorzystanie szybkiego układu pętli sprzężenia zwrotnego regulującej napięcie podawane na układ skanujący, tak aby zapewnić realizację warunku stałości prądu tunelowego w czasie rzeczywistym (**Rysunek 11**). W efekcie ten tryb pracy pozwala otrzymać obrazy o charakterze głównie topograficznym. Tryb stałej wysokości jest szybszy, ponieważ podczas skanowania układ pętli sprzężenia zwrotnego jest praktycznie wyłączony. Dlatego wykorzystanie tego trybu jest możliwe jedynie przy skanowaniu w niewielkiej skali bardzo płaskich obszarów próbki i odczytywaniu zmian w prądzie tunelowym które, w tym trybie obrazowania, będą zależeć głównie od lokalnych zmian funkcji gęstości stanów elektronowych próbki.



Rysunek 11. Schemat budowy i uproszczona zasada działania skaningowego mikroskopu tunelowego pracującego w powietrzu i umieszczonego na płycie tłumiącej drgania mechaniczne.

Atomowa rozdzielczość obrazów uzyskiwanych w mikroskopii STM w istotny sposób zależy od kształtu ostrza igły, która w idealnym przypadku powinna być zakończona pojedynczym atomem. Wiele artefaktów widocznych w otrzymywanych obrazach powstaje na skutek zjawiska splotu kształtu ostrza i badanej powierzchni, dlatego tak ważne jest, aby końcówka igły skanującej była cieńsza od badanych struktur, docelowo w kształcie stożka zakończonego pojedynczym atomem. W praktyce igła STM ma najczęściej wielokrotne ostrza, co wynika z niedoskonałości i niepowtarzalności metody ich otrzymywania. Problem ten nie jest jednak istotny, dopóki jedno z ostrzy jest wyraźnie dłuższe od pozostałych w skali, którą definiuje topografia powierzchni. Igły skanujące do STM wytwarzane są najczęściej dwiema metodami: mechanicznego cięcia, która jest bardzo prosta i szybka lub metodami trawienia elektrochemicznego, które są znacznie bardziej żmudne i przez to znacznie rzadziej stosowane. Możliwe jest także dodatkowe ostrzenie igieł z wykorzystaniem techniki zogniskowanej wiązki jonowej tzw. FIB (z ang. *Focused Ion Beam*), które jednak z uwagi na zaangażowanie bardzo drogiego i rzadkiego systemu FIB jest wykorzystywane niezmiernie rzadko w analizie STM. Do najczęściej używanych materiałów igieł zalicza się wolfram oraz stop platynowo-irydowy, ze względu na ich przewodność i odpowiednią twardość.

Niestety, w przeciwieństwie do Mikroskopii Sił Atomowych AFM (z ang. *Atomic Force Microscopy*), STM nie tworzy obrazów powierzchni, które są izolatorami, co jest największym ograniczeniem tej metody. Trudności występują również podczas stosowania skaningowego mikroskopu tunelowego w powietrzu, ze względu na potencjalne zanieczyszczenia powierzchni i narastające monowarstwy tlenków, stąd jest to technika ograniczona zwykle do materiałów dobrze przewodzących, takich jak metale czy domieszkowane półprzewodniki. Jednakże, jeśli celem pracy jest zbadanie materiałów słabiej przewodzących, takich jak powierzchnie utlenione lub cienkie monowarstwy organiczne na metalach, wówczas rozwiązaniem staje się zastosowanie specjalnego modułu STM który umożliwia pomiary przy bardzo niskim natężeniu prądu tunelowego, tzw. LC-STM (z ang. *Low Current*). Zaletą takiego rozwiązania jest możliwość obrazowania bardzo słabo przewodzących powierzchni, w tym również biologicznych, dzięki możliwości zastosowaniu prądu tunelowania rzędu nawet 1 pA.

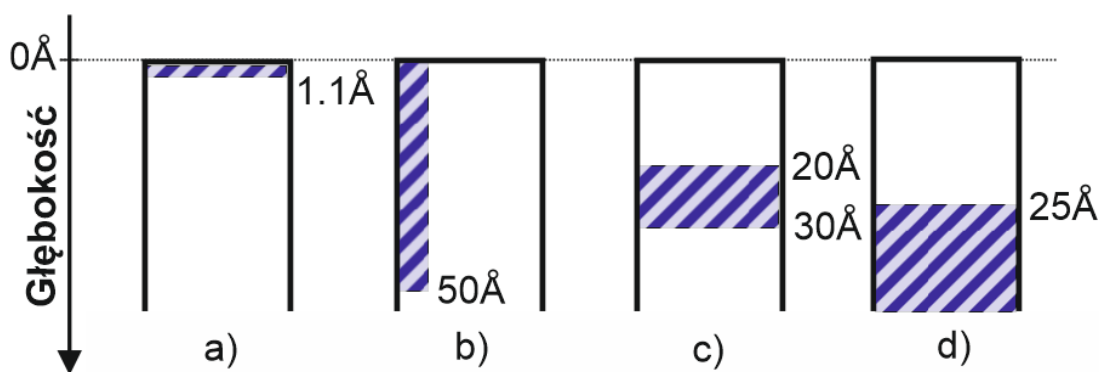
Nie bez znaczenia są również ograniczenia związane z interpretacją uzyskiwanych danych. Bardzo często nie można dokonać jednoznacznej analizy obrazów, ze względu na

obserwowany splot topografii oraz lokalnej gęstości stanów. Wówczas stosuje się inne – komplementarne techniki, w celu potwierdzenia wiarygodności otrzymanych danych. np. AFM. Tematyka artefaktów obserwowanych na obrazach STM jest jednak dużo szersza i obejmuje także nieprawidłowości związane z mechanizmem działania piezoelektrycznego skanera, będącym sercem całego instrumentu. Samoistna nieliniowość, błędy w pomiarze wysokości czy efekt histerezy w płaszczyźnie próbki koryguje się za pomocą specjalistycznego oprogramowania, regularnej kalibracji urządzenia oraz zbierania danych tylko w jednym kierunku skanu. Wciąż jednak na obserwowanej powierzchni wysoce prawdopodobne jest wystąpienie efektu pełzania na obrazie stopnia, zniekształcającej obraz wielokrotnie zakończonej sondy skanującej czy też dryfu termicznego wynikającego z nawet niewielkiej różnicy temperatur występujących w układzie. Wówczas niezastąpione jest doświadczenie operatora mikroskopu, który na bieżąco kontroluje efekty skanowania i dopasowuje odpowiednie parametry.

4.2 Rentgenowska Spektroskopia Fotoelektronów

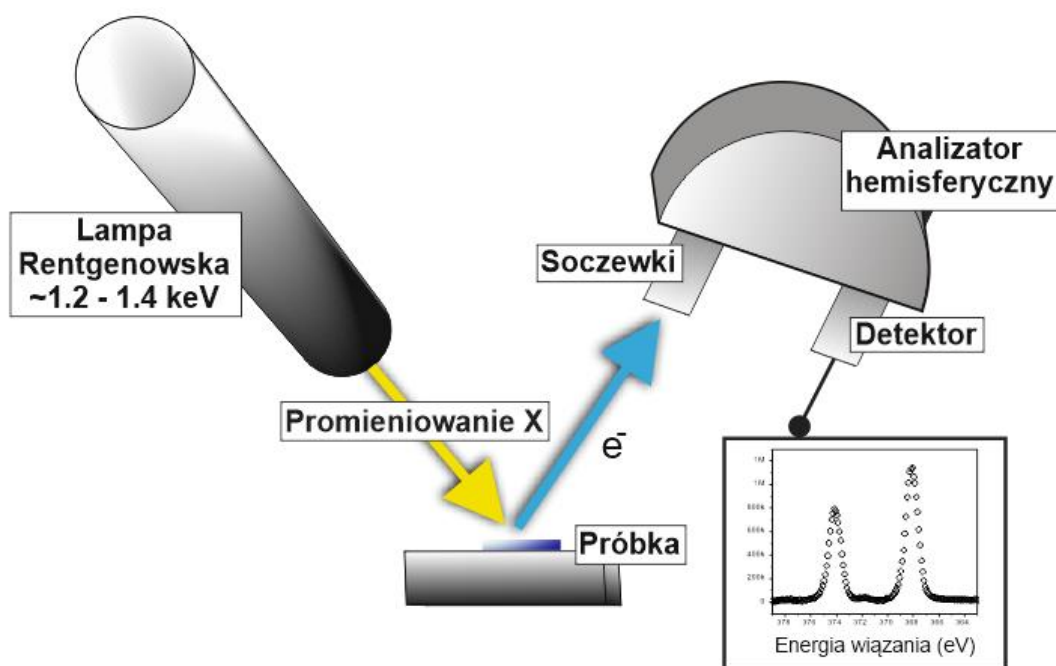
Podstawowym procesem zachodzącym w trakcie rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów jest wywołana promieniowaniem X emisja elektronów (tzw. fotoelektronów) z powierzchni materiału próbki. Emisja ta jest wynikiem szerszego zjawiska określanego jako efekt fotoelektryczny. Energia emitowanych w tym zjawisku fotoelektronów nie zależy od natężenia światła, a jedynie od jego częstotliwości. Pomimo, że sam efekt wpływu światła na emisję elektronów został po raz pierwszy zaobserwowany już w roku 1887 przez Heinricha Rudolfa Hertza, podczas prowadzenia badań nad wyładowaniami iskrowymi,^{146,147} to dopiero 18 lat później, w roku 1905, Albert Einstein w pełni wyjaśnił to zjawisko,¹⁴⁸ co przyczyniło się do rozwoju falowo-korpuskularnej teorii materii i późniejszego rozwoju mechaniki kwantowej. Za swoje odkrycie Einstein otrzymał w roku 1921 Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki. Kolejne kilkadziesiąt lat badań nad wzbudzaniem próbek fotoelektronami w zakresie promieniowania X^{149,150} doprowadziło w roku 1967 do przełomowej publikacji Kai'a M. B. Siegbahna na temat spektroskopii fotoelektronów do celów analizy chemicznej, nazwanej wówczas ESCA (z ang. *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*).¹⁵¹ Za wkład w rozwój spektroskopii elektronowej, a w szczególności za spektroskopową analizę wpływu promieniowania

elektromagnetycznego na materię, szwedzki fizyk również został uhonorowany w roku 1981 Nagrodą Nobla z fizyki.¹² Współczesna nazwa tej techniki pomiarowej to spektroskopia fotoelektronów rentgenowskich, w skrócie XPS (z ang. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) i jest to jedna z podstawowych wykorzystywanych współcześnie metod analizy powierzchni materiałów. Ta technika analityczna swoją popularność zawdzięcza przede wszystkim bardzo dużej czułości chemicznej (0.1–1 at. %) analizy ograniczonej do cienkiej przypowierzchniowej warstwy materiału próbki (kilka nm), możliwości określenia stechiometrii (proporcji występujących pierwiastków) oraz pozyskania istotnych informacji na temat struktury chemicznej, rodzajów wiązań chemicznych realizowanych przez tworzące ten materiał pierwiastki (oprócz wodoru i helu), czy też, w przypadku analizy cienkich monowarstw, określenia ich grubości.^{150,152,153} Równie ważną zaletą XPS jest stosunkowo niska destruktywność powierzchni materiału, szczególnie znacząca w przypadku analizy cienkich monowarstw organicznych czułych na promieniowanie jonizujące. W zakresie typowej analizy jest ona jednak praktycznie kompletnie ograniczona poprzez stosowanie systemów XPS z monochromatorem, który ogranicza promieniowanie hamowania ze źródła X. W przypadku analizy materiałów izolujących, w których może następować ładowanie się powierzchni wskutek emisji fotoelektronów, wykorzystywane są dodatkowe źródła niskoenergetycznych elektronów do zrównoważenia ładunku próbki. Ta technika neutralizacji jest jednak kompletnie nieadekwatna w przypadku monowarstw organicznych na powierzchni metali (bardzo czułych na naświetlanie elektronami),¹³ które są jednak wystarczająco przewodzące (poprzez swoją niewielką grubość), aby nie stwarzać problemu ładowania się próbki pod wpływem wiązki promieniowania X. Dlatego każdy materiał poddawany analizie XPS wymaga indywidualnego podejścia, przygotowania badań, sposobu rejestracji widm, a przede wszystkim ich właściwej interpretacji (**Rysunek 12**). Wysiłek ten jest jednak opłacalny, bo właśnie badana przypowierzchniowa warstwa ciał stałych decyduje o ich kluczowych własnościach i sposobie oddziaływania z otoczeniem np. przy korozji, w mikro- nanoelektronice czy katalizie powierzchni.¹⁵³



Rysunek 12. Różne rodzaje morfologii materiału, z którego zbierany jest sygnał (zaznaczone na niebiesko), dające w rezultacie taką samą intensywność w widmie XPS. Czarną linią przerywaną oznaczono poziom powierzchni próbki (głębokości 0 Å) bezpośrednio wystawionej na działanie promieniowania X. **(a)** Cienka monowarstwa przypowierzchniowa o grubości 1.1 Å; **(b)** Wąska kolumna sięgająca do głębokości 50 Å; **(c)** Pasma występujące na głębokości 20 Å o grubości 10 Å; **(d)** Bardzo grube pasmo rozpoczynające się na głębokości 25 Å.

Zasadnicze elementy budowy spektrometru fotoelektronowego przedstawiono na **Rysunku 13**. Promieniowanie X jest generowane najczęściej przez lampy rentgenowskie z anodą Mg lub Al, o liniach emisyjnych $K\alpha$, które dostarczają fotony o energiach, odpowiednio 1253.6 oraz 1486.6 eV i szerokościach połówkowych 0.85 i 0.7 eV. W celu zwiększenia rozdzielczości energetycznej oraz zmniejszenia destruktywności analizy stosuje się także monochromatory dyfrakcyjne które, jak wspomniano wcześniej, są szczególnie pożądane przy analizie cienkich monowarstw organicznych. Na skutek efektu fotoelektrycznego naświetlanie promieniowaniem X powoduje emisję fotoelektronów rentgenowskich z wewnętrznych powłok pierwiastków (np. powłoki K) z których zbudowany jest materiał tarczy. Rozproszenie fotoelektronów w materiale próbki umożliwia detekcję jedynie w przypadku, gdy fotoelektrony zostały wyemitowane z przypowierzchniowej warstwy próbki, co ogranicza analizę jedynie do głębokości kilku nanometrów. Wyemitowany fotoelektron, trafia do zakończonego detektorem analizatora hemisferycznego, który jest elektrostatycznym układem pomiaru jego energii kinetycznej.



Rysunek 13. Schemat budowy spektrometru fotoelektronowego.

Biorąc po uwagę znajomość energii fotonu X ($h\nu$) oraz mając wartość zmierzonej energii kinetycznej fotoelektronu (E_K) możliwe jest wyznaczenie energii wiązania elektronu (E_B) zgodnie z równaniem:

$$E_B = h\nu - E_K \quad (3)$$

która przyjmuje charakterystyczne wartości dla emisji z danego pierwiastka. Biorąc pod uwagę pozostałe mierzalne wielkości, możliwe jest wyznaczenie energii wiązania wybitnych fotoelektronów i analiza składu chemicznego badanej monowarstwy. Rozpraszanie fotoelektronów zachodzi nieelastycznie i dlatego jest możliwe jedynie dla warstw powierzchniowych, stąd jest to technika służąca jedynie do analizy powierzchni. Jest to również technika ilościowa, ponieważ wielkość mierzonego sygnału fotoelektronów jest proporcjonalna do koncentracji danego pierwiastka na powierzchni.

Po fotoemisji elektronu atom pozostaje dziura na poziomie rdzeniowym. Jest ona szybko wypełniana przez inny elektron z orbity o niższej energii wiązania. Wówczas energia uwolniona w tym procesie może zostać wyemitowana z atomu albo przez wygenerowanie promieniowania rentgenowskiego (tzw. fluorescencja rentgenowska), albo poprzez

emisję trzeciego elektronu, którym jest elektron Augera. Mechanizm przejścia Augera i analiza elektronów Augera jest podstawą odrębnej techniki–spektroskopii elektronów Augera AES (z ang. *Auger Electron Spectroscopy*), lecz nie była wykorzystywana w niniejszej pracy doktorskiej. Niemniej obie techniki, XPS i AES są w znacznym stopniu komplementarne.

Szczegółowo zasadę działania i sposób powstawania widm przedstawiono na przykładzie widma przeglądowego dla czystego srebra na **Rysunku 14**.¹⁵³ Po rozłożeniu zarejestrowanego obrazu promieniowania na poszczególne energie kinetyczne i wiązania, dzieli się go na 3 obszary: elektrony Augera, fotoelektrony i pasma walencyjne. Najmniejszą energią kinetyczną charakteryzują się elektrony Augera, która jest określona wzorem:

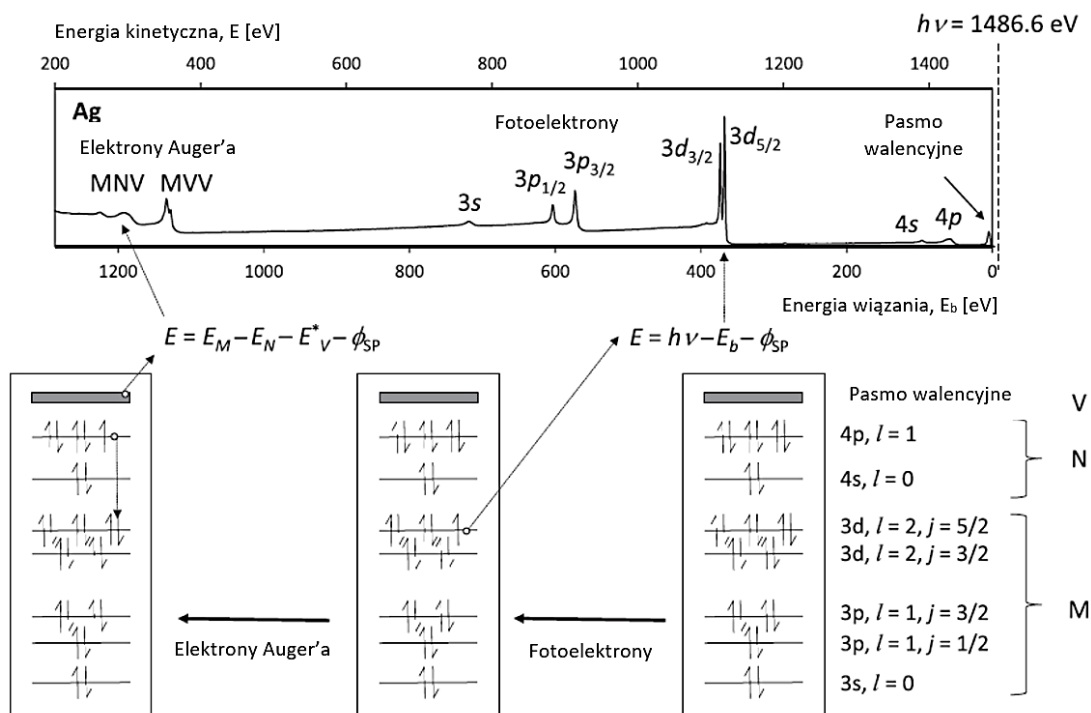
$$E_K = (E_M - E_N) - E_V - \phi_{SP} , \quad (4)$$

gdzie: E_K –energia kinetyczna elektronu Auger’a [eV], $(E_M - E_N)$ –energia uzyskana w wyniku likwidacji dziury powstałej po emisji elektronu z powłoki rdzeniowej [eV]; E_V - energia poziomu V (patrz **Rysunek 14**); M, N, V–symbole poziomów zaangażowanych w proces, ϕ_{SP} –praca wyjścia elektronu z materiału analizatora [eV]. W przypadku przejść o energiach mniejszych niż 2 keV, proces Augera jest bardziej prawdopodobny niż proces fluorescencji rentgenowskiej, a elektrony Augera mają podobną intensywność do fotoelektronów w widmie XPS.¹⁵³

Najważniejszą częścią widma jest obszar rejestracji fotoelektronów z wyraźnymi widocznymi pikami odpowiadającymi poszczególnym energiom wiązania elektronów w rdzeniu atomowym, charakterystycznymi dla poszczególnych pierwiastków. W konsekwencji podstawą spektroskopii XPS jest równanie opisujące bilans energetyczny dla fotoelektronów:¹⁵³

$$E_k = h\nu - E_b - \phi_{SP} , \quad (5)$$

gdzie: E_k –energia kinetyczna wyemitowanego fotoelektronu [eV], h –stała Plancka [eV·S], ν –częstotliwość fali [s⁻¹], $h\nu$ –energia fotonu padającego [eV], E_b –energia wiązania elektronu w rdzeniu atomowym mierzona względem próżni, ϕ_{SP} –praca wyjścia elektronu z materiału analizatora [eV].



Rysunek 14. Widmo XPS czystego srebra wraz z zaznaczonymi obszarami emisji elektronów Auger’a oraz fotoelektronów. Widmo przedstawiono w dwóch odwrotnych skalach, od góry w skali rosnącej energii kinetycznej E [eV] i od dołu w skali malejącej energii wiązania E_b [eV]. Najmniejszą energią kinetyczną charakteryzują się elektrony Auger’a. M , N , V – symbole poziomów zaangażowanych w proces. Najważniejszy obszar z punktu widzenia analizy XPS stanowią piki oznaczone zgodnie z główną liczbą kwantową $n = 1-4$, literą symbolizującą orbitalny moment pędu l (s , p , d , f) oraz dolnym indeksem wskazującym kwantowy moment pędu j . Wyjątek stanowi orbital s , który może przyjąć wartość j jedynie równą $1/2$, stąd dla ułatwienia pomija się ten zapis, oraz orbital $4d$, gdzie ze względu na niemożliwość rozdzielania widocznych pików również nie podaje się wartości kwantowego momentu pędu. Obszar pasma walencyjnego, poniżej $E_b = 10$ eV, ze względu na skomplikowaną interpretację nie jest wykorzystywany. Rysunek przygotowany na podstawie [153].

Energia kinetyczna fotoelektronu wybitego z powierzchni jest zależna od częstotliwości promieniowania X . Zjawisko fotoelektryczne zachodzi tylko dla odpowiednio dużych częstotliwości światła ν – większych od częstotliwości progowej. Niektóre z przesunięć chemicznych na widmach XPS są niewielkie i aby dokonać wiarygodnej analizy, oprócz typowych lamp rentgenowskich Mg i Al , jako źródło stosuje się również promieniowanie synchrotronowe. Poza rozdzielczością, gwarantuje ono większą intensywność obserwowanych sygnałów i możliwość dopasowania częstotliwości promieniowania X , a tym samym zwiększenia przekroju na efekt fotoelektryczny, stąd odrębna nazwa tej metody HR-XPS (z ang. *High Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy*). Niestety,

konieczność wykorzystania źródła synchrotronowego wpływa na ograniczoną dostępność tej metody.

Zgodnie ze wzorem (5) energia kinetyczna wybitego fotoelektronu jest także zależna od zajmowanej przez niego powłoki i otoczenia chemicznego, czyli stopnia utlenienia i rodzaju tworzonych wiązań chemicznych. Informacja ta zawiera się w wartości energii wiązania i implikuje możliwość analizy składu chemicznego powierzchni.

W bardziej dokładnym opisie procesu detekcji, energia kinetyczna fotoelektronu zależy od pracy wyjścia elektronu z materiału próbki i materiału, z którego wykonano analizator. Jednakże na skutek kontaktu elektrycznego, próbka i spektrometr mają wspólny poziom Fermiego, stąd ϕ_{SP} jest określoną stałą sprzętową.

Widmo energii kinetycznej kończy obszar pasma walencyjnego, znajdujący się poniżej $E_b = 10$ eV, który ze względu na skomplikowaną interpretację nie jest wykorzystywany przy analizie wyników. Przez cały przegląd rozciąga się także niejednorodne tło pochodzące od nieelastycznie rozproszonych fotoelektronów. Podczas analizy szczególnych widm XPS, ze względu na znaczący udział tła, każdorazowo odcina się je, by ukształtować możliwie neutralną linię bazową.

4.3 Odbiciowo-Absorpcyjna Spektroskopia w Podczerwieni

Tematyka ultracienkich monowarstw organicznych na metalach w spektroskopii podczerwieni sięga przełomu lat pięćdziesiątych i sześćdziesiątych XX wieku. Celem wówczas prezentowanych prac było opracowanie technik i oprzyrządowania, które umożliwią bezpośrednią obserwację widm w podczerwieni monowarstw monomolekularnych na polerowanych powierzchniach srebra,¹⁵⁴ a nieco później świeżo naporowanych podłożach metalicznych rodu, niklu¹⁵⁵ oraz aluminium.¹⁵⁶ Jednakże przełomową pracą okazała się seria publikacji Roberta Greenlera,^{157–160} w których określił on wpływ grubości zaadsorbowanej monowarstwy, kąta padania wiązki światła w zakresie podczerwieni, stałych optycznych monowarstwy oraz zastosowanego podłoża metalicznego na intensywność otrzymywanych pasm absorpcyjnych w odbiciu. Wyjaśnił między innymi, że współczynnik absorpcji dla promieniowania podczerwonego spolaryzowanego równolegle do

płaszczyzny padania ma charakterystyczny pik przy 88° , przy którym absorpcja jest około 5000 razy większa niż przy normalnym padaniu. Co więcej, udowodnił, że w przypadku cienkich monowarstw technika odbiciowa daje 25 krotnie większą absorpcję w porównaniu do transmisyjnej i nadał jej aktualną do dziś w literaturze naukowej nazwę spektroskopii odbiciowo-absorpcyjnej w podczerwieni (z ang. *Infrared Reflection Absorption Spectroscopy*, IR-RAS, IRAS lub RAIRS).¹⁶¹

Omawiany rodzaj spektroskopii opiera się na zastosowaniu promieniowania elektromagnetycznego na ogół z zakresu tzw. średniej podczerwieni tj. $\sim 4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ (0.5–0.05 eV). Promieniowanie to jest spolaryzowane liniowo w płaszczyźnie padania wiązki i skierowane pod kątem około 80° (do normalnej) na badaną powierzchnię próbki, którą stanowi cienka warstwa organiczna pokrywająca podłoże metalowe. W wyniku odbicia od próbki padające promieniowanie zostaje przez nią selektywnie absorbowane. Energia padającego promieniowania jest zbliżona do częstotliwości drgań cząsteczek, powodując zmiany ich energii oscylacyjnej i rotacyjnej. Ta druga jest jednak skutecznie hamowana przez oddziaływania międzymolekularne i nie ma większego wpływu na kształt otrzymanych widm absorpcyjnych. Co ważne, aby oddziaływanie promieniowania podczerwonego z cząsteczkami było możliwe, muszą zostać spełnione tzw. reguły wyboru, definiujące przejścia dozwolone dla tej spektroskopii. Pierwsza reguła mówi o tym, że aby nastąpiła absorpcja promieniowania podczerwonego, padające fotony muszą mieć energię odpowiadającą różnicy energii wibracyjnych poziomów energetycznych molekuly. Wówczas oscylacyjna liczba kwantowa może się zmienić o ± 1 , w przypadku pasm podstawowych lub o wielokrotność ($\pm 1 \pm 2 \pm 3 \dots$) tych pasm w przypadku nadtonów i drgań złożonych, co stanowi regułę drugą. Trzecia reguła wyboru mówi o tym, że warunkiem absorpcji promieniowania jest zmiana momentu dipolowego cząsteczki podczas drgania. Wynika to z powiązania intensywności absorpcji I z kwadratem wartości dipolowego momentu przejścia μ (z ang. *Transition Dipole Moment*, TDM)¹⁶² zgodnie z:

$$I \approx |\bar{\mu}_{nk}|^2, \quad (6)$$

który z kolei definiujemy jako:

$$\bar{\mu}_{nk} = \int \Psi_n^* \hat{\mu} \Psi_k dq = \int \Psi_n^* \frac{\partial \mu}{\partial q} \Psi_k dq, \quad (7)$$

gdzie $\bar{\mu}_{nk}$ – to dipolowy moment przejścia pomiędzy stanami n i k ; $\hat{\mu}$ – to operator elektrycznego momentu dipolowego cząsteczki; Ψ_n, Ψ_k – to funkcje falowe oznaczające poziomy oscylacyjne cząsteczki, a całkowanie odbywa się po całej przestrzeni. Przechodząc do notacji Diraca, przejście pomiędzy stanami 0 i 1 można zapisać:

$$\mu_{01} = \langle \Psi_0 | \hat{\mu} | \Psi_1 \rangle. \quad (8)$$

Wówczas operator μ można rozwinąć w szereg Taylora:

$$\mu(Q) \cong \mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right) \hat{Q} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial Q^2} \right) \hat{Q}^2 + \dots \quad (9)$$

przyjmując, że Q to współrzędna uogólniona. Dodatkowo zaniedbując wyrazy drugiego rzędu i wyższe oraz podstawiając Równanie (8) do Równania (9) otrzymujemy:

$$\mu_{01} = \mu_0 \langle \Psi_0 | \Psi_1 \rangle + \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right) \langle \Psi_0 | \hat{Q} | \Psi_1 \rangle. \quad (10)$$

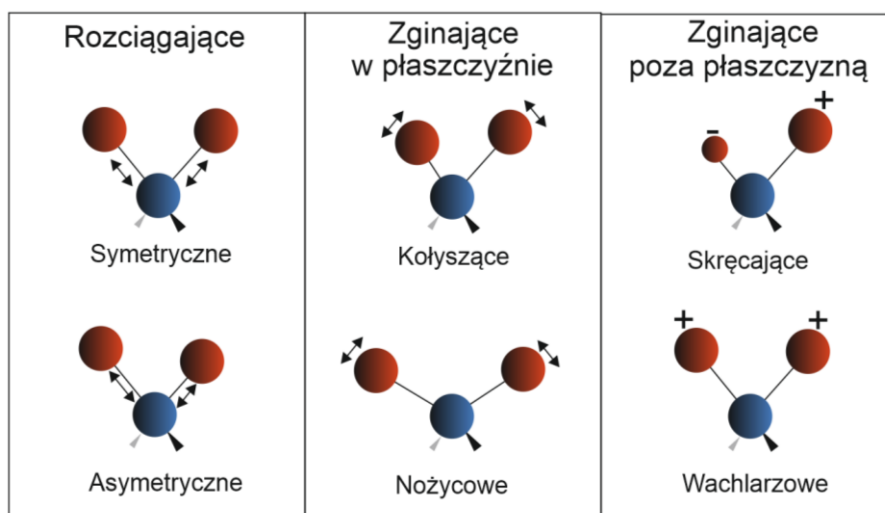
Ze względu na ortogonalność funkcji bazowych ($\langle \Psi_0 | \Psi_1 \rangle = 0$) pierwszy człon sumy znika, wobec czego prawa strona równania będzie różna od zera tylko wtedy, jeśli w trakcie drgania zmienia się moment dipolowy molekuly:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right) \neq 0. \quad (11)$$

Drgania dla których spełniony jest powyższy warunek nazywa się drganiami aktywnymi w podczerwieni. Detekcja absorpcji promieniowania IR prowadzi do powstania widma, będącego wykresem zależności absorpcji od liczby falowej (cm^{-1}) w postaci zbioru pasm absorpcyjnych. Widmo tła, w przypadku spektroskopii IRRAS uzyskuje się mierząc czyste podłoże metaliczne (lub pokryte warstwą referencją), tak aby maksymalnie ograniczyć absorpcje promieniowania IR nie związaną z przedmiotową warstwą organiczną. Intensywność poszczególnych pasm w widmie zależy od wielkości zmiany momentu dipolowego podczas drgania cząsteczek próbki oraz zewnętrznego pola elektrycznego. Obserwowane pasma są wynikiem wzbudzenia drgań normalnych, zależnych od symetrii molekuly i dzieli się je na rozciągające lub zginające. Te pierwsze wynikają z rozciągania wzdłuż osi wiązań i dzieli się je na symetryczne i asymetryczne oraz oznacza symbolem ν . Drgania zginające są deformacyjne i wynikają ze zmiany kątów pomiędzy wiązaniami, stąd wyróżnia się w zależności od rodzaju: kołyszące i nożycowe w płaszczyźnie lub skręcające i wachlarzowe poza płaszczyzną i oznacza się je symbolem δ (patrz

Rysunek 15). Otrzymane wyniki analizuje się za pomocą tablic korelacji spektralno-strukturalnych, co umożliwia identyfikację występujących w próbce grup funkcyjnych, a nawet analizę składu ilościowego.^{161,162}

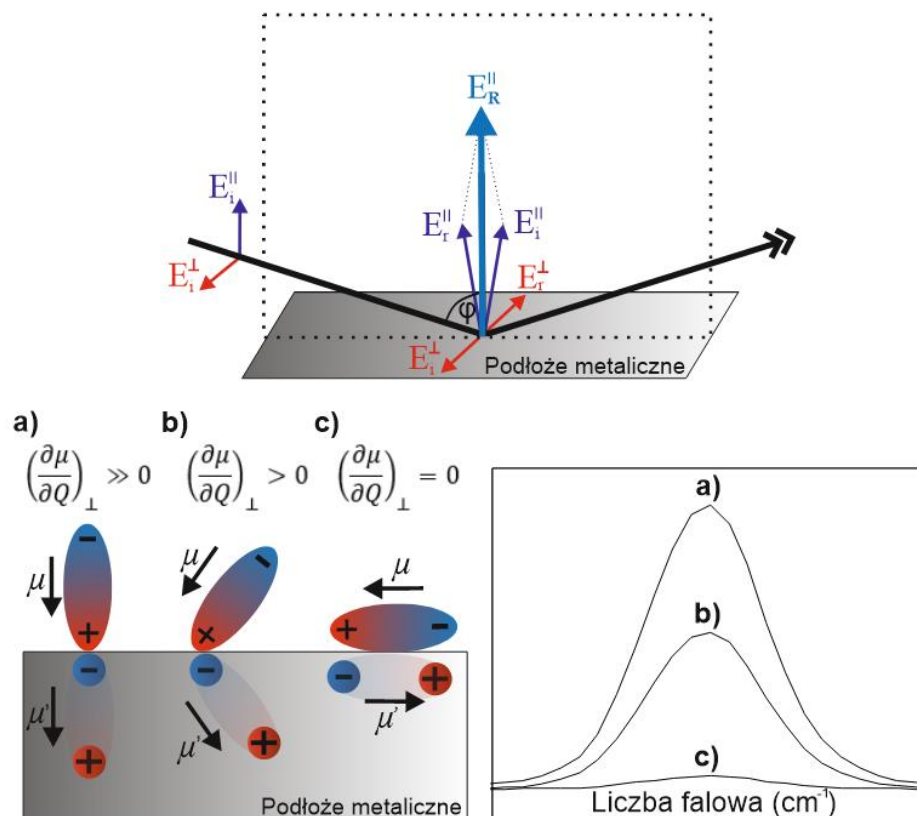
Największym ograniczeniem, a zarazem zaletą spektroskopii odbiciowo-absorpcyjnej jest występowanie zjawiska powierzchniowych reguł wyboru SSR (z ang. *Surface Selection Rules*). Interakcja zewnętrznego promieniowania podczerwonego z



Rysunek 15. Rodzaje drgań zależne od symetrii molekuly i schemat ich powstawania.

powierzchnią metaliczną pokrytą cienką monowarstwą molekuł jest zdominowana przez właściwości metalu, ze względu na silne oddziaływania z elektronami podłoża. Dzieje się tak, ponieważ pole elektryczne fali świetlnej, padając na powierzchnię metaliczną pod kątem φ doznaje zmiany fazy składowej prostopadłej (do płaszczyzny padania) wektora elektrycznego o 180° , podczas gdy składowa równoległa pozostaje bez zmian. W konsekwencji, w pobliżu powierzchni, zachodzi interferencja destruktywna i wypadkowa składowa prostopadła wektora elektrycznego jest wygaszana. Z kolei składowa równoległa tego wektora podwaja się, powodując wzmocnienie absorpcji promieniowania w kierunku prostopadłym do powierzchni podłoża, co szczegółowo pokazano na **Rysunku 16**. Zjawisko to można wytłumaczyć także w oparciu o moment dipolowy cząsteczek zaadsorbowanych do powierzchni metalicznej (patrz dolna część **Rysunku 16**). W przypadku wektora momentu dipolowego który jest równoległy do powierzchni przewodnika, jego wyindukowany obraz ma ten sam kierunek, ale przeciwny zwrot, co powoduje wzajemne wygaszenie (**Rysunek 16c**). Natomiast jeśli wektor jest prostopadły do powierzchni, utworzony obraz ma zgodny kierunek i zwrot, co w efekcie prowadzi do wzmocnienia

obserwowanego sygnału (**Rysunek 16a**). Na koniec warto wspomnieć, że warunkiem zajścia całego procesu jest także niewielka grubość monowarstwy d na metalu w porównaniu z długością fali λ ($d \ll \lambda$).¹⁶³



Rysunek 16. Zasada działania powierzchniowych reguł wyboru SSR. **Górny panel:** schemat przedstawiający padanie zewnętrznej fali elektromagnetycznej pod kątem ϕ (czarna strzałka) na powierzchnię metaliczną i w efekcie powstanie wypadkowego wektora pola elektrycznego $E_R^||$ (niebieska strzałka). Symbolami i oraz r oznaczono składowe wektora pola elektrycznego pochodzące z wiązki padającej (z ang. *incident*) oraz odbitej (z ang. *reflected*), a także składową prostopadłą $\perp$ (na czerwono) i równoległą $\parallel$ (na fioletowo) do płaszczyzny padania. W efekcie następuje wygaszenie wypadkowej składowej prostopadłej jednocześnie ze wzmocnieniem wypadkowej składowej równoległej. **Dolny panel:** trzy różne orientacje momentu dipolowego μ cząsteczki na powierzchni metalicznej oraz ich obrazy μ' indukowane pod powierzchnią przewodnika, które wzajemnie się wzmacniają (**a,b**) lub znoszą (**c**), pozwalając na obserwację danego pasma w widmie absorpcyjnym z różną intensywnością (odpowiednio **a–c**) na wykresie po prawej stronie).

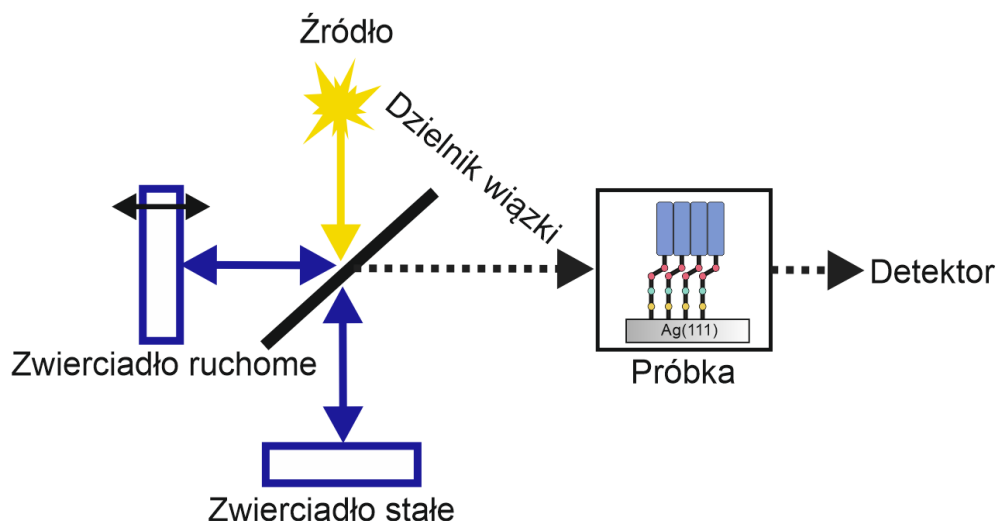
Podsumowując, w przypadku pomiaru dla cienkiej monowarstwy molekularnej osadzonej na powierzchni metalu, jedynie normalna do powierzchni podłoża składowa

wektora dipolowego momentu przejścia (TDM) danego drgania molekularnego daje wkład do rejestrowanej absorpcji promieniowania podczerwonego. To ograniczenie metody IRRAS stanowi jednak także jedną z jej zaletę, gdyż dzięki SSR można rejestrować w tej technice zmiany kąta nachylenia molekuł danego typu do powierzchni metalu. Zmiany te mogą wynikać na przykład ze zmiany konformacji wiązania chemicznego pomiędzy molekułą i metalicznym podłożem, co stanowi bardzo cenną informację pomagającą razem z innymi technikami analitycznymi stworzyć wiarygodny model struktury takiej monowarstwy.

W klasycznej spektroskopii IR wykorzystuje się spektrometry dyspersyjne, które analizują próbki krok po kroku, naświetlając je różnymi długościami fal, co bardzo znacząco wydłuża czas pomiaru. Z tego względu częściej stosowane są spektrometry fourierowskie (z ang. *Fourier Transform*, FT-IR), w których dane spektralne zbierane są ze wszystkich długości fal w jednym przebiegu, dzięki temu pojedynczy pomiar trwa zaledwie kilka sekund. Oprócz większej precyzji w skali częstości, charakteryzują się one także brakiem szczelin ograniczających zdolność rozdzielczą, w przeciwieństwie do konwencjonalnych instrumentów. Zasada działania spektrometru FT-IR opiera się na interferometrze Michelsona, którego budowę przedstawiono na **Rysunku 17**. Składa się on z dwóch zwierciadeł i dzielnika wiązki będącego półprzepuszczalnym lustrem. Co ważne jedno ze zwierciadeł interferometru jest nieruchome natomiast drugie porusza się oscylacyjnie w czasie pomiaru. Ciągłe źródło światła generując promieniowanie podczerwone w szerokim zakresie długości fal wytwarza wiązkę, która zostaje podzielona przez dzielnik na dwie wiązki kierowane na zwierciadła interferometru. W efekcie odbicia od zwierciadeł jedna z wiązek przechodzi stałą w czasie drogę optyczną, a druga zmienną. Po wyjściu z interferometru, w obszarze, gdzie jest umieszczona próbka wiązki interferują. W momencie, gdy różnica ich dróg optycznych wynosi zero zachodzi interferencja konstruktywna wiązek niezależnie od długości fali. Oscylacja położenia jednego z lusterek skutkuje zatem cyklicznym przejściem pomiędzy konstruktywną i destruktywną interferencją dla każdej z fal emitowanych przez źródło prowadząc w sumie dla wszystkich fal emitowanych ze źródła do powstania interferogramu z maksimum odpowiadającym położeniu, dla którego różnica dróg optycznych jest zerowa. Stała i znana częstość oscylacji położenia lustra pozwala poprzez transformatę Fouriera przekształcić ten interferogram z dziedziny czasu, w której jest oryginalnie mierzony przez detektor po przejściu wiązki przez próbkę, do dziedziny częstości:

$$F(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt, \quad (12)$$

gdzie oryginalna funkcja z dziedziny czasu $f(t)$ zostaje przeniesiona do dziedziny częstotliwości $F(\omega)$ tworząc finalne widmo FT-IR w którym intensywność danej składowej jest proporcjonalna do absorpcji promieniowania w obszarze próbki.



Rysunek 17. Schemat budowy interferometru Michelsona, będącego zasadniczą częścią spektrometru FTIR.

Precyzyjna kontrola oscylacyjnych zmian położenia lustra jest zapewniana w czasie rzeczywistym zazwyczaj poprzez wykorzystanie wewnętrznego lasera He-Ne do kalibracji układu. Niewielki poziom absorpcji światła po przejściu przez monowarstwę organiczną w naturalny sposób skutkuje bardzo niskim stosunkiem sygnału do szumu, który jest poprawiany z jednej strony poprzez kilkusetkrotne zebranie tego samego widma a z drugiej poprzez wykorzystanie czułych detektorów półprzewodnikowych chłodzonych ciekłym azotem.

4.4 Temperaturowo Programowana Spektrometria Mas Jonów Wtórnych

Spektrometria mas MS (z ang. *Mass Spectrometry*) to technika analityczna z ponad stuletnią historią, zapoczątkowana przez angielskiego fizyka Sir Josepha Johna

Thomsona, współcześnie jest jedną z wiodących metod spektroskopowych używanych do określania składu pierwiastkowego lub cząsteczkowego ciał stałych, cieczy i gazów.¹⁶⁴

¹⁶⁷ Podstawą działania spektrometru mas jest bombardowanie powierzchni energetycznymi pociskami, które indukują jonizację badanego ciała wraz z emisją atomów i cząstek. Następnie doprowadza się do rozdziału powstałych jonów w funkcji ich stosunku masy do ładunku i zliczenia, czego wynik przedstawia się na widmie masowym.

Wśród wielu metod jonizacji cząsteczek ze względu na użyteczność w określonych obszarach wyróżnia się m.in. termo- i elektrozpylanie, naświetlanie laserem, jonizację chemiczną, jonizację elektronami oraz bombardowanie szybkimi atomami lub jonami pierwotnymi, z których ta ostatnia jest podstawą spektrometrii mas jonów wtórnych SIMS (z ang. *Secondary Ion Mass Spectrometry*). Ze względu na nieosiągalną dla innych technik analitycznych czułość (rzędu ppm/ppb), znakomitą rozdzielczość głębokościową i obrazowania oraz możliwość zastosowania do analizy wszystkich pierwiastków (w tym wodoru) i ich izotopów, technika SIMS niejako zrewolucjonizowała rynek metod badawczych powierzchni. Proces bombardowania jonami pierwotnymi, wykorzystywany w technice SIMS, prowadzi do emisji cząstek neutralnych oraz bardzo niewielkiej ilości jonów wtórnych, dodatnich oraz ujemnych, które pochodzą z powierzchniowej warstwy próbki. Analiza cząstek neutralnych wymaga zastosowania dodatkowego układu post-jonizującego (wiązka elektronów lub fotonów) i jest określona techniką SNMS (*Secondary Neutral Mass Spectrometry*). Prostsza i bardziej efektywna jest analiza jonów wtórnych, która nie wymaga procesu post-jonizacji i to właśnie ona jest podstawą znacznie bardziej rozpowszechnionej w stosunku do SNMS techniki SIMS. Wielkości użytej dozy jonów pierwotnych definiuje tzw. dynamiczny lub statyczny reżim pracy układu SIMS. W modzie dynamicznym wykorzystuje się dobrze zogniskowaną wiązkę jonów o typowej energii kinetycznej rzędu kilkudziesięciu keV i dużej dozie całkowitej (typowo dozy $>> 10^{12}$ jonów na cm^2), co w efekcie prowadzi do rozległej destrukcji bombardowanej powierzchni i reorganizacji atomów, dzięki temu możliwe jest nie tylko profilowanie głębokościowe, ale także otrzymanie trójwymiarowych map zawartości poszczególnych pierwiastków z przestrzenną zdolnością rozdzielczą sięgającą 1 μm . Celem badania z wykorzystaniem statycznego modu SIMS jest analiza pierwotnego, niezmodyfikowanego składu powierzchni. Ta quasi nieniszcząca analiza powierzchni może być osiągalna poprzez zastosowanie bardzo niskiej dozy całkowitej jonów pierwotnych (typowo dozy $\sim 10^{10-12}$ jonów na cm^2), której odpowiednia wartość silnie jest zależny od typu badanego

materiału i musi być określona eksperymentalnie. W efekcie zastosowania niewielkiej dozy całkowitej, jony pierwotne uderzają (statystycznie) tylko w nienaświetlone wcześniej obszary próbki, to znaczy, że interakcja każdego jonu wiązki jest z niezaburzonym obszarem pierwotnej struktury próbki, tak aby nie prowadzić do efektów wtórnych, takich jak erozja wielu monowarstw i tworzenie się nowych wiązań chemicznych skutkujących powstawaniem nowej struktury i składu chemicznego na powierzchni próbki (różnica w wydajności rozpylania różnych pierwiastków prowadzi do zmiany stechiometrii próbki). Badania prowadzone od początku lat 90-tych pokazały^{168–170}, że statyczny SIMS może być skutecznie wykorzystany do detekcji samoorganizujących się monowarstw organicznych typu SAM poprzez analizę specyficznych dla nich jonów wtórnych, którymi są klastry Me_nM_m będące połączeniem atomów metalu podłoża (Me) i molekuł (M) tworzących monowarstwę (z typowymi wartościami n i m w zakresie 1–3). Jak pokazano ten typ klastrów metalo-organicznych jest emitowany jedynie w przypadku wytworzenia wiązania chemicznego pomiędzy molekułami a podłożem i dlatego jest „znakiem rozpoznawczym” formowania się monowarstwy SAM. Prace badawcze prowadzone w ostatnich latach w naszym zespole pokazały, że analiza monowarstw SAM poprzez technikę SIMS może także posłużyć jako unikalne narzędzie do analizy stabilności wiązań chemicznych na interfejsie molekula-metal.^{14,58,171} Ponadto, dodatkowym rozszerzeniem techniki SIMS w badaniach monowarstw SAM jest możliwość analizy stabilności termicznej tych nanostruktur organicznych za pomocą połączenia spektrometrii masowej jonów wtórnych z temperaturowo programowaną desorpcją TP-SIMS (z ang. *Temperature Programmed*). Tak unikalną kompozycję technik badawczych umożliwiającą analizę masową z jednoczesnym monitorowaniem procesu desorpcji z powierzchni w funkcji zmieniającej się temperatury znaleźć można jednak jedynie w kilku pracach dotyczących samoorganizujących się monowarstw organicznych.^{58,136,172,173} Ten typ analizy, pozwala wyznaczyć temperaturę desorpcji (T_D) monowarstwy SAM, a na jej podstawie wartość energii desorpcji (E_D) charakterystyczną dla danego typu monowarstwy SAM. W ten sposób technika ta pozwala porównać w sposób ilościowy stabilność termiczną monowarstw SAM, co jak wspomniano wcześniej jest jednym z najbardziej kluczowych dla zastosowań parametrem tych nanostruktur organicznych.

4.4.1 Zasada Działania Układu TOF

W wyniku bombardowania jonowego powierzchni próbki dochodzi do zderzeń wysokoenergetycznych jonów pierwotnych wiązki padającej z atomami tarczy, w których energia przekazywana w kolejnych zderzeniach pomiędzy atomami tarczy prowadzi do powstania tzw. kaskady zderzeń.^{165,166} W wyniku tego procesu zachodzi kilka różnych zjawisk, których efektem są między innymi takie procesy jak emisja fragmentów materiału tarczy, emisja fotonów i wtórnych elektronów oraz implantacja jonów wiązki pierwotnej. Wszystkie wymienione procesy są wykorzystywane w analizie i syntezie cienkich monowarstw na powierzchni materiałów. Jak się można domyśleć, szczególnie istotna dla analizy materiału tarczy jest emisja atomów i cząsteczek tworzących tarcze, które są w większości emitowane w postaci neutralnej z bardzo niewielkim odsetkiem cząstek zjonizowanych. Kluczowy dla analizy SIMS proces emisji cząstek zjonizowanych jest możliwy jedynie w przypadku gdy przed procesem emisji znajdowały się one w pobliżu powierzchni tarczy i uzyskały w wyniku kaskady zderzeń energię kinetyczną pozwalającą na pokonanie powierzchniowej energii wiązania.¹⁶⁶

Analiza masowa tych zjonizowanych cząstek w technice SIMS test wykonywana za pomocą układu czasu przelotu TOF (z ang. *Time of Flight*), którego budowę i zasadę działania przedstawiono schematycznie na **Rysunku 18**.

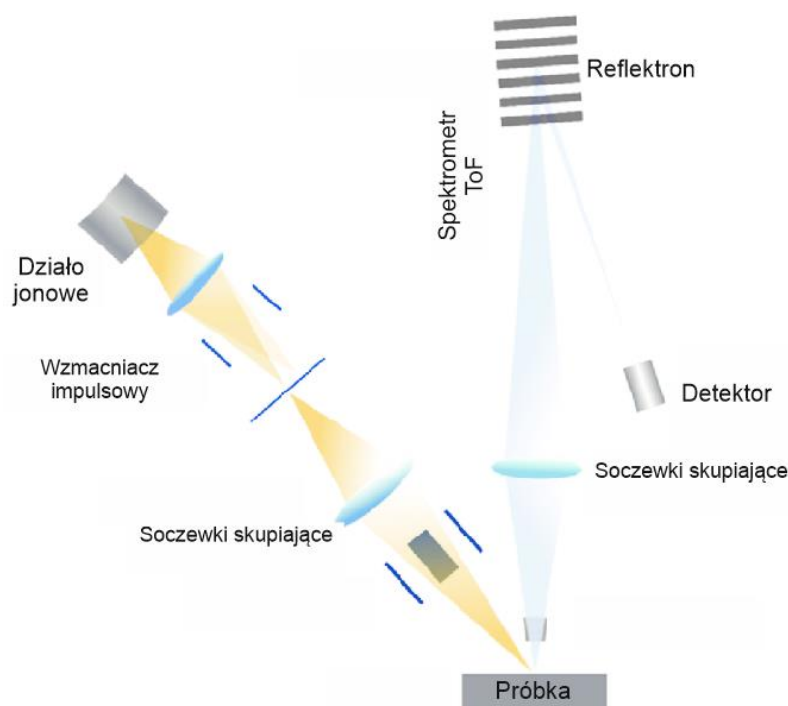
Analizatory czasu przelotu wykorzystują zależność czasu przelotu jonów od ich stosunku masy do ładunku. Zakładając, że wykonujemy pomiar w uproszczonym, jedno-segmentowym, liniowym spektrometrze czasu przelotu L-TOF (z ang. *Linear Time of Flight*), czas przelotu t jonu o masie m i całkowitym ładunku $q = ze$, przyspieszonego w polu elektrycznym o różnicy potencjałów U_s wynosi:¹⁶⁵

$$t^2 = \frac{m}{q} \cdot \frac{L^2}{2U_s} = \frac{m}{z} \cdot \frac{L^2}{2eU_s}, \quad (13)$$

gdzie: z – to liczba całkowita, e – ładunek elektronu, q – całkowity ładunek elektryczny, L – długość obszaru dryfu. Wówczas zmierzony czas przelotu jonu przez obszar dryfu może być wykorzystany do pomiaru masy. Rozdzielczość masową spektrometru R definiuje się jako wartość największej masy, przy której możliwe jest rozdzielenie jonów różniących się o jednostkę masową wedle wzoru:¹⁶⁵

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \left[\frac{(2\Delta t_I)^2}{t} + \frac{(2\Delta t_A)^2}{t} + \frac{(2\Delta t_D)^2}{t} \right]^{-\frac{3}{2}}, \quad (14)$$

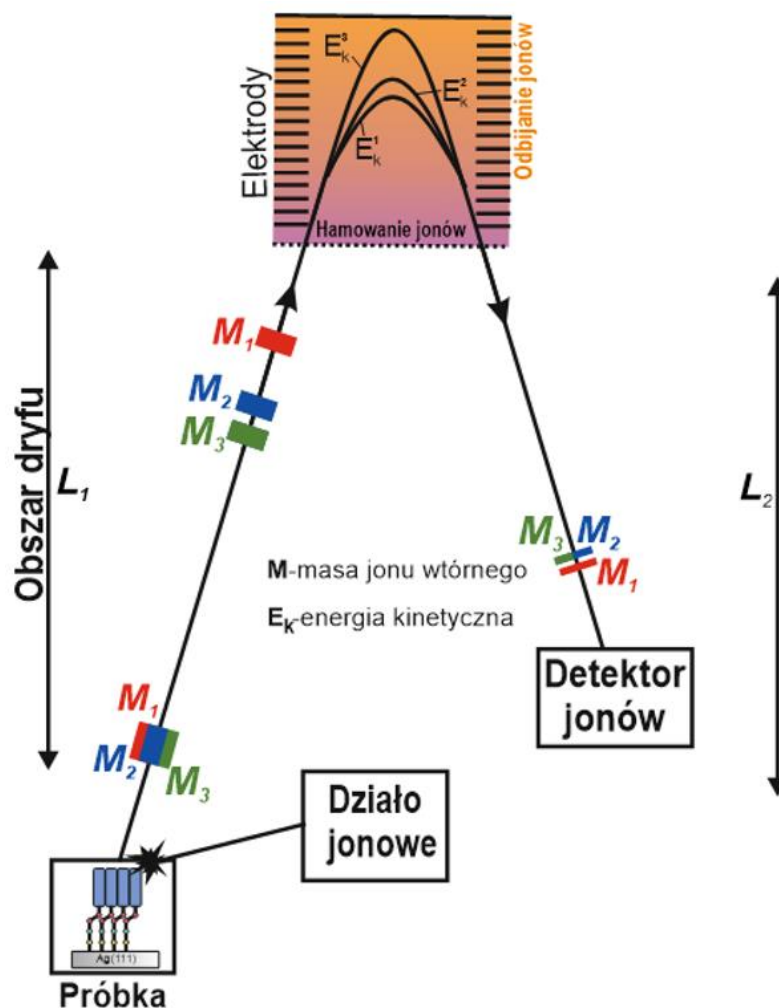
gdzie: Δm – to szerokość pików masowych; Δt – jest nieoznaczonością czasu spowodowaną: skończoną szerokością impulsu jonów pierwotnych (indeks I), aberracją ogniskowania w analizatorze (indeks A) oraz czasem narastania i czasem martwym w detektorze i jego elektronice (indeks D); t jest całkowitym czasem przelotu.



Rysunek 18. Schemat budowy ToF-SIMS. Działko jonowe wytwarza krótkotrwały impuls jonów pierwotnych (w zakresie ns poprzez impulsowe odchylenie toru wiązki) ogniskowany na powierzchni próbki, gdzie indukuje on kaskadę zderzeń prowadzącą do emisji jonów wtórnych. Powstałe jony wtórne wylatujące z powierzchni próbki z niewielkimi energiami początkowymi (w zakresie eV) są najpierw ekstrahowane z obszaru przy powierzchni próbki, a następnie przyspieszane w kierunku obszaru swobodnego dryfu poprzez dodatnio lub ujemnie spolaryzowane napięcie (na poziomie kilku keV), zależnie od tego czy analiza dotyczy dodatnich czy ujemnych jonów wtórnych. Po przejściu przez obszar dryfu, w którym czas przelotu zależy od ich stosunku m/z , jony trafiają do obszaru reflektaronu w którym korygowana jest różnica energii początkowej. Po przejściu przez kolejny obszar dryfu jony są rejestrowane i zliczane w detektorze.

Stosowanie analizatora liniowego wiąże się jednak z nieodłączonym problemem rozkładu początkowej energii kinetycznej jonów wtórnych emitowanych z powierzchni próbki, który nie jest uwzględniony w powyższym równaniu, co prowadzi do

dodatkowego poszerzenia pików masowych w rejestrowanym widmie.¹⁶⁵ Rozwiązanie tego problemu przyniosła zmiana konstrukcyjna analizatora, polegająca na dodaniu drugiego segmentu układu zakończonego reflektorem tworząc tzw. reflektromowy spektrometr czasu przelotu Re-TOF (z ang. *Reflector Time of Flight*).



Rysunek 19. Schematyczna zasada działania reflektromu w układzie TOF-SIMS. Trzema kolorami (czerwonym, niebieskim, zielonym) zaznaczono paczki jonów wtórnych o masach M , spełniających założenie $M_1 < M_2 = M_3$, i energiach kinetycznych E_k , spełniających założenie $E_k^1 < E_k^2 < E_k^3$. Po przelocie przez reflektrom zostają przyspieszone i ponownie trafiają do obszaru dryfu i detektora. Wówczas rozrzut ich energii kinetycznej jest węższy, co zaznaczono cieńszymi liniami. Na rysunku pokazano także, że jony o tej samej masie (M_2 i M_3) i różnej energii kinetycznej, po przelocie przez reflektrom trafiają w tym samym czasie do detektora, ponieważ droga przebyta w obszarze reflektromu przez jon wtórny o większej energii kinetycznej (M_3) jest

Kluczowym elementem takiego analizatora czasu przelotu jest zwierciadło jonowe (reflektrom), wykorzystywane do skorygowania rozkładu energii i tym samym

zwiększenia rozdzielczości masowej układu.^{164,170,174} Szczegółową zasadę działania reflektromu przedstawiono **Rysunku 19**. Jest on zbudowany z szeregu siatkowych elektrod o liniowo zmieniającym się potencjale. Taka konstrukcja pozwala najpierw wyhamować trafiające w obszar reflektromu jony wtórne, a następnie odwrócić trajektorię ich lotu i ponownie przyspieszyć do pierwotnej energii. Jony o wyższej energii kinetycznej (E_k) głębiej penetrują obszar reflektromu w porównaniu do jonów o niższej energii. Co ważne, zarówno szybsze jak i wolniejsze jony o tej samej wartości m/z opuszczają reflektrom w tym samym czasie i trafiają do detektora znajdującego się na końcu tej sekcji, co prowadzi do ograniczenia wpływu ich początkowej energii kinetycznej na czas przelotu przez cały układ a tym samym poprawia rozdzielczość masową spektrometru.

4.4.2 Modyfikacja Układu TOF-SIMS do Pomiarów Temperaturowych

Pomiary temperaturowe w układzie TOF-SIMS mające na celu pomiar temperatury desorpcji są możliwe poprzez zainstalowanie precyzyjnego układu kontroli temperatury próbki w zakresie od temperatury od temperatury pokojowej (RT) do zakresu, w którym przewidziany jest proces desorpcji, zwykle około 500–700 K. Precyzyjna kontrola temperatury próbki z możliwością programowanego zakresu temperatur oraz tempa tych zmian (w zakresie kilku K/min) w czasie pomiarów jest realizowana najczęściej poprzez możliwość jednoczesnego grzania i chłodzenia próbki. Grzanie próbki jest realizowane poprzez odpowiedni system grzejników rezystywnych, natomiast chłodzenie jest realizowane poprzez połączeniu próbki z dołączanym elementem o niskiej temperaturze (tzw. „zimny palec”), uzyskiwanej przez połączenie go ze zbiornikiem ciekłego azotu. W czasie pomiaru TP-SIMS temperatura zmieniana jest w sposób ciągły, a pomiary SIMS są wykonywane przy zadanych wartościach temperatur. Szybkość zmian temperatury jest na tyle wolna w stosunku do czasu akwizycji danych SIMS, że temperatura, przy której następuje pomiar widma masowego, jest dobrze określona. Kluczowym, dla prawidłowej realizacji tego pomiaru, jest to, aby w trakcie całego eksperymentu całkowita doza jonów na jednostkę powierzchni próbki nie przekroczyła wartości statycznej dla danego układu, to jest, aby nie doszło do uszkodzenia powierzchni w trakcie pomiaru. W przeciwnym wypadku dojdzie do połączenia desorpcji termicznej z procesem rozpylania, co uniemożliwi prawidłową ocenę temperatury desorpcji.

5. Podłoża, Wykorzystane Typy Molekuł oraz Parametry Eksperymentalne

5.1 Uzasadnienie Wyboru Podłoża Ag(111) do Analizy Monowarstw SAM

Ze względu na dobrą znajomość struktury elektronowej oraz dostępność, najczęściej wykorzystywanymi podłożami do badań nad samoorganizującymi się monowarstwami organicznymi SAM są niskoenergetyczne powierzchnie Au(111) i Ag(111). Podstawową zaletą stosowania złota jako podłoża do formowania monowarstw SAM jest mała reaktywność tego metalu, a w szczególności brak możliwości formowania stabilnych tlenków w warunkach laboratoryjnych, co zwiększa szanse na formowanie czystych chemicznie monowarstw organicznych. Z kolei srebro jest tańsze od złota i ma największą wśród metali przewodność właściwą. Cechuje się ono jednak znacznie większą reaktywnością chemiczną. W przypadku najlepiej poznanych alifatycznych monowarstw tiolowych pokazano,^{24,40,66,175,176} że rodzaj zastosowanego podłoża ma istotny wpływ na gęstość upakowania tych samych molekuł na powierzchni Au lub Ag. Pomimo niemal identycznej stałej sieciowej obu metali (różnica na poziomie 0.3%), oddziaływanie grupy tiolowej z tymi dwoma metalami jest istotnie różne w zakresie: (i) stabilności wiązań jakie powstają (Au-S, Ag-S) lub są modyfikowane w skutek wiązania molekuły do powierzchni (S-C i C-C);^{58,136} (ii) orientacji przestrzennej wiązania do powierzchni (kąt wiązania Au-S-C i Ag-S-C);^{177,178} (iii) wysokości bariery na proces dyfuzji molekuł na obu powierzchniach.¹⁷⁶ W efekcie tych różnic odległości pomiędzy najbliższymi molekułami w monowarstwach alkanotiole na powierzchni Au(111) (~4.99 Å) są większe niż dla powierzchni Ag(111) (~4.67–4.77 Å). Co bardziej istotne, na powierzchni Au(111) alkanotiole tworzą strukturę współmierną z podłożem, w przeciwieństwie do powierzchni Ag(111), gdzie niewspółmierność sieci z podłożem objawia się strukturą o większej gęstości upakowania.^{24,40,66,175,176,179} Mniejsza odległość pomiędzy molekułami w monowarstwach alkanotiole na Ag(111) widoczna jest także w znacznie mniejszym kącie nachylenia molekuł do podłoża (~12°) w porównaniu z Au(111) (~30°). W ten sposób, konformacja molekuł alkanotiole na powierzchni Ag(111) jest bliska najbardziej efektywnej, z punktu widzenia oddziaływań międzymolekularnych, tj. ułożeniu łańcuchów alkilowych w sieci

trygonalnej, o stałej sieciowej $\sim 4.4 \text{ \AA}$.^{24,180} Ta obserwacja pokazuje, że zmniejszenie bariery na dyfuzję powierzchniową w przypadku podłoża Ag(111) pozwala na osiągnięcie struktury molekuł w monowarstwie, które jest w większym stopniu podyktowana przez oddziaływania międzymolekularne, a nie minimalizowanie energii wiązania molekula-podłoże, tak jak ma to miejsce w przypadku podłoża Au(111). Należy podkreślić, że pomimo rosnącego zainteresowania monowarstwami aromatycznymi wytwarzanymi na powierzchni srebra, które wynika z dobrego przewodnictwa zarówno samych monowarstw, jak i podłoża, znaczenie mniej wiadomo na temat struktury tych układów. Deficyt ten wynika głównie z trudności w obrazowaniu STM takich nanostruktur, które wykazują dużą ruchliwość molekuł na powierzchni srebra. Analiza istniejących prac dotyczących aromatycznych tioli na powierzchni Ag(111) wskazuje, że podobnie jak w przypadku aromatycznych monowarstw na powierzchni Au(111), preferowane jest ułożenie pierścieni aromatycznych w strukturze typu *herringbone*.^{141,181,182} Podobna struktura ułożenia pierścieni na obu podłożach skutkuje mniejszą różnicą w kącie nachylenia molekuł do powierzchni, który podobnie jak dla związków alifatycznych, jest mniejszy w przypadku powierzchni srebra (Ag $\sim 16^\circ$, Au $\sim 22^\circ$).⁶⁶ Bardzo istotny wkład w zrozumienie struktury i stabilności monowarstw SAM na powierzchni srebra wniosły badania, jakie prowadzono dla hybrydowych alifatyczno-aromatycznych monowarstw w których grupa bifenyłowa jest połączona z wiążącą grupą tiolową poprzez krótki łańcuch alifatyczny $(\text{CH}_3-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$, $n = 1-6$).⁹ Tak jak wspomniano już w **Rozdziale 3**, badania tych monowarstw SAM pokazały, że struktura oraz szereg ich własności są wynikiem efektu parzystości parametru n oraz, co bardziej istotne w tym kontekście, że faza tego efektu zmienia się ze zmianą podłoża z Au(111) na Ag(111), co wynika ze zmiany orientacji wiązania molekuł do podłoża.^{65,183}

Zastosowane powierzchni srebra otwiera dodatkową, w stosunku do Au(111), możliwość wykorzystania grup wiążących bazujących na wiązaniu metalu z tlenem. Ta koncepcja jest szczególnie interesująca z uwagi na to, że proces utleniania monowarstw SAM bazujących na tiolach (poprzez wiązanie się tlenu do grupy tiolowej) jest jednym z podstawowych mechanizmów degradacji tych nanostruktur w warunkach normalnych. Zastosowanie grupy wiążącej, która opiera się na wykorzystaniu tlenu do wiązania z powierzchnią metalu powinno rozwiązać ten problem i zapewnić stabilność układu w tym zakresie. Jednocześnie układy SAM bazujące na wiązaniu Ag-O nie są dobrze poznane zwłaszcza w zakresie ich struktury mikroskopowej. Badania aromatycznych karboksyli

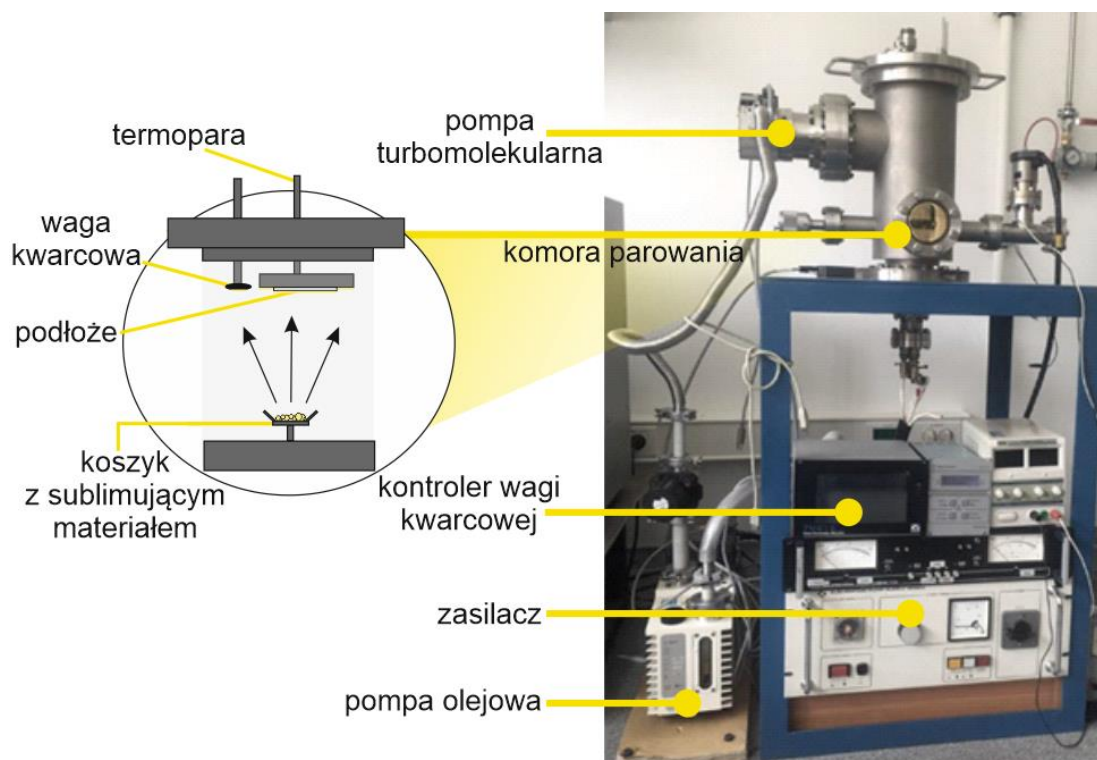
na srebrze były prowadzone już wcześniej,¹¹ ale zastosowano w nich podłoża zbudowane z dwuwarstw srebra osadzanych elektrochemicznie na podłożach Au(111), zamiast pełnych położy Ag(111). Może to mieć istotny wpływ na strukturę utworzonych monowarstw, biorąc pod uwagę, że wierzchnia monowarstwa metalu może podlegać istotnym modyfikacjom pod wpływem adsorpcji monowarstwy, czego przykładem jest chociażby tworzenie się typowych defektów podłoża (co zostało szczegółowo omówione np. w **Rozdziale 6.6**).

Warto podkreślić, że dotychczasowe próby zastosowania innych niż srebro podłoży dla karboksylowych SAM niestety nie były do końca udane i wciąż wymagają dopracowania. Przykładowo, podczas wykorzystania powierzchni Cu(111), stwierdzono tworzenie się słabych i niestabilnych wiązań molekula-podłoże za pomocą tylko jednego tlenu z grupy COO^- .⁴⁶ Z kolei na powierzchni Pd(111) cząsteczki kwasu tereftalowego (TPA) utworzyły jedynie monowarstwę „leżącą”.¹⁸⁴ Jednakże zdecydowanie bardziej eksperymentalna jest pokazana niedawno możliwość utworzenia niekowalencyjnego wiązania karboksylanu na powierzchniach Au(111) oraz HOPG.¹⁸⁵ W badaniach wykorzystano nieplanarne i bardzo rozbudowane aromatyczne kwasy karboksylowe ze względu na cel pracy: opracowanie nowej strategii projektowania dwuwymiarowych powierzchniowych szkieletów metaloorganicznych (SURFMOFs). Stwierdzono wówczas, że proces tworzenia monowarstwy i ostateczna struktura powierzchniowa zależą od kombinacji użytej molekuly i substratu. Na HOPG, oddziaływania cząsteczka-podłoże odgrywały znaczącą rolę w strukturze powierzchni, podczas gdy na złocie, oddziaływania międzycząsteczkowe typu π - π dominowały nad słabszym wiązaniem koordynacyjnym $\text{Au}^+ - \text{COO}^-$, dlatego utworzenie wertykalnej monowarstwy było niezwykle trudne do osiągnięcia. Finalnie pokazano możliwość tworzenia „stojących” monowarstw SAM na obydwu podłożach, jednakże badane molekuly osiągały ten stan za pomocą konfiguracji bipodalnej, tj. przy użyciu dwóch odnóg zakończonych grupami COOH .

5.2 Przygotowanie Podłoży Ag(111)

Podłoża do pomiarów przygotowywano w oparciu o proces fizycznego osadzania z fazy gazowej PVD (z ang. *Physical Vapour Deposition*) w skonstruowanej na Uniwersytecie Jagiellońskim naparowarce, której schemat przedstawiono na **Rysunku 20**. Proces parowania chromu (jako warstwy zwilżającej w przypadku wykorzystania podłoża krzemowego) oraz srebra (druć o średnicy 1 mm, czystości 99.99 %, Mennica Narodowa) prowadzony był z dwóch oddzielnych źródeł. Dla chromu parowanie prowadzono z koszyka wolframowego natomiast parowanie srebra następowało z koszyka z wolframowych pokrytego Al_2O_3 . Próżnia wstępna w układzie naparowania uzyskiwana była za pomocą układu pompy rotacyjnej natomiast próżnię właściwą ($\sim 10^{-7}$ mbar) wytwarzano wykorzystując pompę turbomolekularną. Szybkość parowania oraz grubość nanoszonej monowarstwy kontrolowano za pomocą wagi kwarcowej umieszczonej na wysokości zamontowanego podłoża w komorze parowania. Podłoże, na które naparowywano materiał było umieszczone na płycie grzejnej umożliwiającej zmianę temperatury podłoża podczas parowania w zakresie od temperatury pokojowej do około 350 °C.

Podłoża Ag(111) wykorzystywane do badań w ramach pomiarów XPS oraz IR-RAS przygotowywano w oparciu o polerowane wafle krzemowe (Si(100), ITME, Warszawa). W celu usunięcia wody zaadsorbowanej na powierzchni wafla krzemowego, układ wygrzewano w temperaturze ok. 170 °C przez 5 godzin. Proces parowania prowadzono w temperaturze pokojowej. W tym przypadku najpierw nanoszona była warstwa zwilżająca Cr o grubości około 3 nm z prędkością ~ 0.1 Å/s. W kolejnym kroku nanoszono 100 nm Ag z prędkością 1.5 Å/s. Z uwagi na to że powierzchnia (111) jest najniższej energetyczną powierzchnią srebra proces parowania termicznego tego metalu w postaci grubych monowarstw na podłożach Si oraz szkła prowadzi to wytwarzania powierzchni zdominowanej przez ścianę (111) eksponowaną przez ziarna, które mają przypadkową orientację azymutalną.³⁴



Rysunek 20. Uproszczony schemat naparowywarki wraz z opisem.

Podłoża Ag(111) wykorzystywane do badań w ramach STM oraz SIMS przygotowywano w oparciu o wysokiej jakości minerał krzemianowy–mikę (*Hi-grade V2, Ted Pella Inc., Redding, CA, USA*). Jest to materiał powszechnie stosowany w celu uzyskania epitaksjalnych monowarstw Ag(111).¹⁸⁶ Świeżo łupane arkusze miki wygrzewano w próżni w 260 °C przez 24 godziny w celu pozbycia się wody i zanieczyszczeń powierzchniowych. Następnie, w tej samej temperaturze parowano warstwę srebra (100 nm) z szybkością $\sim 0.7 \text{ Å/s}$. Po wyłączeniu grzania i ochłodzeniu próbki komorę naparowywarki wypełniano azotem, aby ograniczyć utlenianie powierzchni srebra przed uformowaniem monowarstwy SAM. Następnie, w czasie krótszym niż jedna minuta, podłoże umieszczano w roztworze danych molekuł.

5.3 Molekuły Wykorzystane w Badaniach

Proces samoorganizacji otwiera szybką ścieżkę otrzymywania uporządkowanych struktur na całej powierzchni. W przeciwieństwie do konkurencyjnych metod, np. kontrolowanej manipulacji pojedynczymi atomami lub molekułami, oferuje on możliwość formowania monowarstw jednocześnie na całym obszarze próbki, co znakomicie skraca czas trwania procesu i jest niezwykle atrakcyjne w kontekście potencjalnych aplikacji. Za sukcesem wzrostu monowarstw na drodze samoorganizacji stoją odpowiednio zaprojektowane molekuły organiczne, w szczególności ich sztywność, przewodność, długość oraz rodzaj grupy funkcyjnej i wiążącej. Wraz z rosnącą popularnością procesu samoorganizacji, intensywnie analizowano wpływ budowy cząsteczek na tworzone struktury, z których najlepiej przebadane zostały molekuły alifatyczne z tiolową grupą czołową i do dziś stanowią wyznacznik „sukcesu” eksperymentów w tej dziedzinie. Wraz z rozwojem elektroniki molekularnej interesujące stały się także aromatyczne molekuły, ze względu na ich wysokie przewodnictwo i sztywność grup fenyłowych. Pomimo rosnącego zainteresowania układami aromatycznymi, wciąż stosunkowo niewiele jest prac analizujących taką możliwość, w szczególności w porównaniu z ogromną liczbą dotyczących alkanotiolei. Wobec czego kluczowe w otrzymaniu struktury skrojonej na potrzeby konkretnych badań jest połączenie dotychczas zdobytej wiedzy o budowie molekuł i dostosowanie jej do rodzaju podłoża i docelowego zastosowania. Równie ważnym aspektem pod względem użyteczności tworzonych monowarstw, jest ekonomia ich produkcji. Stąd, najchętniej wybierane są te łatwo dostępne i o niskim koszcie syntezy i rozpuszczalników oraz krótkim czasie formowania.

Do eksperymentów w niniejszej pracy użyto:

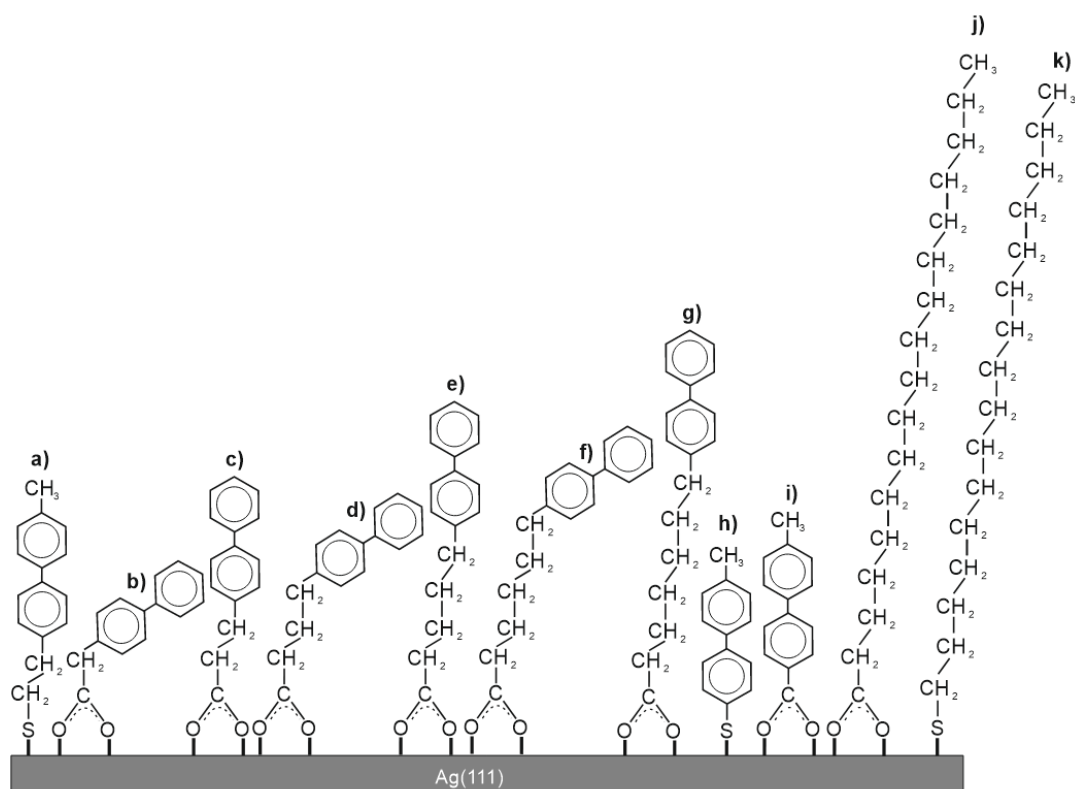
-hybrydowych molekuł alifatyczno-aromatycznych, zbudowanych z dwóch pierścieni fenyłowych, alifatycznego łącznika ($-\text{CH}_2-$) i kotwiczącej grupy karboksylowej ($-\text{COOH}$); tj. BP_nCOOH dla $n = 1-6$;

-hybrydowej molekuły alifatyczno-aromatycznej, będącej analogiem chemicznym BP_2COOH , również zbudowanej z dwóch pierścieni fenyłowych, z dwoma łącznikami alifatycznymi i tiolową grupą kotwiczącą ($-\text{SH}$); tj. BP_2SH ;

- molekuł czysto aromatycznych, zbudowanych z dwóch pierścieni fenylowych i kotwiczącej grupy karboksylowej (-COOH) i tiolowej (-SH); tj. BP0COOH i BP0S;
- czysto alifatycznych molekuł $C_{16}H_{33}COOH$ i $C_{16}H_{33}SH$ (jako przypadki graniczne uzupełniające analizę stabilności termicznej).

Molekuły z karboksylową grupą wiążącą są szczególnie interesujące ze względu na wysokie przewodnictwo związane z częścią aromatyczną, nieskomplikowaną syntezę i możliwość tworzenia wysoce uporządkowanych monowarstw organicznych o zredukowanej liczbie defektów, również dzięki elastycznemu łącznikowi alifatycznemu, podobnie jak to ma miejsce dla analogicznych monowarstw tioli⁹ i selenoli,⁷ analizowanych wcześniej. Podczas adsorpcji molekuł do podłoża metalicznego następuje redukcja wodoru występującego w grupach wiążących i utworzenie wiązania jonowego typu $-CO_2^-Ag^+$.^{34,38} Wybór kwasu karboksylowego, jako grupy kotwiczącej, wynika z umiarkowanej siły wiązania koordynacyjnego karboksylanu do Ag, które to sprawia, że w przeciwieństwie do tioli, to oddziaływania międzycząsteczkowe są czynnikami determinującymi strukturę tworzonej monowarstwy SAM.¹¹ Do zalet zalicza się także wspomnianą wcześniej stosunkowo prostą i taną syntezę molekuł z różnymi grupami funkcyjnymi.¹⁸⁷ Co więcej, powierzchnia srebra zapewnia niewielkie pofałdowanie hiperpowierzchni potencjału oddziaływania pomiędzy cząsteczką a podłożem, co z kolei pozwala na bardziej efektywną dyfuzję molekuł i pewną elastyczność w wyborze miejsca adsorpcji do srebra.⁹⁴ W przypadku stosowania tiolowej grupy wiążącej, powstanie silniejszego wiązania kowalencyjnego oraz prawdopodobnie większe pofałdowanie hiperpowierzchni oddziaływania tej grupy z powierzchnią srebra ogranicza dyfuzję molekuł i przez to wpływ oddziaływań między-molekularnych na strukturę powstającej monowarstwy SAM.

Struktura chemiczna oraz odpowiednie akronimy wszystkich molekuł jakie zostały wykorzystane w badaniach prowadzonych w tej pracy zostały zebrane w **Tabeli 2**. i schematycznie przedstawione na **Rysunku 21**.



Rysunek 21. Schemat adsorpcji molekuł wykorzystywanych w pracy: **(a)** BP2S/Ag; **(b)** BP1COO/Ag; **(c)** BP2COO/Ag; **(d)** BP3COO/Ag oraz **(e)** BP4COO/Ag; **(f)** BP5COO/Ag; **(g)** BP6COO/Ag; **(h)** BP0S/Ag; **(i)** BP0COO/Ag; **(j)** C₁₆H₃₃COO/Ag i **(k)** C₁₆H₃₃S/Ag.

Tabela 2. Zestawienie nazw związków chemicznych wraz ze wzorami sumarycznymi i skróconymi nazwami używanymi w dalszej części pracy

Nazwa	Wzór sumaryczny	Akronim*
2-(4'-metylo-bifenylo-4yl)-etanotiol	CH ₃ -(C ₆ H ₄) ₂ (CH ₂) ₂ -SH	BP2SH
Kwas 4-bifenylooctowy	H-(C ₆ H ₄) ₂ CH ₂ -COOH	BP1COOH
Kwas 3-(4-bifenylo)propionowy	H-(C ₆ H ₄) ₂ (CH ₂) ₂ -COOH	BP2COOH
Kwas 4-(bifenylo-4-yl)butanowy	H-(C ₆ H ₄) ₂ (CH ₂) ₃ -COOH	BP3COOH
Kwas 5-(bifenylo-4-yl)pentanowy	H-(C ₆ H ₄) ₂ (CH ₂) ₄ -COOH	BP4COOH
Kwas 6-(bifenylo-4-yl)heksanowy	H-(C ₆ H ₄) ₂ (CH ₂) ₅ -COOH	BP5COOH
Kwas 7-(bifenylo-4-yl)heptanowy	H-(C ₆ H ₄) ₂ (CH ₂) ₆ -COOH	BP6COOH
Bifenylo-4-tiol	H-(C ₆ H ₄) ₂ -SH	BP0SH
Kwas bifenylo-4-karboksylowy	H-(C ₆ H ₄) ₂ -COOH	BP0COOH
Heksadekane-1-karboksyl	C ₁₆ H ₃₃ COOH	C ₁₆ H ₃₃ COOH
Heksadekane-1-tiol	C ₁₆ H ₃₃ SH	C ₁₆ H ₃₃ SH

*—w przypadku opisywania monowarstwy zbudowanej z w/w molekuł, zamiast symbolu wodoru H, zapisywano „/Ag”, ponieważ ulega on redukcji podczas tworzenia wiązania z podłożem.

W pierwszej części niniejszej pracy doktorskiej zostały porównane dwa rodzaje molekuł zdolnych do tworzenia monowarstw SAM tj. BP2SH i BP2COOH. Molekuły te są swoimi analogami chemicznymi w obrębie łańcucha molekularnego, różniąc się jedynie grupą wiążącą oraz końcową grupą metylową, która jednak sprawia, że długość obu molekuł jest bardzo zbliżona. Dzięki temu różnice w oddziaływaniach międzymolekularnych w utworzonych z nich monowarstwach są praktycznie pomijalne i ewentualne różnice w poziomie uporządkowania monowarstwy czy koncentracji defektów, można przypisać jedynie zmianie grupy kotwiczącej z siarki na grupę karboksylową, realizując w ten sposób podstawowy cel tej pracy doktorskiej. Wybór monowarstw organicznych w postaci BP2S/Ag był podyktowany tym, że jest to układ analizowany wcześniej spektroskopowo i wykazujący przypuszczalnie dużą gęstość upakowania na powierzchni Ag(111), zbudowany ze stosunkowo krótkich, a więc lepiej przewodzących molekuł odpowiednich do wysokorozdzielczych badań STM.

Biorąc pod uwagę niezwykle satysfakcjonujące wyniki z pierwszej części pracy, opisane w późniejszych rozdziałach, oraz przeprowadzone dotychczas badania mikroskopowe i spektroskopowe dla serii homologicznych BP n S/Au(111) i BP n Se/Ag(111) (gdzie $n = 2-6$),^{6-8,58} w drugiej części pracy doktorskiej przeprowadzono systematyczną analizę dla serii monowarstw BP n COO/Ag(111), gdzie $n = 1-4$, aby ustalić, czy efekt parzystości (tj. liczba grup metylenowych w części alifatycznej łańcucha) występuje również w przypadku wykorzystania grupy karboksylowej, oraz w jakim stopniu może być wykorzystany do optymalizacji struktury i własności tego typu układów na srebrze.

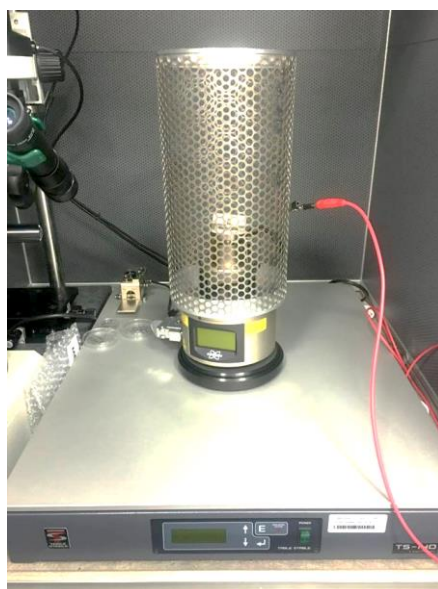
W celu ustalenia wpływu braku łącznika alifatycznego pomiędzy aromatyczną częścią molekuły, a karboksylową grupą wiążącą do podłoża Ag(111), na strukturę i stabilność termiczną układów SAM, w trzeciej części pracy doktorskiej wykorzystano dwa rodzaje czysto aromatycznych molekuł, będących swoimi analogami chemicznymi i różniącymi się jedynie grupą wiążącą–tiolową lub karboksylową.

W ostatniej części pracy, w ramach rozszerzenia analizy stabilności termicznej monowarstw z karboksylową grupą wiążącą, przeanalizowano dodatkowo dwie kolejne monowarstwy homologicznej serii BP n COO/Ag dla wartości parametru $n = 5$ i 6 , również jako rozszerzenie badania wpływu łącznika alifatycznego na właściwości monowarstw. Z tego samego powodu zbadano także stabilność czysto alifatycznych monowarstw C₁₆H₃₃COO/Ag(111) i C₁₆H₃₃S/Ag(111), jako przypadków granicznych tej analizy.

5.4 Parametry Układów Pomiarowych

5.4.1 Niskoprądowa Skaningowa Mikroskopia Tunelowa

System pomiarowy składał się z niskoprądowego Skaningowego Mikroskopu Tunelowego LC-STM *NanoScope® MultiMode 8* marki *Bruker* (Karlsruhe, Niemcy), pracującego w powietrzu (**Rysunek 22**). Dodatkowym wyposażeniem umożliwiającym pomiary była platforma z aktywnym systemem tłumienia marki *Stable Table* (TS-140-LP) zapewniająca izolację niskoczęstotliwościowych drgań mechanicznych budynku, komora akustyczna oraz klatka Faradaya zapewniająca izolację od zakłóceń elektrycznych, montowana bezpośrednio na głowicy mikroskopu.



Rysunek 22. System pomiarowy LC-STM wykorzystywany w pracy.

Wszystkie pomiary były wykonywane w powietrzu, w temperaturze pokojowej, po uprzednim kilkugodzinnym stabilizowaniu systemu celem uniknięcia zjawiska dryfu termicznego. Jako igły używano ciętego mechanicznie drutu Pt/Ir (8:2, *Goodfellow*) o średnicy 0.25 mm. Akwizycja danych odbywała się w modzie stałego prądu w zakresie od 2–50 pA oraz przy dodatnim napięciu igła-próbka wynoszącym od 200–800 mV, zapewniającym przepływ elektronów z sondy skanującej na próbkę.

5.4.2 Rentgenowska Spektroskopia Fotoelektronów

Pomiary w ramach rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów XPS wykonano w systemie próżniowym firmy *PREVAC* (Rogów, Polska) (próżnia na poziomie 5×10^{-9} mbar) wyposażonym w analizator hemisferyczny *VG Scienta R3000* (Hastings, Wielka Brytania). Poszczególne widma wykonano za pomocą źródła promieniowania X z aluminiową anodą wykorzystując linię Al K α o energii równej 1486.6 eV. System XPS był wyposażony w monochromator *MX-650 VG Scienta*. Akwizycję widm prowadzono w normalnej geometrii emisyjnej z rozdzielczością energetyczną analizatora wynoszącą około 0.15 eV. Nieelastyczne tło odjęto metodą Shirley'a,¹⁸⁸ a piki fotoemisyjne dopasowano za pomocą funkcji Voigt'a, która jest liniową kombinacją rozkładu Gaussa i rozkładu Lorentza. Skala energii wiązania (z ang. *binding energy*) została skalibrowana w oparciu o pik Ag 3d_{5/2} przyjmując energię wiązania BE = 368.2 eV.¹⁸⁹

5.4.3 Reflekcyjno-Absorpcyjna Spektroskopia w Podczerwieni

Badania metodą odbiciowo-absorpcyjnej spektroskopii w podczerwieni IRRAS przeprowadzono za pomocą osuszanego suchym powietrzem spektrometru FTIR *Thermo Fisher Scientific* (model *Nicolet 6700*, Waltham, MA, USA) wyposażonym w detektor MCT chłodzony ciekłym azotem. Wszystkie widma wykonano przy użyciu światła *p*-spolaryzowanego, padającego pod stałym kątem 80° w stosunku do normalnej do powierzchni. Widma mierzono z rozdzielczością 2 cm⁻¹ i podano w jednostkach absorbancji *A* wynoszących:

$$A = \frac{-\log R}{R_0}, \quad (15)$$

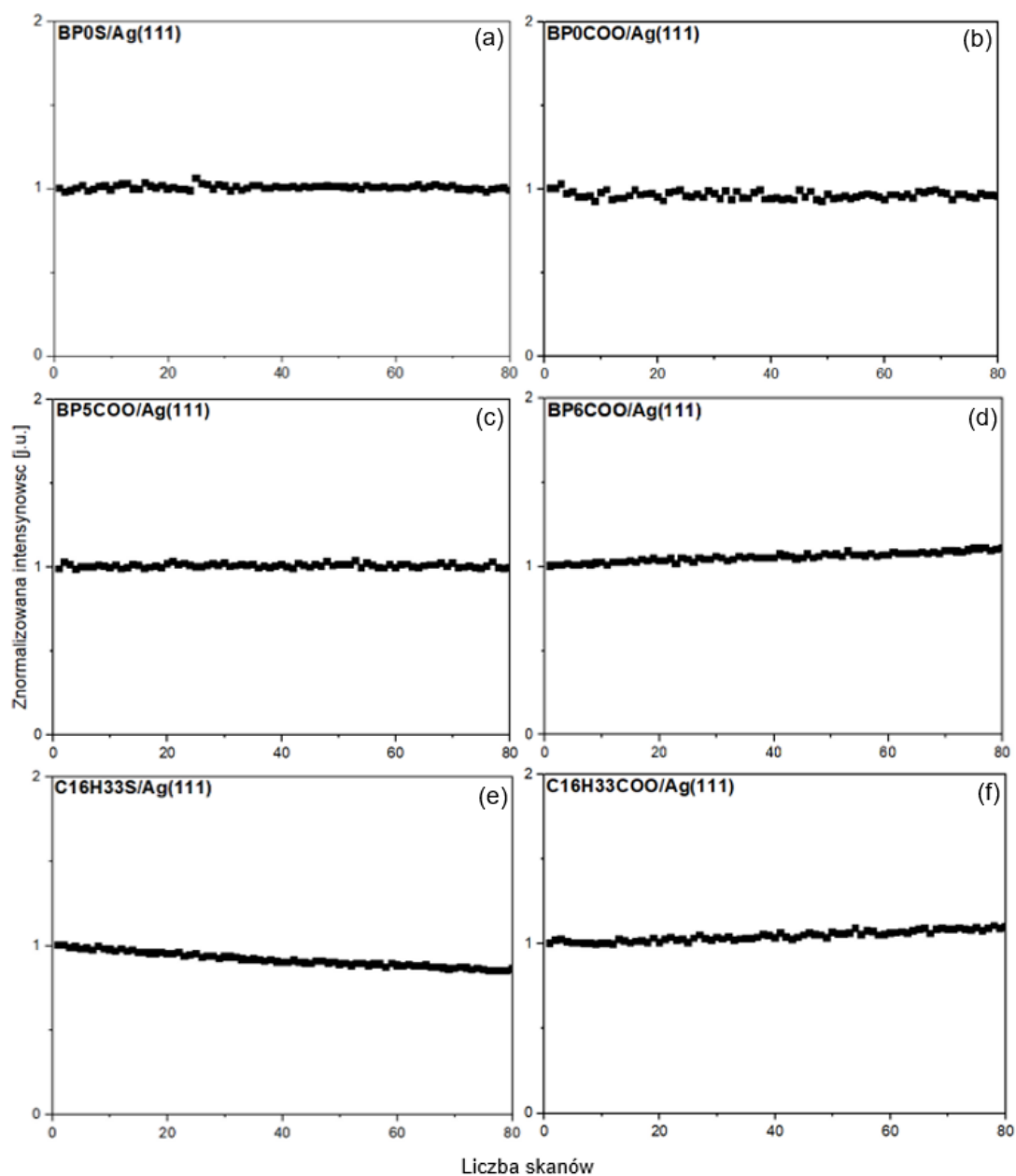
gdzie *R*—oznacza współczynnik odbicia podłoża z analizowaną monowarstwą, a *R*₀—oznacza współczynnik odbicia próbki referencyjnej. Jako referencję w przeprowadzonych badaniach zamiast czystych podłoży Ag(111), które mają własności hydrofilowe i mogą łatwo adsorbować zanieczyszczenia organiczne, zastosowano hydrofobowe podłoża Ag(111) pokryte monowarstwą SAM predeuterowanego heksadekanotolu, która nie absorbuje w zakresie analizowanych pasm IR. W celu wzmocnienia sygnału od cienkich

monowarstw, każdorazowo sumowano 1000 widm. Do pomiaru różnicy dróg optycznych w urządzeniu wykorzystywany był laser He-Ne.

5.4.4 Temperaturowo Programowana Spektrometria Mas Jonów Wtórnych

Eksperymenty TP-SIMS przeprowadzono przy użyciu systemu SIMS firmy *ION-TOF GmbH* (system *TOF SIMS V*, Münster, Niemcy). Ciśnienie w spektrometrze podczas pomiarów wynosiło około 5×10^{-10} mbar. Podczas akwizycji danych pierwotną wiązkę jonów 30 keV Bi⁺ skanowano na obszarze 500 μm × 500 μm (256 × 256 punktów danych). Jony wtórne ekstrahowano do reflektrometru masowego TOF przed dotarciem do wielokanałowego detektora płytkowego (MCP). Podczas pomiarów stabilności termicznej temperatura próbek wzrastała liniowo z szybkością $\beta = 3.75$ K / min, w zakresie od temperatury pokojowej do 700 K. Pomiary SIMS wykonywano jednocześnie z podgrzewaniem próbki, z jednogminutowym opóźnieniem między skanami. Przed analizą intensywności emisji odpowiednich jonów w funkcji temperatury, sygnały te były normalizowane do emisji rejestrowanej w temperaturze pokojowej.

Aby potwierdzić pracę układu TP-SIMS w trybie statycznym dla wszystkich typów analizowanych układów SAM tj. układów czysto aromatycznych, układów hybrydowych oraz układów czysto alifatycznych przeprowadzono dodatkowe pomiary referencyjne SIMS w temperaturze pokojowej o czasie trwania równym czasowi właściwych pomiarów TP-SIMS (**Rysunek 23**). Obserwowana w każdym przypadku wysoka stabilność sygnału SIMS w funkcji liczby skanów potwierdza, że analiza TP-SIMS była prowadzona w trybie statycznym SIMS (S-SIMS), a obserwowane zmiany sygnałów TP-SIMS wynikały jedynie z procesu termicznej desorpcji układu i nie były wywołane przez uszkodzenia monowarstwy SAM wiązką jonową.



Rysunek 23. Wykresy przedstawiające pomiary referencyjne przeprowadzone w temperaturze pokojowej dla monowarstw **(a)** BP0S/Ag(111); **(b)** BP0COO/Ag(111); **(c)** BP5COO/Ag(111); **(d)** BP6COO/Ag(111); **(e)** C₁₆H₃₃S/Ag(111) oraz **(f)** C₁₆H₃₃COO/Ag(111).

6. Analiza Porównawcza Tiolowej oraz Karboksylowej Grupy Wiążącej dla Monowarstw SAM na Powierzchni Ag(111)

6.1 Wstęp

Samoorganizujące się monowarstwy organiczne na bazie hybrydowych układów alifatyczno-aromatycznych są szczególnie interesujące ze względu na wysokie przewodnictwo, niski koszt wytworzenia i nieskomplikowaną syntezę.³⁴ Biorąc pod uwagę ich potencjalne zastosowanie w elektronice molekularnej,^{34,38} szczegółowo przedstawione w **Rozdziale 3.3**, najbardziej atrakcyjne wydają się być układy o wysokim poziomie dwuwymiarowego (2D) uporządkowania, co bezpośrednio przekłada się na niską koncentrację defektów struktury. Dlatego, oprócz stabilności, jest to kluczowy parametr brany pod uwagę podczas analizy i porównywania otrzymanych struktur wśród aromatycznych monowarstw SAM.

Celem pierwszego zadania badawczego było zademonstrowanie możliwości formowania uporządkowanych struktur z karboksylową grupą wiążącą na powierzchni Ag(111), a także porównanie tych struktur z ich analogami chemicznymi formowanymi przez powszechnie znane tiole, pod kątem analizy spektroskopowej (XPS, IRRAS), mikroskopowej (STM), termicznej (TP-SIMS), a także procesu ich otrzymywania. Dzięki takiemu porównaniu, możliwe było określenie, która z grup wiążących, -COOH czy -SH zapewnia lepszej jakości monowarstwę SAM na powierzchni srebra. Należy podkreślić, że zgodnie z naszą najlepszą wiedzą badania, w których porównano strukturę mikroskopową obu typów monowarstw aromatycznych dla analogicznych chemicznie molekuł nie były prowadzone wcześniej. Dodatkowo, obie klasy monowarstw opartych na hybrydowych molekułach alifatyczno-aromatycznych nie były wcześniej analizowane mikroskopowo na podłożu Ag(111). Stąd, wyniki tych badań (bez analizy termicznej) były na tyle nowatorskie, że zostały opublikowane jako komunikat w czasopiśmie *Chemical Communications*¹ i stanowią **pierwszą część** niniejszej rozprawy doktorskiej.

6.2 Przygotowanie Monowarstw BP2S/Ag oraz BP2COO/Ag

Przygotowanie monowarstwy alkanotiolu BP2SH na podłożu Ag(111) przeprowadzono poprzez jego inkubację w $\sim 0.1\text{--}1$ mM roztworze tych molekuł w etanolu (bezwodny, 99% czda.). Proces inkubacji był prowadzony przez 24 h w temperaturze pokojowej lub w temperaturze 60°C . Następnie próbki były spłukiwane czystym rozpuszczalnikiem w celu usunięcia molekuł fizysorbowanych na powierzchni chemisorbowanej monowarstw SAM i suszone w strumieniu azotu.

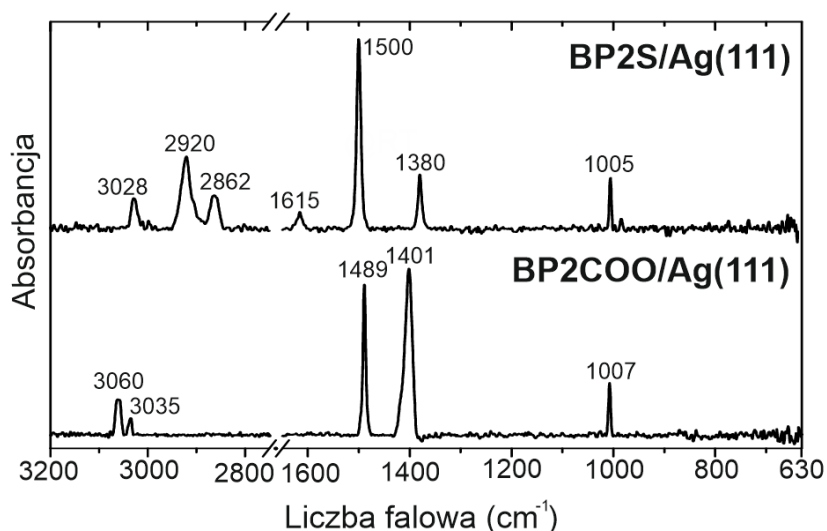
Przygotowanie monowarstwy karboksylowej BP2COO/Ag odbyło się w sposób analogiczny jak dla BP2S/Ag. Jednakże jako rozpuszczalnika użyto w tym przypadku mieszaniny roztworów n-heksadekanu (czystość $>99.9\%$, Acros) i tetrahydrofuranu (czystość $>99.9\%$, Sigma-Aldrich) w stosunku 1:1, ze względu na wydajne rozpuszczanie karboksyli. Inkubacja trwała zaledwie 5 min, a gotową monowarstwę opłukiwano czystą mieszaniną rozpuszczalników i suszono w strumieniu azotu.

6.3 Analiza Spektroskopowa IRRAS

Monowarstwy BP2S/Ag oraz BP2COO/Ag, w pierwszej kolejności poddano charakterystyce spektroskopowej za pomocą refleksyjno-absorpcyjnej spektroskopii w podczerwieni IRRAS. Wyniki zaprezentowano w postaci dwóch widm na **Rysunku 24**, odpowiednio dla BP2S/Ag oraz BP2COO/Ag, na których zaznaczone zostały charakterystyczne pasma absorpcyjne. Szczegółową analizę obserwowanych widm przeprowadzono w oparciu o prace zawierające tablice korelacji spektralno-strukturalnych^{5,65,190,191} i przedstawiono ją w kolejnych akapitach.

Przegląd otrzymanych wyników dla monowarstwy BP2S/Ag wskazuje na siedem istotnych pasm absorpcyjnych. W kolejności od najmniejszej liczby falowej, charakterystyczne pasma rozpoczynają się przy $\sim 1005\text{ cm}^{-1}$ i są przypisane drganiom zginającym C-H w pierścieniach aromatycznych molekuły. Z kolei pasmo rejestrowane dla $\sim 1380\text{ cm}^{-1}$ jest związane z symetrycznymi drganiami deformacyjnym C-CH₃, charakterystycznymi dla terminalnej grupy metylowej -CH₃. Najbardziej intensywnym pasmem w

widmie IRRAS dla BP2S/Ag jest pasmo drgań rozciągających C-C dla aromatycznej części molekuly odpowiadające $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$. Kolejne pasmo także związane z aromatyczną częścią molekuly jest obserwowane dla $\sim 1615\text{ cm}^{-1}$ i można je powiązać z symetrycznymi drgań rozciągającym C=C. Z kolei pasmo rejestrowane przy $\sim 2920\text{ cm}^{-1}$ jest wynikiem drgań rozciągających asymetrycznych grup CH_2 oraz symetrycznych grup CH_3 z rezonansem Fermiego, który wpływa na zmianę charakterystycznych częstotliwości oraz intensywności w przypadku drgań o podobnej energii i tej samej symetrii.^{65,190} Stąd drgania przy 2862 cm^{-1} to również drgania rozciągające symetryczne grupy CH_3 z rezonansem Fermiego. Od strony wysokich liczb falowych widmo wieńcza charakterystyczne drgania rozciągające C-H w pierścieniach aromatycznych przy $\sim 3028\text{ cm}^{-1}$. W ten sposób wszystkie zarejestrowane pasma absorpcyjne potwierdzają uformowanie monowarstwy zbudowanej z molekuł BP2S i są podobne do wcześniejszych analiz tego typu aromatyczno-alifatycznych monowarstw SAM.⁵⁷



Rysunek 24. Widma IRRAS monowarstw SAM odpowiednio dla BP2S/Ag i BP2COO/Ag.

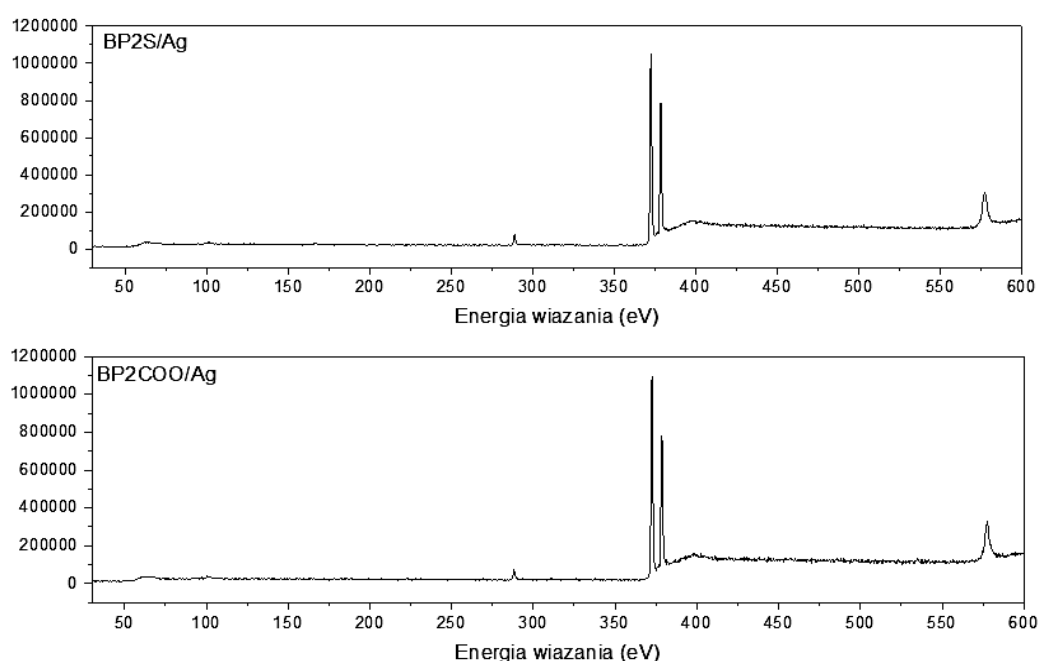
Widma otrzymane dla monowarstwy BP2COO/Ag ujawniły przede wszystkim dominujące, symetryczne pasmo $\sim 1401\text{ cm}^{-1}$ związane z symetrycznymi drganiami rozciągającymi grupy karboksylowej. Obecność tych drgań, wskazuje na symetryczne, podwójne wiązanie grupy karboksylowej do srebra,^{190,192} tzn. za pomocą obydwu tlenów, przy jednoczesnej redukcji wodoru. Kolejno widoczne są 4 pasma drgań związanych z aromatyczną częścią molekuly: $\sim 3060\text{ cm}^{-1}$, $\sim 3035\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1489\text{ cm}^{-1}$ i $\sim 1007\text{ cm}^{-1}$. Pierwsze

dwa z nich występują w charakterystycznym regionie $3080 - 3010\text{ cm}^{-1}$ odpowiadającym drganiom rozciągającym wiązań C-H w pierścieniach aromatycznych. Intensywne pasmo przy $\sim 1489\text{ cm}^{-1}$ przypisane jest symetrycznym drganiom C-C części aromatycznej molekuly. Ostatnie, średnio intensywne pasmo przy $\sim 1007\text{ cm}^{-1}$ odpowiada zginającym drganiom typu C-H będących w płaszczyźnie bifenylu cząsteczki.

Porównując widma IRRAS otrzymane dla BP2COO/Ag z wynikami dla analogicznej monowarstwy tiolowej BP2S/Ag, widać kilka istotnych różnic. Pierwszą z nich jest brak pasma absorpcji przy $\sim 2862\text{ cm}^{-1}$ oraz $\sim 1380\text{ cm}^{-1}$ w przypadku monowarstwy BP2COO/Ag, który jest prostą konsekwencją braku terminalnej grupy metylowej występującej dla układu BP2S/Ag. Grupa ta została pominięta w syntezie w celu zachowania podobnej długości porównywanych molekuł. Kolejną różnicą jest brak pasma drgań przy $\sim 1615\text{ cm}^{-1}$ i wystąpienie dodatkowego pasma przy $\sim 3060\text{ cm}^{-1}$ w przypadku monowarstwy BP2COO/Ag, co prawdopodobnie związane jest z nieco różną dla obu typów monowarstw orientacją bifenylowej części molekuly w stosunku do metalicznego podłoża i związaną z tym zmianą intensywności odpowiednich pasm absorpcyjnych (zgodnie z powierzchniowymi regułami wyboru (SSR)). Łącząc obie obserwacje można również dojść do wniosku, że brak widocznego pasma przy $\sim 2920\text{ cm}^{-1}$ wynika nie tylko z braku grupy $-\text{CH}_3$, ale także z odmiennej orientacji grup CH_2 , co sumarycznie mogło obniżyć intensywność sygnału poniżej limitu detekcji. Co więcej, w obydwu widmach zaobserwowano brak pasma przy $\sim 807\text{ cm}^{-1}$, potwierdzając tym samym „stojącą” orientację aromatycznych części molekuł. Pasma to jest przypisane deformacyjnym drganiom C-H z TDM prostopadłym do płaszczyzny pierścienia aromatycznego, stąd jego widoczność wskazywałaby na monowarstwę „leżącą”, zgodnie z SSR.

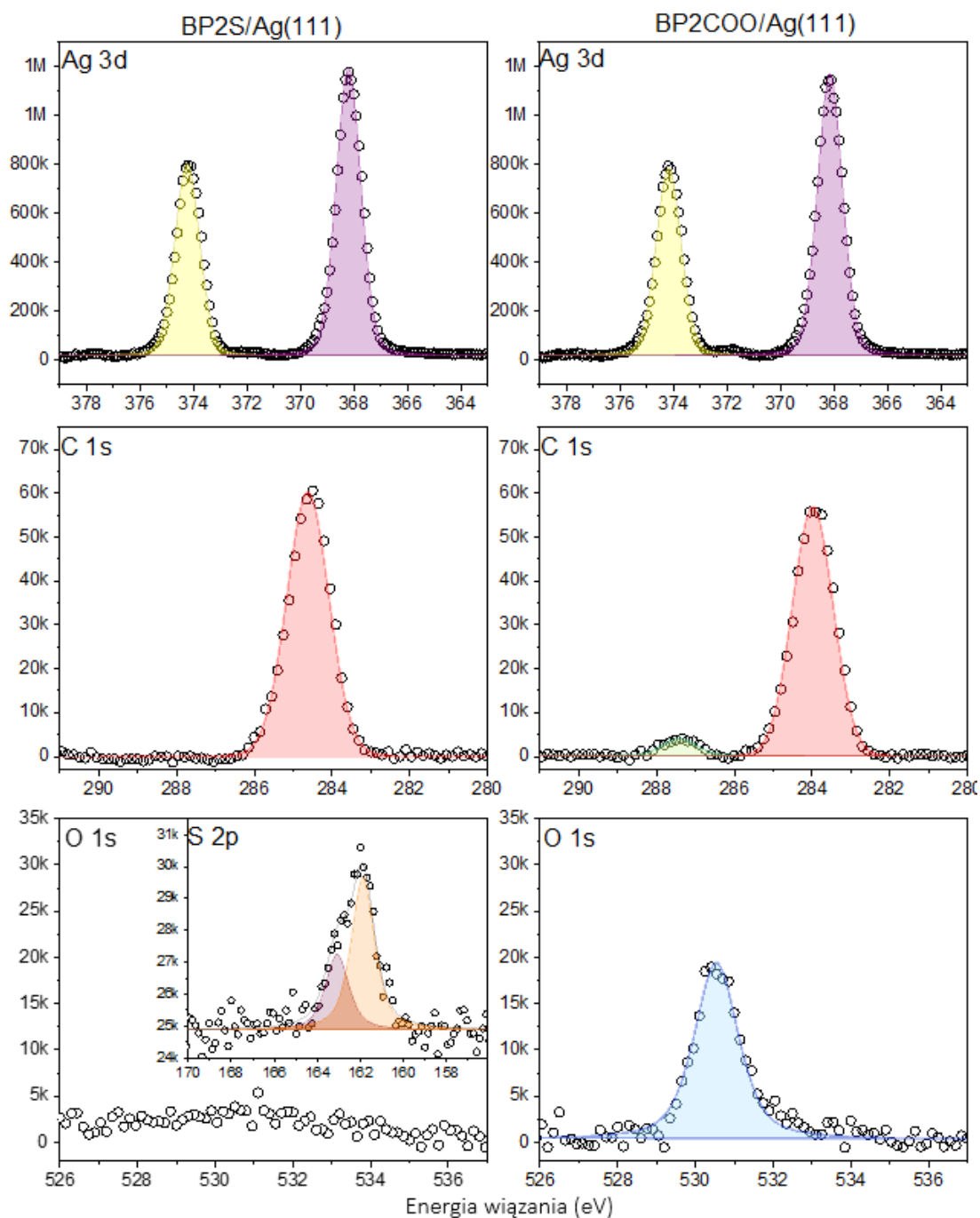
6.4 Analiza Spektroskopowa XPS

Następnie zostały wykonane pomiary za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS). Przeglądowe widma XPS dla obu próbek (**Rysunek 25**), wykonane w zakresie energii od 25–650 eV, wyglądają bardzo podobnie i ujawniają jedynie sygnały charakterystyczne dla czystego podłoża Ag (Ag 3d_{5/2}, Ag 3d_{3/2} oraz Ag 3p_{3/2}) oraz węgla (C 1s). Szczegółowe widma XPS dla BP2S/Ag oraz BP2COO/Ag w zakresie sygnałów Ag 3d, C 1s, O 1s, a także S 2p (wyłącznie dla monowarstwy tiolowej) zaprezentowano na **Rysunku 26**, po uprzednim odcięciu nieelastycznego tła dopasowanego metodą Shirley'a.¹⁸⁸



Rysunek 25. Oryginalny przegląd XPS dla całego zakresu energetycznego odpowiednio dla BP2S/Ag(111) i BP2COO/Ag(111).

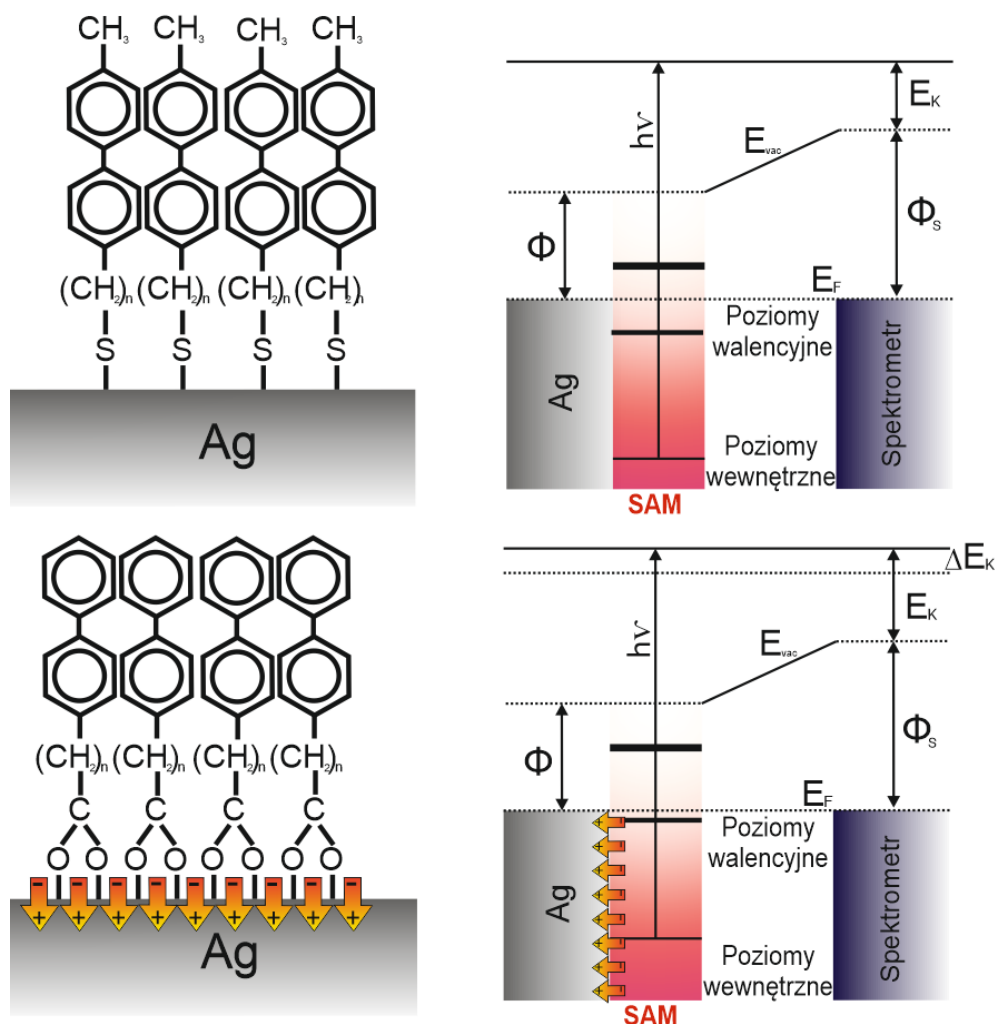
Jak wspomniano w części eksperymentalnej, dla obu rodzajów monowarstw skala energii wiązania analizowanych widm została skalibrowana poprzez pik Ag 3d_{5/2}, którego położenie przyjęto przy energii wiązania 368.2 eV. Dla obu monowarstw, zarówno rozszczenie energetyczne ($\Delta E = 6.0$ eV) jak i stosunek pola powierzchni (Ag 3d_{5/2} : Ag 3d_{3/2} = 3:2) składowych sygnału Ag 3d pokrywa się z danymi literaturowymi ($\Delta E = 6.01$ eV, Ag 3d_{5/2} : Ag 3d_{3/2} = 3:2).¹⁹³



Rysunek 26. Oryginalne widma XPS monowarstw SAM odpowiednio dla BP2S/Ag(111) (lewa kolumna) i BP2COO/Ag(111) (prawa kolumna). Składowe dopasowane do widm oznaczono kolorami. Wszystkie widma zaprezentowano po odcięciu nieelastycznego tła metodą Shirley'a.

Dla monowarstwy BP2S/Ag widmo C 1s wykazało pojedynczy, pik z maksimum w okolicy ~ 284.5 eV, co odpowiada głównie aromatycznej części molekuly i jest zgodne ze wcześniejszymi pomiarami XPS^{64,65} oraz HR-XPS⁸⁰ wykonanymi dla tych monowarstw na powierzchni Ag(111). W przypadku BP2S/Ag nie obserwowano sygnału w zakresie O 1s, jednocześnie rejestrując sygnał S 2p składający się z dubletu S 2p_{3/2,1/2} (~ 163.0 eV; ~ 161.8 eV; $\Delta E = 1.2$ eV, S 2p_{3/2}:S 2p_{1/2} = 2:1) charakterystycznego dla wiązania siarki ze srebrem.^{66,194} Charakter obu sygnałów świadczy o uformowaniu czystej, nieutlenionej monowarstwy.

Dla monowarstwy BP2COO/Ag sygnał C 1s ma dwie, wyraźnie oddzielone komponenty. Dominujący pik przy energii ~ 284.0 eV związany jest z aromatyczną częścią monowarstwy. Towarzyszy mu znacznie mniejszy pik przy większej energii wiązania wynoszącej około 287.3 eV, który jest charakterystyczny dla węgla z grupy COO⁻, powstającej w trakcie wiązania molekuly do powierzchni Ag poprzez oba atomy tlenu po wcześniejszym usunięciu wodoru.^{46,187,195} W tym miejscu należy podkreślić, że brak powstania takiego wiązania z podłożem skutkowałoby przesunięciem pozycji tego pik do energii wiązania charakterystycznej dla emisji z kompletnej grupy COOH, który jest obserwowany przy energii ~ 288.5 eV.¹⁹⁵ Obecność dodatkowej składowej w sygnale C 1s nie jest jednak jedyną różnicą pomiędzy porównywanymi typami monowarstw. Kolejną bardzo istotną różnicą jest położenie głównej składowej C 1s, która w przypadku BP2COO/Ag (284.0 eV) jest znacznie przesunięta w kierunku niższej energii wiązania w stosunku do BP2S/Ag (284.5 eV), o około 0.5 eV. Z uwagi na identyczną dla obu typów monowarstw strukturę chemiczną aromatycznej części molekuly, przesunięcie to nie jest typowym efektem otoczenia chemicznego obserwowanym dla sygnałów C 1s rejestrowanych z różnych grup chemicznych.¹⁹⁶ Przesunięcie to jest najprawdopodobniej wynikiem efektu działania pola elektrostatycznego,¹⁹⁷ którego głównym źródłem w analizowanym przypadku jest powierzchniowa monowarstwa dipolowa powstająca w trakcie wiązania się molekuł BP2COOH do powierzchni Ag i utworzenia dwóch spolaryzowanych wiązań O–Ag o charakterze jonowym.^{135,198} Kierunek dipola powierzchniowego wynikającego z utworzenia tego wiązania oraz towarzyszące mu przesunięcie energii wiązania zostały schematycznie zaznaczone na **Rysunku 27**.



Rysunek 27. Efekt działania pola elektrostatycznego w monowarstwach SAM. Kierunek dipola powierzchniowego wynikającego z utworzenia wiązania Ag-O oraz towarzyszące mu przesunięcie energii wiązania zostały schematycznie zaznaczone w dolnej części obrazka na przykładzie monowarstwy z karboksylową grupą wiążącą.

Podobny efekt był obserwowany także dla monowarstw SAM na bazie karbenów, które badała autorka tej pracy doktorskiej, gdzie zarówno kierunek tego przesunięcia jak i orientacja powierzchniowej monowarstwy dipolowej są przeciwne do obserwowanego dla BP2COO/Ag, z uwagi na przeciwny kierunek polaryzacji wiązania C–Au odpowiadającego za wiązanie karbenów do powierzchni Au(111).¹⁷² Jak należało się spodziewać, w przeciwieństwie do BP2S/Ag, formowaniu monowarstwy BP2COO/Ag towarzyszy także pojawienie się wyraźnego sygnału w zakresie O 1s przy energii wiązania ~530.6 eV. Zarówno energia wiązania dla tego sygnału, jak i fakt, że ma on postać pojedynczego, symetrycznego piku jednoznacznie wskazuje nie tylko na utworzenie przez molekuly

BP2COOH symetrycznego wiązania obu atomów tlenu do powierzchni Ag(111), ale również potwierdza bardzo czyste uformowanie monowarstwy na podłożu Ag(111), które nie było w istotnym stopniu utlenione przed rozpoczęciem tego procesu.

Spektroskopowe wyniki otrzymane dla monowarstwy BP2COO/Ag warto odnieść do opublikowanych wcześniej badań czysto aromatycznych monowarstw SAM na bazie karboksyli, które zostały wytworzone na podłożu Au(111) pokrytym dwuwarstwą srebra za pomocą procesu elektroosadzania (UPD-Ag/Au, ang. *Underpotential Deposition*).¹¹ Autorzy tej pracy nie zamieścili zakresu widma pochodzącego od podłoża, dlatego analizie porównawczej poddano jedynie zakres C 1s oraz O 1s. Pierwszy z nich, dla monowarstw z pojedynczą grupą karboksylową oraz jednym, dwoma lub trzema pierścieniami aromatycznymi, wskazuje na wyniki bardzo podobne do tych, jakie uzyskano w tej pracy. W szczególności obserwowane jest podobne przesunięcie sygnału C 1s od części aromatycznej do pozycji ~284.0 eV. Z kolei zestawienie sygnałów pochodzących od tlenu wykazało symetryczny pik O 1s przy energii wiązania wynoszącej ~530.4–530.6 eV jedynie dla monowarstw na bazie bifenyłu, podczas gdy dla monowarstw na bazie fenyłu i terfenyłu sygnał O 1s nie był symetryczny i zawierał dodatkowe składowe wynikające najprawdopodobniej z zanieczyszczeń podłoża Ag.¹¹ Należy podkreślić, że w niniejszej pracy rutynowo uzyskiwano symetryczny sygnał O 1s, czego potwierdzeniem są wyniki prezentowane zarówno w kolejnym rozdziale tej pracy jak i w kilku kolejnych pracach, w których wykorzystywano monowarstwy BPnCOO/Ag^{12,13,199} oraz monowarstwy na bazie naftalenu¹³⁶ na tym samym podłożu. Można zatem przypuszczać, że podłoża srebrne o grubości rzędu 100 nm wykonane techniką PVD wykazują się znaczenie lepszą czystością od dwuwarstwowych podłoży Ag wytwarzanych techniką UPD na podłożu Au(111), jakie stosowano we wszystkich innych badaniach strukturalnych aromatycznych monowarstw SAM z karboksylową grupą wiążącą.^{11,32,46,47,94}

6.5 Analiza Grubości Monowarstw

Otrzymane wyniki spektroskopowe IRRAS i XPS wyraźnie wskazują, że proces formowania zarówno BP2S/Ag jak i BP2COO/Ag, prowadzi do powstawania dobrze zdefiniowanych i czystych chemicznie monowarstw organicznych. Kolejnym krokiem porównania obu nanostruktur jest określenie ich grubości wykorzystując technikę XPS. Należy

podkreślić, że grubość monowarstw SAM często określana jest także poprzez pomiary elipsometryczne.^{200–202} Pomiary te jednak cechują się mniejszą dokładnością, z uwagi na prowadzenie analizy w warunkach atmosferycznych przy wykorzystaniu „czystego” podłoża metalu, jako odniesienia do pomiaru podłoża z naniesioną monowarstwą SAM, co jest problematyczne z uwagi na łatwą absorpcję przypadkowych zanieczyszczeń na tej powierzchni. W przypadku stosowania techniki XPS pomiary te są nie tylko prowadzone w warunkach próżniowych, ale, co bardziej istotne, analizowana pod względem grubości próbka podlega jednocześnie szczegółowej analizie czystości w wyniku standardowej analizy XPS charakterystycznych sygnałów, co pozwala uniknąć analizy nieudanych i nieprawidłowo przygotowanych próbek. Jedną z kilku możliwych metod wykorzystania XPS do analizy grubości nowych monowarstw SAM jest wykorzystanie stosunku intensywności sygnału podłoża metalicznego (w tym wypadku Ag) do sygnału pochodzącego od węgla, przyjmując znaną grubość wzorcowej monowarstwy SAM, która jest mierzona w tym samym eksperymencie i której grubość została już wyznaczona wcześniej.

W oparciu o prawo Lamberta-Beera²⁰³ intensywność sygnału fotoemisji z podłoża Ag I_{Ag3d} po przejściu przez monowarstwę SAM o grubości d , można zapisać jako:

$$I_{Ag3d} = \frac{A}{s} \exp\left(-\frac{D}{\lambda_{Ag3d}}\right), \quad (16)$$

gdzie: A —stała eksperymentalna; D —grubość monowarstwy; s —powierzchnia na molekułę (odwrotność koncentracji molekuł na jednostkę powierzchni) oraz λ_{Ag3d} —średnia droga swobodna fotoelektronów emitowanych z poziomu Ag 3d w monowarstwie SAM. Na podstawie tego równania można także wyprowadzić (poprzez całkowanie) analogiczne równanie opisujące intensywność fotoemisji sygnału węgla emitowanego z monowarstwy SAM w funkcji jej grubości D w postaci:

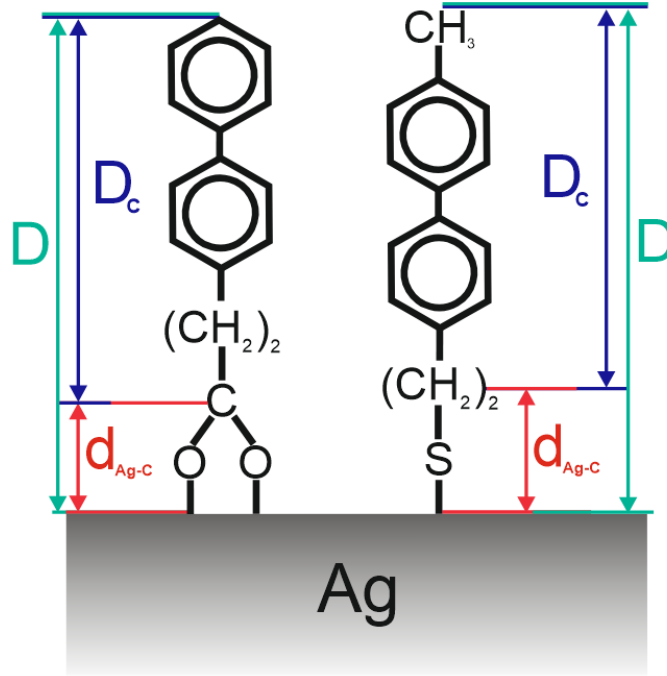
$$I_{C1s} = \frac{B}{s} \left[1 - \exp\left(-\frac{D-d_{Ag-C}}{\lambda_{C1s}}\right) \right], \quad (17)$$

gdzie: B —stała eksperymentalna; s —powierzchnia na molekułę; $D - d$ —grubość monowarstwy węgla; d —dystans pomiędzy pierwszym atomem węgla, a podłożem Ag; λ_{C1s} —średnia droga swobodna fotoelektronów emitowanych z poziomu C 1s w monowarstwie SAM.

W oparciu o stosunek intensywności sygnałów I_{C1s} do I_{Ag3d} , otrzymujemy następujący wzór:

$$\frac{I_{C1s}}{I_{Ag3d}} \exp\left(-\frac{D}{\lambda_{Ag3d}}\right) = K \left(1 - \exp\left(-\frac{D-d_{Ag-C}}{\lambda_{C1s}}\right)\right), \quad (18)$$

gdzie stała $K=B/A$, a wartości długość d przyjęto jak na **Rysunku 28**.



Rysunek 28. Graficzne objaśnienie dystansów: D – grubość monowarstwy, $D_c = D - d$ grubość monowarstwy węgla; d_{Ag-C} – dystans pierwszego atomu węgla od powierzchni Ag dla BP2COO/Ag ($d_{Ag-C} \sim 0.27$ nm – na podstawie długości wiązań) oraz dla BP2S/Ag ($d_{Ag-C} \sim 0.43$ nm na podstawie obliczeń DFT).²⁰⁵

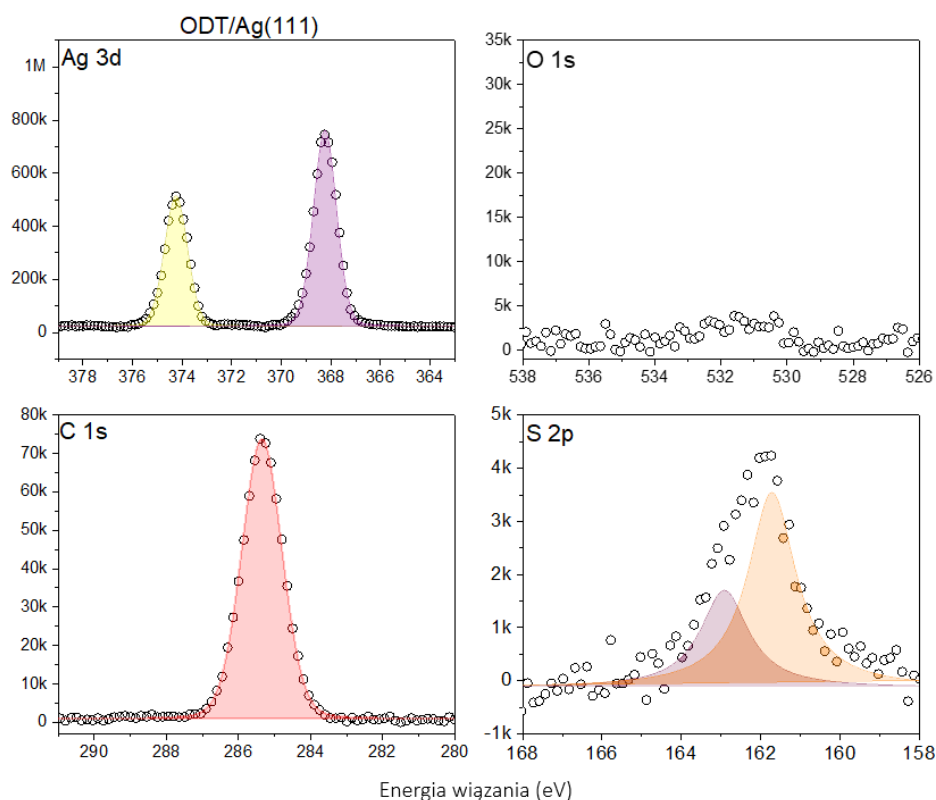
Wartości średnich dróg swobodnych $\lambda_{Ag3d} = 0.30$ nm oraz $\lambda_{C1s} = 0.31$ nm zostały wyliczone na podstawie zależności:²⁰⁴

$$\lambda = k \cdot E^p = k \cdot (E_0 - E_{BE})^p, \quad (19)$$

gdzie: $E_0 = 1486.6$ eV jest energią fotonu X, E_{BE} – energią wiązania; a stałe $p = 0,64$ oraz $k = 0.30$ zostały wyznaczone eksperymentalnie dla serii monowarstw SAM na bazie alkanotoli.²⁰⁴ Aby wyliczyć szukaną wartość grubości D należy najpierw znaleźć wartość stałej K , którą wyznaczono z równania:

$$K = \frac{\frac{I_c}{I_{Ag}} \exp\left(-\frac{D}{\lambda_{Ag}}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{D-d}{\lambda_c}\right)} \sim 0.0747 \quad (20)$$

dla standardowej monowarstwy SAM oktadekanetiolu (ODT) $\text{HS}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$ na podłożu Ag(111), przyjmując na podstawie danych literaturowych grubość wynoszącą $D_{\text{ODT}} = 2.24 \text{ nm}$,^{145,82} wartość parametru $d = 0.28 \text{ nm}$ ²⁰⁵ oraz wyliczając wartości intensywności pików I_{C1s} oraz I_{Ag3d} na podstawie dopasowania profilu Voigt'a i scałkowaniu pola pod danym pikiem. Przed dopasowaniem pików odjęto nieelastyczne tło metodą Shirley'a.¹⁸⁸ Dane pomiarowe dla próbki referencyjnej ODT/Ag, jakie wykorzystano w obliczeniach intensywności zostały przedstawione na **Rysunku 29**. Widma w zakresie sygnałów Ag 3d oraz C 1s i S 2p potwierdzają obecność monowarstwy ODT. Położenie oraz intensywność dubletu: Ag 3d_{3/2} (~374.2 eV) i Ag 3d_{5/2} (~368.2 eV), symetrycznego pików C1s (~285.0 eV), a także dubletu S 2p_{3/2} (~163.0 eV) i S 2p_{1/2} (~161.8 eV) w pełni pokrywa się z danymi literaturowymi.¹⁹³ W widmie O 1s nie zaobserwowano zaadsorbowanego tlenu, co potwierdza prawidłowe przygotowanie czystej próbki ODT/Ag bez utlenienia podłoża.



Rysunek 29. Widma XPS referencyjnej próbki ODT na podłożu Ag(111).

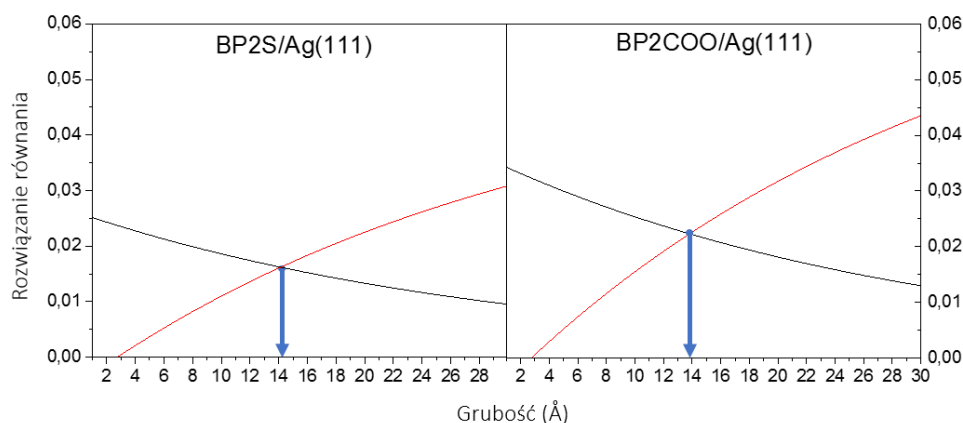
Wyznaczenie grubości monowarstw D dla monowarstw BP2S/Ag oraz BP2COO/Ag przeprowadzono rozwiązując graficznie Równanie (20), poprzez

znalezienie przecięcia funkcji znajdujących się po obu stronach tego równania, które jednoznacznie wskazuje szukaną grubość monowarstwy (**Rysunek 30**).

Uzyskane w ten sposób wartości wyniosły:

$$D_{BP2S/Ag} = 1.43 \pm 0.1 \text{ nm}$$

$$D_{BP2COO/Ag} = 1.38 \pm 0.1 \text{ nm}.$$



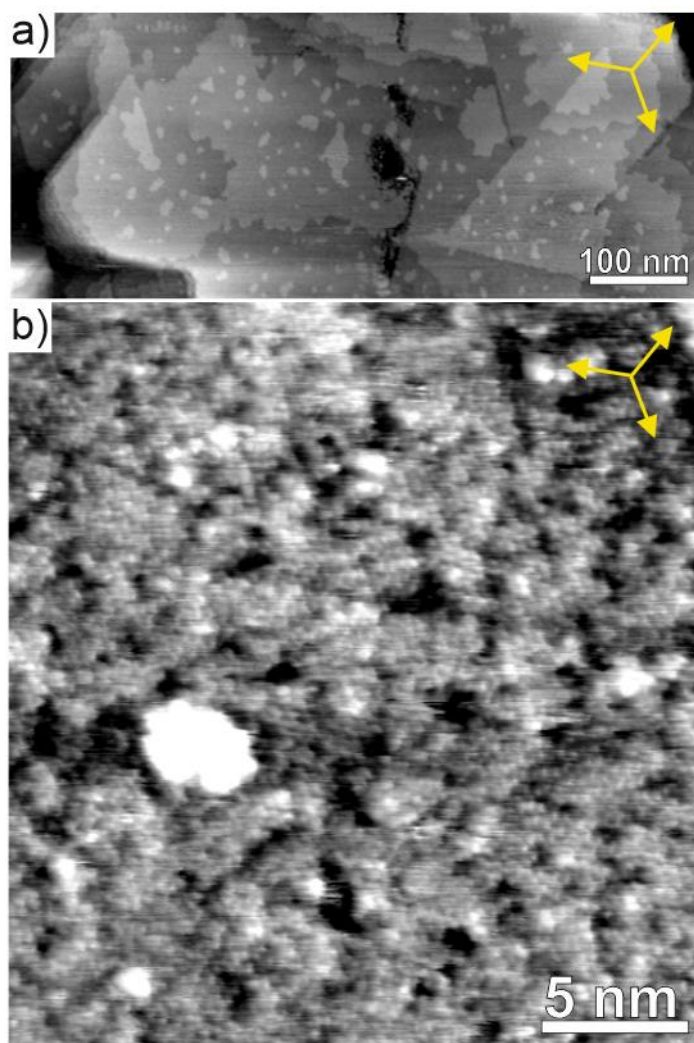
Rysunek 30. Graficzne rozwiązanie równań dla monowarstw BP2S/Ag(111) oraz BP2COO/Ag(111), wskazujące na punkty przecięcia, które zrzutowane na oś X za pomocą niebieskich strzałek, wskazują na szukane grubości D [Å].

Biorąc pod uwagę dokładność prowadzonych obliczeń grubości jest na poziomie około $\pm 5\%$ można stwierdzić, że otrzymane wyniki pomiaru grubości są identyczne i wskazują na taką samą średnią grubość otrzymanych monowarstw. Ponadto otrzymane eksperymentalnie wartości grubości są bardzo podobne do geometrycznej długości molekuł BP2S oraz BP2COO wynoszącej, odpowiednio, ~ 1.50 nm and ~ 1.46 nm. Na tej podstawie można stwierdzić, że obie monowarstwy są zbudowane z wertykalnie ustawionych molekuł a ich średnia gęstość upakowania jest bardzo zbliżona.

6.6 Analiza Obrazów STM

6.6.1 BP2S/Ag

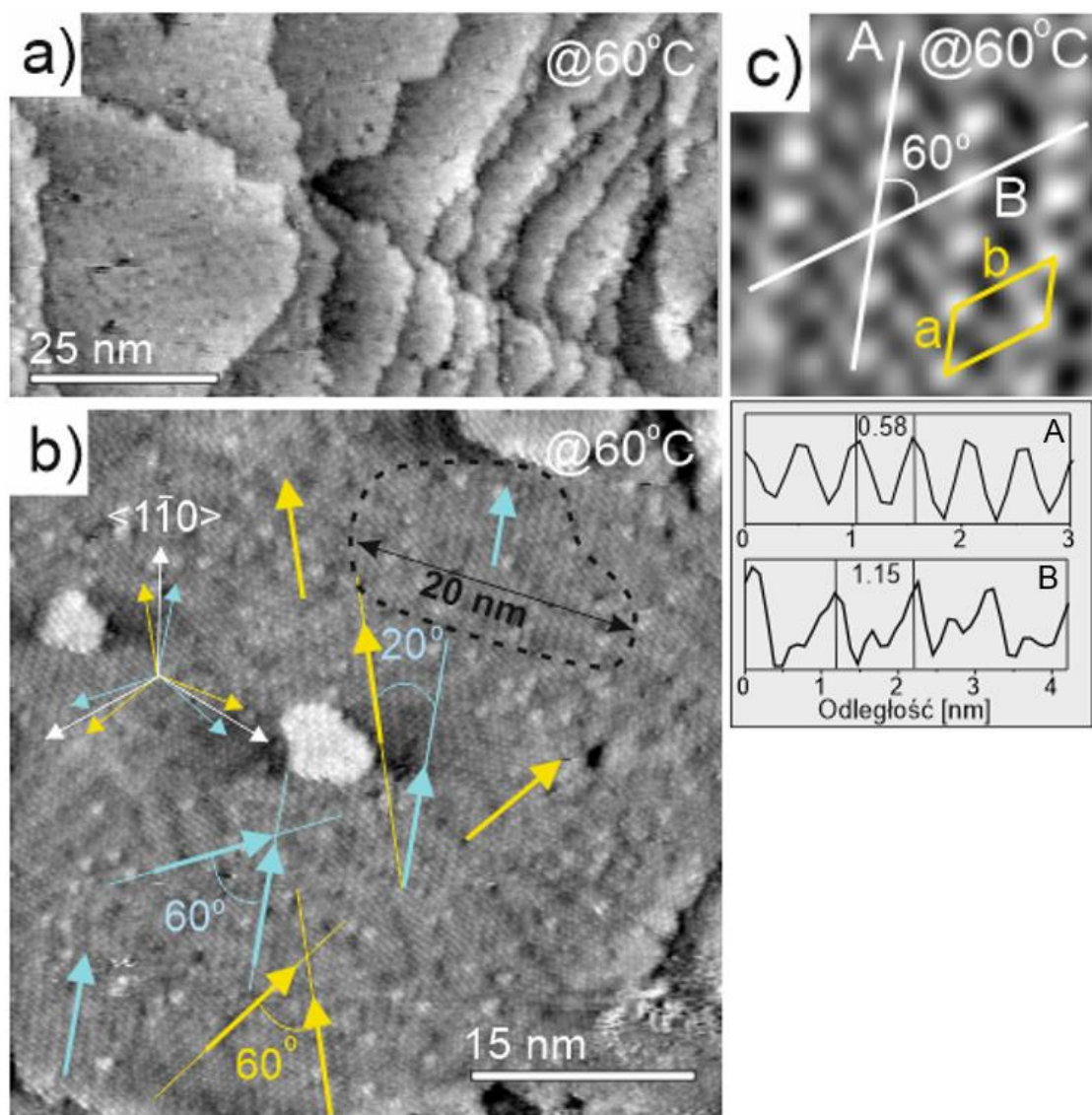
Jako pierwszą analizie STM poddano monowarstwę BP2S/Ag, otrzymaną w procesie 24 godzinnej inkubacji w temperaturze pokojowej. Reprezentatywne obrazy STM uzyskane dla tej próbki przedstawiono na **Rysunku 31**.



Rysunek 31. Przegląd obrazów STM dla BP2S/Ag SAM przygotowanej w temperaturze pokojowej. Żółtymi strzałkami w **(a,b)** oznaczono kierunki $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ na powierzchni Ag(111).

Szczegółowa analiza przeprowadzona w rozdzielczości molekularnej ujawniła bardzo niski poziom organizacji molekuł, które to porządkując się na powierzchni srebra

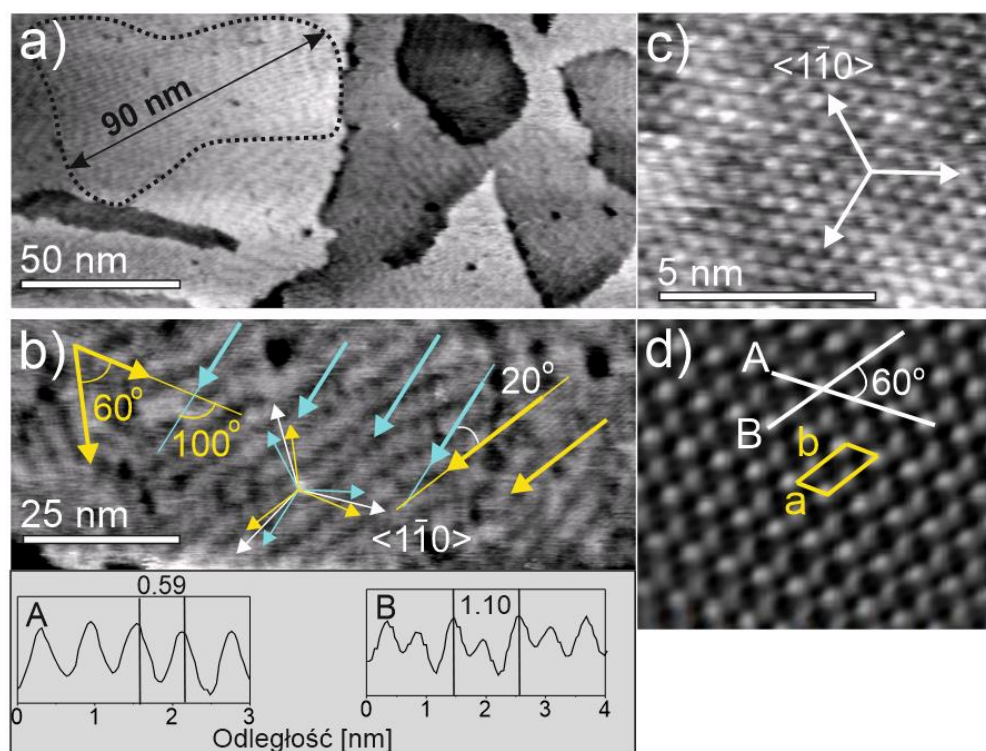
utworzyły domeny o średniej wielkości wynoszącej zaledwie $\sim 3\text{--}5$ nm, z dużą koncentracją defektów obejmujących zarówno strukturę molekularną, jak i podłoże (**Rysunek 31b** w skali molekularnej). Aby zwiększyć mobilność molekuł na powierzchni Ag(111), a w ten sposób rozmiary tworzonych przez nie struktur domenowych, zdecydowano się na podniesienie temperatury, w której prowadzona była 24 h inkubacja próbek, z temperatury pokojowej do 60°C (poprzez wstawienie próbki z roztworem do pieca laboratoryjnego). Przeprowadzona analiza mikroskopowa dla tak przygotowanej próbki BP2S/Ag wskazała na znaczącą poprawę stopnia uporządkowania monowarstwy poprzez zwiększenie rozmiarów struktur domenowych do średniej wielkości ~ 20 nm (**Rysunek 32b**), co odpowiada około czterokrotnemu zwiększeniu tego parametru w stosunku do próbek przygotowanych w temperaturze pokojowej. Tak istotna poprawa uporządkowania monowarstwy ujawniła dobrze uporządkowaną strukturę periodyczną składającą się z charakterystycznych rzędów molekuł z widoczną różnicą w kontraście w co drugim z nich (**Rysunek 32b,c**). Ten typ kontrastu STM jest typowym przejawem struktury *herringbone*, czyli motywu strukturalnego, powszechnie występującego w większości kwazi-kryształów molekularnych zawierających związki aromatyczne.^{1,7,9,71,74,145,206,207} Co więcej, jak pokazano na **Rysunku 32b**, kierunki rzędów molekularnych nie pokrywają się z charakterystycznymi kierunkami wysokiej symetrii $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ podłoża Ag(111) (kierunek do najbliższego sąsiada na powierzchni (111) – białe strzałki na **Rysunku 32b,c**). W stosunku do nich kierunki domen molekularnych określone przez widoczne rzędy molekularne są obrócone symetrycznie wokół tego kierunku o $\sim 10^\circ$ (żółte i błękitne strzałki na **Rysunku 32b**), tworząc tym samym domeny w symetrii lustrzanej, w której osią symetrii jest kierunek $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. W efekcie, utworzona w podwyższonej temperaturze struktura monowarstwy BP2S/Ag, posiada dwa rodzaje domen w symetrii trójkrotnej, obrócone względem siebie o $\sim 20^\circ$. Łącznie pozwala to na obserwację sześciu różnie zorientowanych domen rotacyjnych. Zaprezentowany na **Rysunku 32c**, obraz STM wykonany w skali molekularnej, przedstawia zaznaczoną na żółto komórkę elementarną tej struktury o wymiarach $a = 0.58 \pm 0.03$ nm i $b = 1.15 \pm 0.05$ nm, zmierzonych na podstawie przekrojów A i B (zaznaczonych białymi liniami przecinającymi się pod kątem 60°) pokazanych na wykresach obok. Analiza maksimów w obrazie STM pokazanym również na **Rysunku 32c**, wskazuje na obecność dwóch molekuł na komórkę elementarną, co w efekcie daje powierzchnię ~ 0.288 nm² na molekułę.



Rysunek 32. Przegląd (a,b) i analiza obrazów STM (c) dla próbki BP2S/Ag przygotowanej w podwyższonej temperaturze 60 °C. W (b) białymi strzałkami oznaczono kierunki $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ na powierzchni Ag(111); żółtymi i niebieskimi strzałkami zaznaczono 6 różnych kierunków zaobserwowanych domen rotacyjnych, będących w symetrii lustrzanej i powstałych na skutek zrotowania o $\sim \pm 10^\circ$ w stosunku do kierunku $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ na powierzchni Ag(111). Na rysunku (c) w skali molekularnej, na żółto zaznaczono komórkę elementarną o wymiarach $a \approx 0.58$ nm i $b \approx 1.15$ nm, zmierzonych na podstawie przekrojów A i B, zaznaczonych na biało i przedstawionych obok w postaci wykresów na szarym tle.¹

6.6.2 BP2COO/Ag

W kolejnym kroku analizowano powierzchnię próbki BP2COO/Ag inkubowanej w temperaturze pokojowej. Jak pokazują dane STM przedstawione na **Rysunku 33**, struktury zobrazowane nawet w stosunkowo dużej skali charakteryzują się bardzo wysokim uporządkowaniem molekularnym, które, co warto zaznaczyć, nastąpiło w ciągu zaledwie 5 minut.



Rysunek 33. Przegląd zdjęć STM dla BP2COO/Ag SAM przygotowanej w temperaturze pokojowej w czasie 5 min. **(a)** Na czarno zaznaczono średni rozmiar obserwowanych domen rotacyjnych; **(b)** Żółtymi i błękitnymi strzałkami oznaczono 6 różnych kierunków obserwowanych domen rotacyjnych, będących w symetrii lustrzanej i powstałych na skutek zrotowania o $\sim \pm 10^\circ$ kierunku $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ na powierzchni Ag(111) oznaczonego białymi strzałkami **(c)**. Na rysunku **(d)** w skali molekularnej, na żółto zaznaczono komórkę elementarną o wymiarach $a \sim 0.59$ nm i $b \sim 1.10$ nm, zmierzonych na podstawie przekrojów A i B, zaznaczonych na biało i przedstawionych obok w postaci wykresów na szarym tle.²

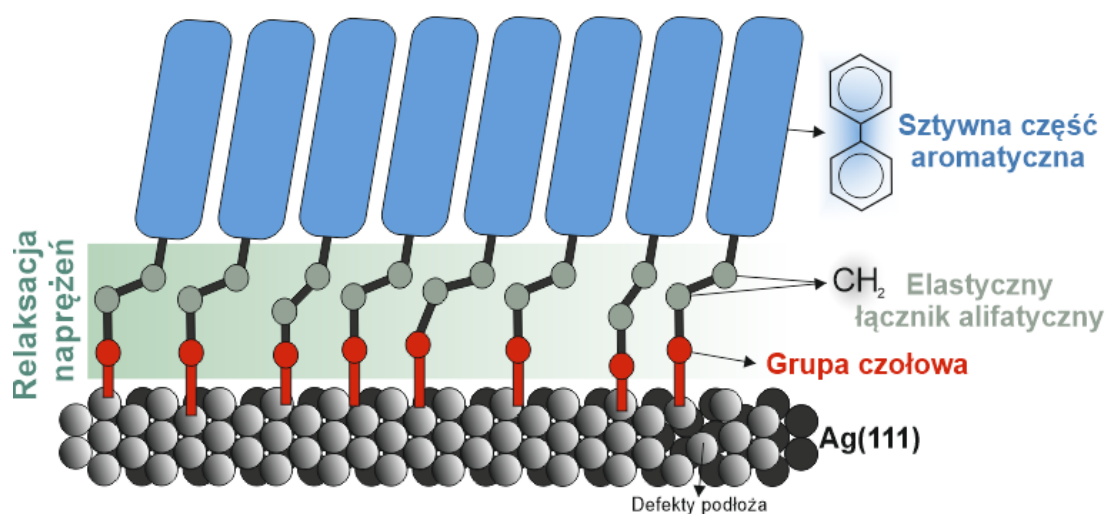
Średni rozmiar obserwowanych domen molekularnych wynosi około 50–90 nm, co oznacza ponad 10 krotnie większe wymiary w stosunku do domen obserwowanych dla monowarstwy BP2S/Ag, przygotowanej w tej samej temperaturze, ale w czasie inkubacji około

300 razy dłuższym. Ta obserwacja wskazuje na znacznie bardziej efektywną dyfuzję molekuł BP2COO na podłożu Ag(111) w stosunku do analogicznych molekuł na bazie tioli – tj. 10 razy większe domeny uzyskane w 300 razy krótszym czasie. Na topograficznych obrazach STM (**Rysunek 33a,b**) widoczne są także charakterystyczne i dość regularne, jasno-ciemne pasma (również widoczne w przypadku analogu tiolowego przygotowanego w podwyższonej temperaturze) ułatwiające identyfikację poszczególnych domen rotacyjnych, jednakże tylko w dużej skali. Po zwiększeniu rozdzielczości obrazu (**Rysunek 33c**) widać wyraźnie, że ich obecność nie jest związana z defektami struktury molekularnej, a jest jedynie dodatkową modulacją kontrastu STM nałożoną na niezaburzoną sieć molekularną.

Jak schematycznie pokazano na **Rysunku 34**, taka zmiana kontrastu wynika najprawdopodobniej z niewielkiej zmiany miejsca adsorpcji lub ułożenia elastycznego łańcucha alifatycznego molekuł, bez istotnej zmiany struktury tworzonej przez sztywne grupy bifenylowe, które są obrazowane przez STM. Efekt tej dość periodycznej modyfikacji konformacji alifatycznej części struktury (mający wpływ na ich przewodnictwo tunelowe, a w ten sposób na kontrast rejestrowany przez STM) jest wynikiem dodatkowego (poza tworzeniem granicy domen rotacyjnych i translacyjnych struktury molekularnej) mechanizmu relaksacji naprężeń powstających w monowarstwie, na skutek niedopasowania struktury aromatycznej molekuł ze strukturą periodyczną podłoża Ag(111). Skutkiem takiego mechanizmu relaksacji struktury jest powstawanie okresowych zaburzeń struktury (solitonów) na interfejsie molekuly i metalicznego podłoża (obejmującym położenie grupy wiążącej oraz konformację elastycznego łańcucha alifatycznego), które następuje podczas tworzenia odpowiednio dużych domen rotacyjnych. Stąd brak tego efektu w przypadku słabo uporządkowanej monowarstwy BP2S/Ag przygotowanej w temperaturze pokojowej (**Rysunek 31**). Zjawisko to obserwowano już wcześniej w przypadku hybrydowych molekuł alifatyczno-aromatycznych z tiolową i selenolową grupą wiążącą, tworzących uporządkowane monowarstwy na Au(111).^{7,10}

Podobnie jak dla BP2S/Ag, także w przypadku BP2COO/Ag, podstawowym motywem struktury molekularnej jest zmiana kontrastu w co drugim rzędzie molekuł widoczna na **Rysunku 33c-d**. Kierunek utworzonych rzędów molekularnych odbiega jednak od kierunków wysokiej symetrii $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ podłoża Ag(111) o $\sim \pm 10^\circ$, co z uwagi na symetrię lustrzaną prowadzi do powstania sześciu kierunków domen rotacyjnych. W efekcie na

Rysunku 33b oznaczono dwa zestawy domen w symetrii trójkrotnej (żółte i niebieskie strzałki) obróconych względem siebie o $\sim 20^\circ$. Szczegółowa analiza powierzchni BP2COO/Ag w skali molekularnej (**Rysunek 33d**) pozwoliła wyznaczyć rozmiary komórki elementarnej, które na podstawie odpowiednich przekrojów A i B (zaznaczonych białym i strzałkami na Rys. 18), wynoszą w przybliżeniu: $a = 0.59 \pm 0.02$ nm i $b = 1.10 \pm 0.04$ nm. Na tej podstawie oszacowano powierzchnię przypadającą na molekułę, która wynosi ~ 0.283 nm².



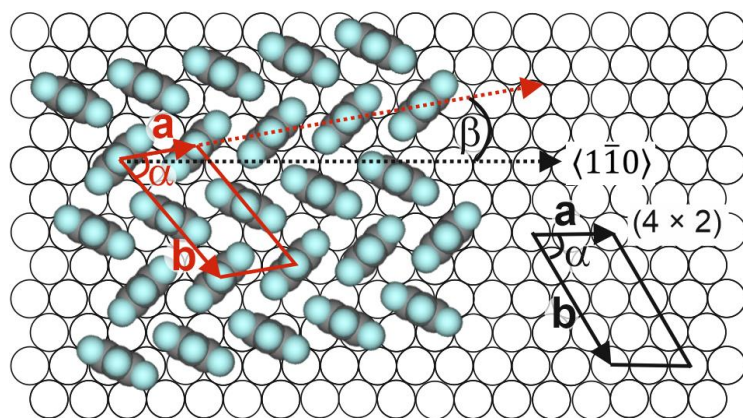
Rysunek 34. Efekt relaksacji naprężeń występujących w monowarstwach SAM/Ag(111) zbudowanych z hybrydowych molekuł alifatyczno-aromatycznych. Poprzez zmianę miejsca adsorpcji (na czerwono) i/lub zmianę konformacji elastycznego łącznika alifatycznego (na szaro) następuje kompensacja naprężeń (na zielono) występujących ze względu na niedopasowanie struktury podłoża do struktury tworzonej przez sztywną część aromatyczną (na niebiesko).

6.7 Model Strukturalny BP2S/Ag i BP2COO/Ag

Przeprowadzone badania spektroskopowe XPS oraz IRRAS wskazały przede wszystkim na możliwość tworzenia czystych chemicznie samoorganizujących się monowarstw organicznych na srebrze, zbudowanych z hybrydowych molekuł alifatyczno-aromatycznych z tiolową i karboksylową grupą wiążącą.

W przypadku monowarstwy BP2COO/Ag szczegółowa analiza XPS i IRRAS wykazała, że wiązanie do powierzchni Ag(111) następuje poprzez symetryczne wiązanie O–Ag obu atomów tlenu z grupy wiążącej, bez widocznych zanieczyszczeń podłoża tlenem. Podobnie w przypadku monowarstwy BP2S/Ag, kotwiczenie molekuł z utworzeniem wiązania S–Ag następuje bez procesu utleniania podłoża. Analiza grubości obu monowarstw wykazała, w granicach błędu, identyczne wartości (~ 1.4 nm), bliskie teoretycznej długości tych molekuł (~ 1.5 nm), co wskazuje na ich wertykalną orientację względem podłoża, i co za tym idzie, dużą gęstość upakowania. Obserwacje spektroskopowe znalazły pełne potwierdzenie w analizie mikroskopowej monowarstw, która wskazuje na formowanie przez nie praktycznie identycznej struktury molekularnej, która została schematycznie zaznaczona na **Rysunku 35**. Struktura ta pod względem wymiarów komórki elementarnej jest bardzo zbliżona do współmiernej z podłożem Ag(111) struktury (4×2) o wymiarach $a = 0.58$ i $b = 1.16$ nm. Orientacja komórki dla obu monowarstw jest jednak zrotowana o $\sim 10^\circ$ względem komórki (4×2), co wskazuje na to, że w rzeczywistości struktura obu monowarstw jest w pewnym stopniu niewspółmierna z siecią podłoża Ag(111) w zakresie precyzji pomiarów STM. Obserwowany w pomiarach STM dla obu struktur motyw naprzemiennego kontrastu sąsiadujących ze sobą rzędów molekularnych jest charakterystyczny dla aromatycznych monowarstw SAM na bazie tioli i selenoli i wskazuje na jodełkowe (ang. *herringbone*) ułożenie pierścieni aromatycznych w sąsiednich rzędach molekularnych,^{1,7,9,71,74,145,206,207} tak jak to schematycznie przedstawiono również na **Rysunku 35**.

Dla obu monowarstw oszacowana powierzchnia na molekułę na podstawie pomiarów STM wynosi ~ 0.288 – 0.283 nm². W przypadku monowarstwy BP2S/Ag wartość tą warto odnieść do dostępnych w literaturze danych dotyczących analogicznej serii BP n S/Au(Ag).^{9,64,65,145} Wcześniejsze badania spektroskopowe dla tej serii monowarstw SAM wykazały wspomniany już wcześniej efekt parzystości, w którym orientacja grupy bifenylowej jest bardziej pionowa dla nieparzystych członków serii na podłożu Au(111) oraz dla parzystych członków serii osadzonej na podłożu Ag(111). Późniejsze badania STM,⁹ przeprowadzone tylko na podłożu Au(111), wykazały, że efekt parzystości jest również widoczny w strukturze upakowania molekuł i dla bardziej pionowo ustawionych, nieparzystych członków serii ($n = 1, 3, 5$), prowadzi do mniejszej powierzchni przypadającej na jedną cząsteczkę, która wynosi ~ 0.216 nm².



Rysunek 35. Model adsorpcji BP2S/COO/Ag(111), widok z góry. Sposób ułożenia molekuł wynika z uprzedniej analizy STM. Na niebiesko oznaczono pierścienie fenylowe hybrydowych molekuł, formujące strukturę typu *herringbone*. Kolorem czerwonym oznaczono komórkę elementarną niewspółmiernej struktury tworzonej przez molekuły, o wymiarach a i b , kącie ostrym α , zrotowaną o kąt $\beta = 10^\circ$ w stosunku do kierunków wysokiej symetrii $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ na powierzchni Ag(111). Kolorem czarnym oznaczono najbardziej zbliżoną do niej współmierną strukturę (4×2) , o porównywalnych wymiarach a i b oraz kącie ostrym α .

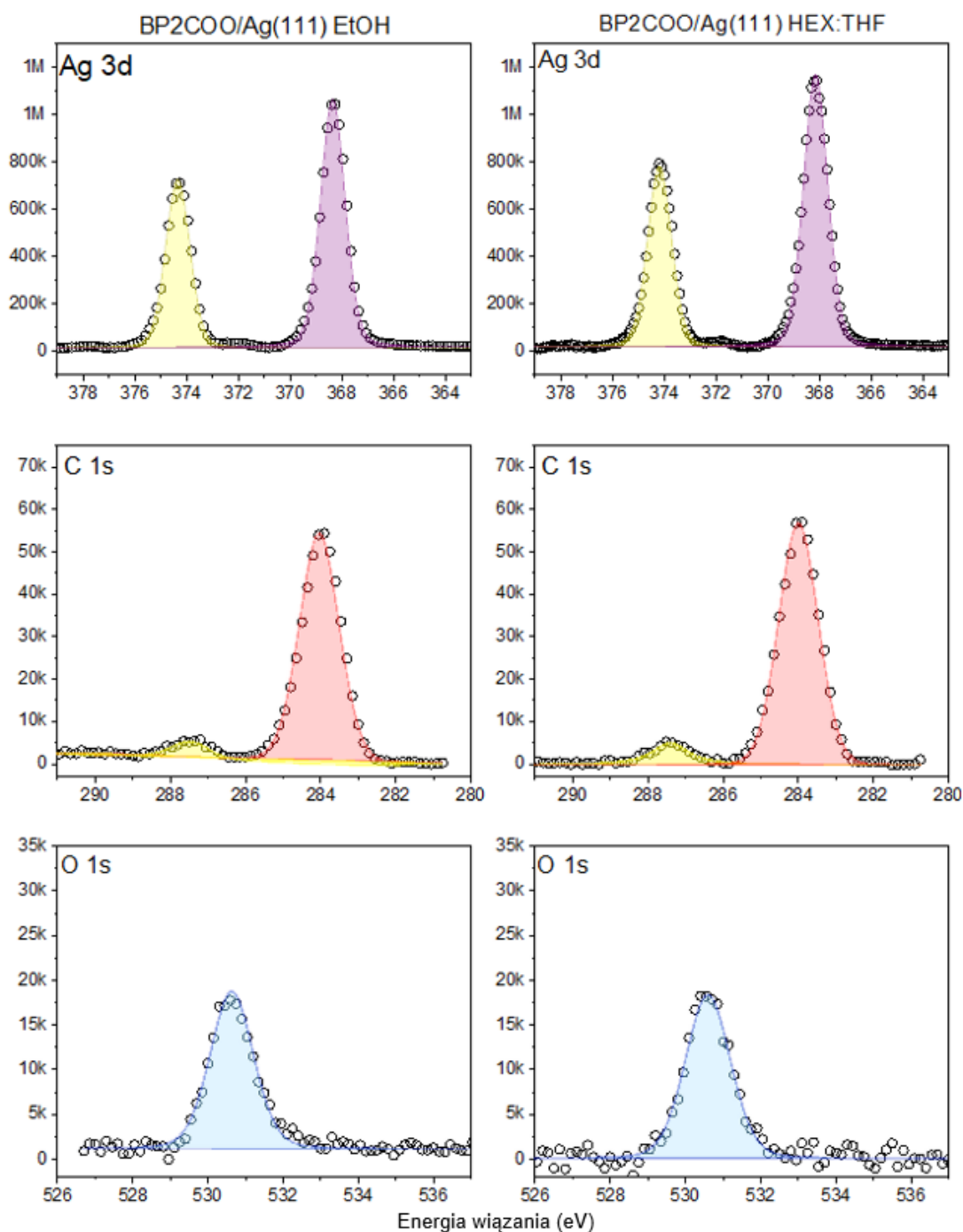
Zakładając, że ten efekt strukturalny zaobserwowany w pomiarach STM dla monowarstw BP n na podłożu Au(111) jest dokładnie odwrotny dla podłoża Ag(111), można oczekiwać takiej samej lub bardzo podobnej powierzchni na jedną cząsteczkę dla analizowanej w tej pracy monowarstwy BP2S/Ag i nieparzystych członków serii BP n S/Au, takich jak BP3S/Au, tj. $\sim 0.216 \text{ nm}^2$. Analizowane w tej pracy pomiary pokazują jednak, że tak nie jest i obserwuje się znacznie większy obszar przypadający na cząsteczkę ($\sim 0.288 \text{ nm}^2$) dla monowarstwy BP2S/Ag. Należy jednak zwrócić uwagę, że analizowana tutaj monowarstwa BP2S/Ag różni się znacząco od BP3S/Au. Po pierwsze w przeciwieństwie do BP3S/Au, monowarstwa BP2S/Ag nie tworzy dobrze uporządkowanej monowarstwy w temperaturze pokojowej, a co ważne, dzieje się tak pomimo teoretycznie przewidywanego^{8,40,208} mniejszego pofałdowania hiperpowierzchni energii potencjalnej oddziaływania tiol-metal dla podłoża Ag(111) w porównaniu z Au(111), które powinno promować dyfuzję cząsteczek na powierzchni Ag(111), a tym samym organizację odpowiedniej struktury molekularnej. Ponadto, jak pokazują przedstawione w tym rozdziale wyniki, w celu utworzenia uporządkowanych struktur BP2S/Ag o zbliżonej wielkości domen do BP3S/Au należy podnieść temperaturę formowania do 60°C . Dlatego obecne eksperymenty pokazują, że (i) zmiana podłoża z Au(111) na Ag(111) nie odwraca efektu parzystości w pełni symetryczny sposób, oraz (ii) teoretycznie przewidywane niższe

pofałdowanie hiperpowierzchni energii potencjalnej oddziaływania tiol-metal dla Ag(111) w porównaniu z Au(111) wydaje się wątpliwe dla analizowanych tutaj monowarstw SAM.

6.8 Wpływ Rozpuszczalnika na Proces Tworzenia BP2COO/Ag

Wśród metod pozwalających zoptymalizować otrzymywane struktury wspomniana została również zmiana rozpuszczalnika. Tworząc mieszaninę z dodanymi molekułami, użyty rozpuszczalnik ma bezpośredni wpływ na zachodzące procesy dyfuzji powierzchniowej i w efekcie na jakość otrzymywanej monowarstwy.⁴² W celu zminimalizowania liczby defektów w monowarstwie SAM naukowcy często podejmowali próby podmiany rozpuszczalnika, z których wciąż jednak najpopularniejszym jest alkohol etylowy. Nie tylko ze względu na swoje właściwości, ale także przystępność, nietoksyczność i atrakcyjną cenę.

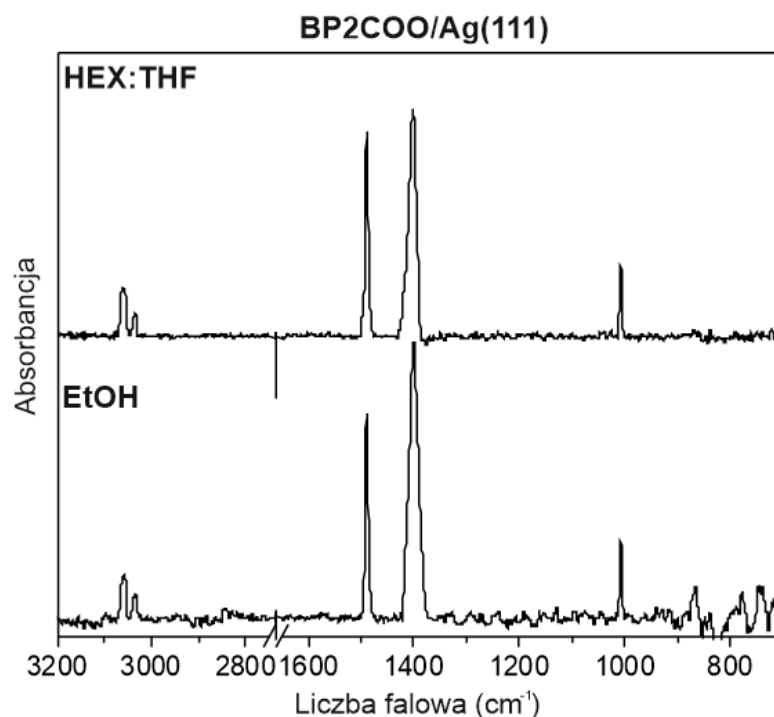
Celem pierwszej części niniejszej pracy doktorskiej było między innymi pokazanie efektu wpływu zamiany grupy wiążącej z siarki na kwas karboksylowy w chemicznie analogicznych cząsteczkach. Aby jednoznacznie wykazać kluczową rolę zmiany grupy czołowej w procesie optymalizacji monowarstw SAM na podłożu Ag należy wykluczyć jeszcze ewentualną rolę rozpuszczalnika w tym procesie. Taka analiza jest zasadna biorąc pod uwagę, że monowarstwy BP2S/Ag zostały wytworzone z roztworu alkoholu etylowego (EtOH) a ich odpowiedniki karboksylowe BP2COO/Ag z roztworu mieszaniny n-heksadekanu (HEX) z tetrahydrofuranem (THF). W tym celu przeprowadzono analizę spektroskopową (XPS i IRRAS) oraz mikroskopową (STM) próbki BP2COO/Ag wytworzonej z użyciem EtOH czyli identycznego rozpuszczalnika jak dla porównywanej próbki BP2S/Ag. Uzyskane wyniki zaprezentowano na **Rysunkach 36, 37 oraz 38** w postaci zestawienia z danymi otrzymanymi dla próbki BP2COO/Ag otrzymanej z roztworu HEX:THF.



Rysunek 36. Widma XPS monowarstwy BP2COO/Ag(111) przygotowanej w dwóch różnych rozpuszczalnikach: w EtOH (lewa kolumna) oraz w mieszaninie HEX:THF (prawa kolumna). Wszystkie widma zaprezentowano w wersji po odcięciu nieelastycznego tła metodą Shirley'a oraz na wspólnych zakresach i skalach.

Pomiary XPS (**Rysunek 36**) wskazały na niemal identyczne położenie pików fotoemisyjnych pochodzących od podłoża: Ag 3d_{3/2} (374.2 eV) oraz Ag 3d_{5/2} (368.2 eV) dla obydwu zastosowanych rozpuszczalników. Podobnie sygnał C 1s pochodzący zarówno

od „kręgosłupa” molekuly (~ 284.0 eV) jak i karboksylowej grupy wiążącej (~ 287.3 eV) zarejestrowano w praktycznie identycznym położeniu dla obu rozpuszczalników. Ostatni sygnał pochodzący od tlenu O 1s (~ 530.6 eV) związany z grupą COO^- , także pojawił się w identycznym zakresie energetycznym, co potwierdza tworzenie się podwójnego wiązania tlen-metal w monowarstwie inkubowanej w EtOH tak samo jak w mieszaninie HEX/THF.

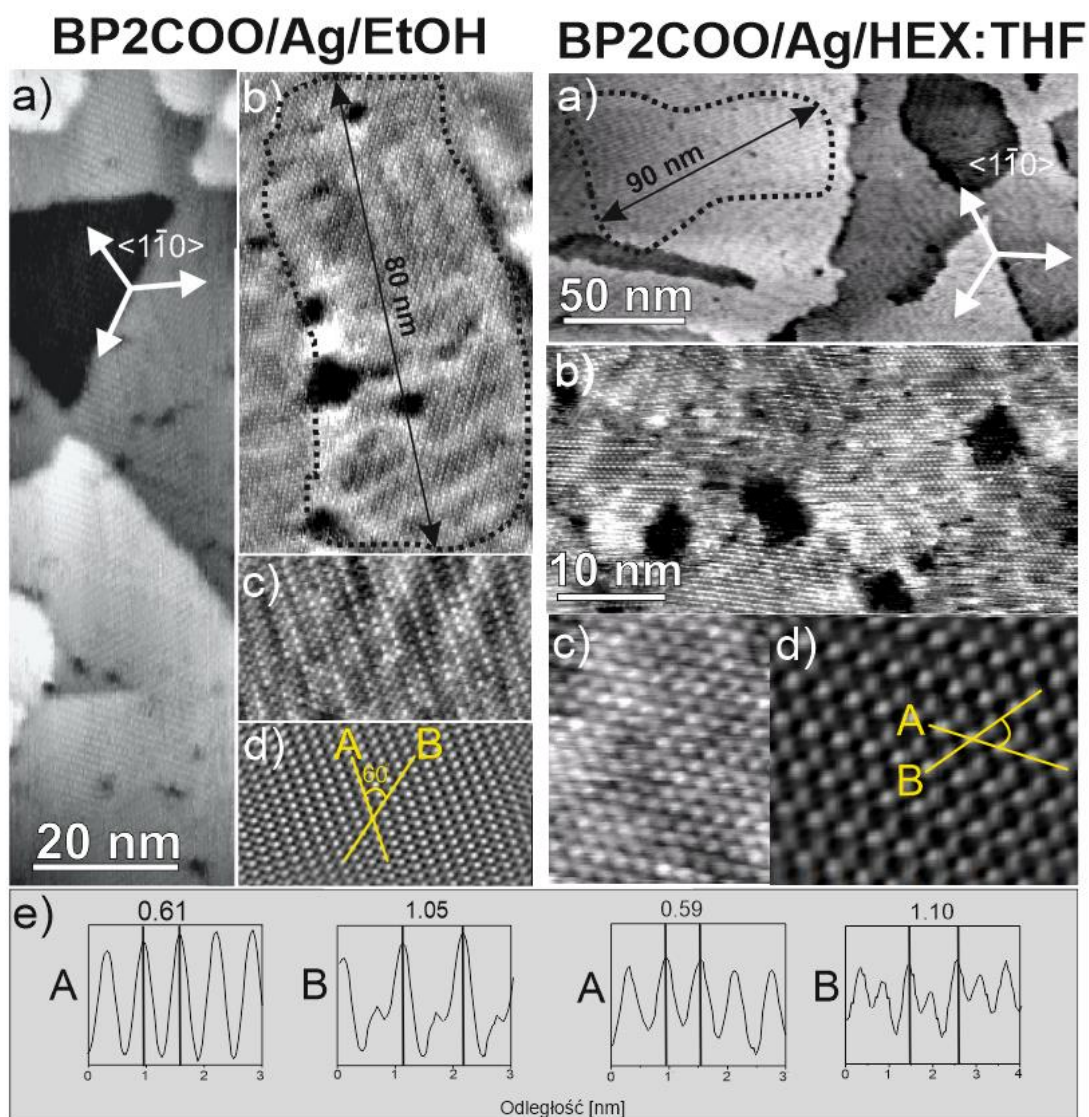


Rysunek 37. Widma IRRAS monowarstwy SAM BP2COO/Ag(111) przygotowanej w dwóch różnych rozpuszczalnikach **(a)** w mieszaninie HEX:THF i w **(b)** EtOH.

Analiza porównawcza widm uzyskanych w ramach pomiarów IRRAS (**Rysunek 37**) wykazała dla obydwu próbek dominujące pasmo przy ~ 1401 cm^{-1} ($\nu_s\text{COO}^-$) związane z symetrycznymi drganiami rozciągającymi grupę karboksylową i wskazujące na symetryczne, podwójne wiązanie tej grupy do srebra.^{190,192} Zgodnie z oczekiwaniami zaobserwowano także pasma pochodzące od części aromatycznej: ~ 3060 cm^{-1} , ~ 3035 cm^{-1} , ~ 1489 cm^{-1} i ~ 1007 cm^{-1} , które wystąpiły w bardzo podobnym położeniu oraz względnej intensywności, bez względu na rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika.

Finalnie za pomocą mikroskopii STM porównano struktury tworzone przez molekuly inkubowane w dwóch różnych rozpuszczalnikach. Zestawienie analogicznych

obrazów STM w podobnych skalach na **Rysunku 38** nie pozostawia wątpliwości co do dominującej roli karboksylowej grupy wiążącej na tworzone struktury.



Rysunek 38. Zestawienie i przegląd mikroskopowych zdjęć **(a–c)** STM dla BP2COO/Ag SAM przygotowanych w 1mM roztworze EtOH (lewa kolumna) oraz HEX:THF (prawa kolumna) w ciągu 5 min. Na rysunkach **(d)** w skali molekularnej, uprzednio odfiltrowanych, na żółto zaznaczono przekroje A i B, na podstawie których na wykresach **(e)** zmierzono wymiary komórek elementarnych dla poszczególnych monowarstw.

Zmiana rozpuszczalnika nie wpłynęła w żaden istotny sposób na stopień uporządkowania monowarstwy BP2COO/Ag, w tym nie tylko na wielkość struktur domenowych, które osiągają podobne rozmiary, ale także na koncentrację charakterystycznych defektów w postaci monoatomowych depresji podłoża będących efektem chemisorpcji molekuł. Na poziomie analizy struktury molekularnej przeprowadzonej dla próbek BP2COO/Ag

przygotowanych w etanolu (**Rysunek 38**) podobnie jak dla analizowanych wcześniej monowarstw przygotowanych w mieszaninie HEX:THF zaobserwowano także charakterystyczną zmianę kontrastu w co drugim rzędzie molekularnym, a przekroje A i B poprowadzone przez charakterystyczne kierunki na odfiltrowanym obrazie STM w skali molekularnej pozwoliły oszacować w przybliżeniu wymiary komórki elementarnej równe $a = 0.61 \pm 0.02$ nm i $b = 1.05 \pm 0.03$ nm, skąd powierzchnia na molekułę w tym przypadku wynosi około 0.277 nm². W granicach niedokładności pomiarowych, wartość ta jest identyczna jak dla analizowanej wcześniej monowarstwy inkubowanej w HEX:THF.

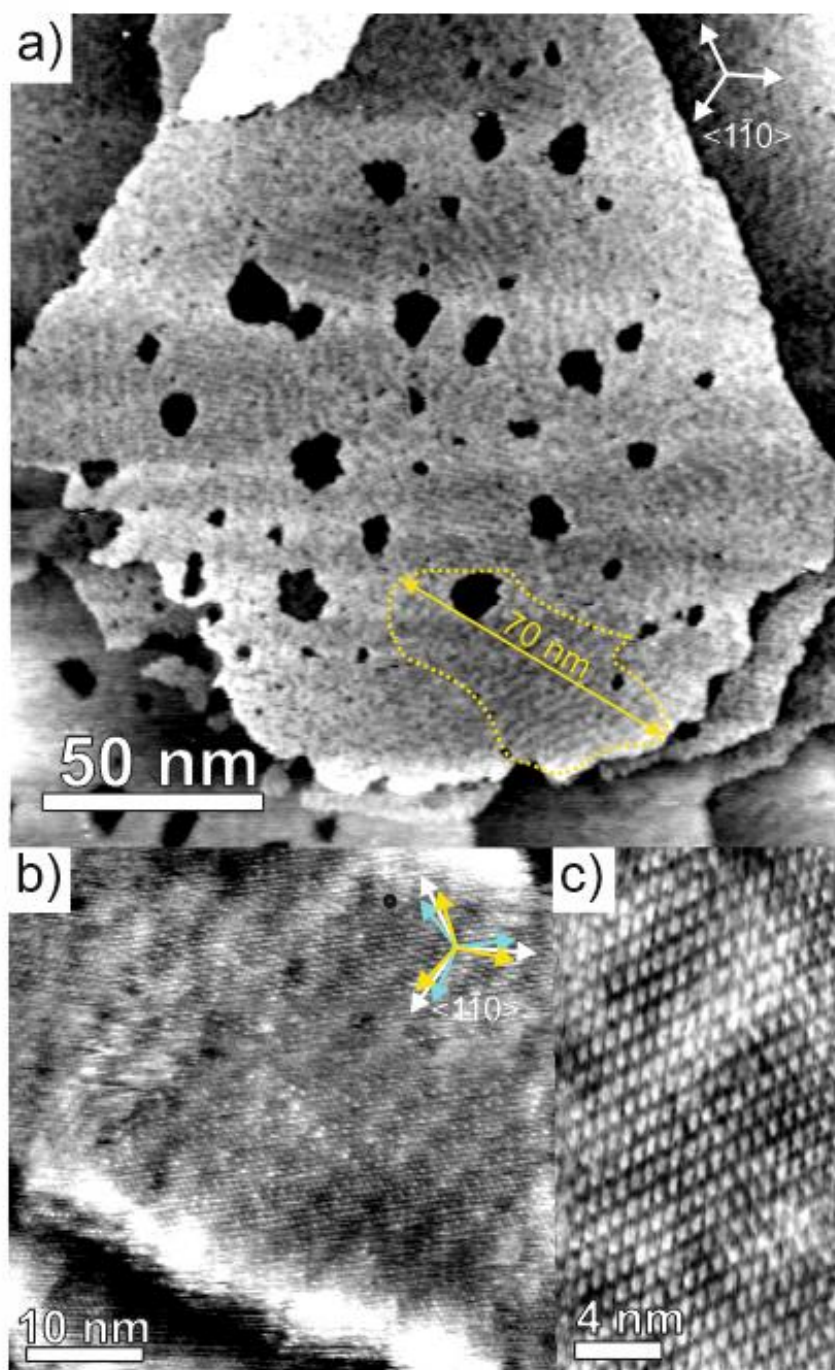
Podsumowując, analiza porównawcza widm otrzymanych za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów w interesujących zakresach energetycznych odpowiadających sygnałom Ag 3d, C 1s oraz O 1s nie wykazała zmian w położeniu poszczególnych pików ze względu na zmianę rozpuszczalnika. Nie zaobserwowano także różnic w intensywności obserwowanych pików ani pojawienia się dodatkowych sygnałów. Podobnie, przeprowadzona analiza IRRAS jednoznacznie wskazuje na brak różnic w obserwowanych widmach dla monowarstw przygotowanych w obu roztworach. Brak różnic widoczny w mającej charakter globalny analizie spektroskopowej próbek znajduje swoje pełne potwierdzenie w lokalnej analizie mikroskopowej, która ujawnia zarówno identyczną strukturę komórki elementarnej, jak i poziom koncentracji defektów występujących w monowarstwie molekularnej (wielkość struktur domenowych) i w podłożu metalicznym (monoatomowe depresje). Wynika stąd, że zmiana rozpuszczalnika z mieszaniny HEX:THF na etanol nie wpływa na adsorpcję ani bardziej efektywną dyfuzję molekuł BP2COO na podłożu Ag(111).

6.9 Proces Starzenia BP2COO/Ag

Oprócz odpowiednich właściwości elektronicznych, nowe materiały powinny wykazywać kompatybilność z obecnie używanymi urządzeniami i technikami produkcji, które na dużą skalę wymagają nie tylko wysokiej jakości, ale także długoterminowej stabilności chemicznej, np. w postaci odporności na użytkowanie w warunkach laboratoryjnych. Tematyka starzenia się cienkich warstw jest o tyle ciekawa, że najczęściej stosowane z nich—cienkie monowarstwy z tiolową grupą wiążącą, mają skłonność do

utleniania się w powietrzu, co znacząco ogranicza ich użytkowanie poza laboratorium.^{209–211} Źródłem strukturalnej degradacji monowarstw organotiolowych jest wiązanie pomiędzy metalem i siarką, które spontanicznie utlenia się podczas kontaktu z powietrzem. W efekcie, powstają siarczany typu SO_x oraz formy dwusiarczkowe. Badania samoorganizujących się monowarstw na bazie tioli, zarówno na złocie, jak i srebrze wykazały utlenioną formę siarki już po 2 godzinach ekspozycji na warunki pokojowe.²⁰⁹ Co więcej, wraz z upływem czasu utlenianie postępuje, jednoznacznie wskazując na skończoną stabilność takich układów.²⁰⁹ Ciekawostką jest, że pomimo tego naukowcy nie wykluczyli organotiolowych monowarstw pod względem ich użyteczności, proponując przechowywanie ich w roztworze, który spowalnia proces utleniania, jednak nie jest to rozwiązanie praktyczne dla wielu zastosowań.

Ze względu na jonowy charakter wiązania Ag–O oraz w związku z otrzymaniem znakomitej jakości monowarstwy BP2COO/Ag, postanowiono sprawdzić długoterminową, strukturalną stabilność układu karboksylowego w tzw. procesie starzenia. W ramach tego eksperymentu, wykonano uzupełniające pomiary LC-STM monowarstwy BP2COO/Ag po 12 miesiącach ekspozycji na warunki pokojowe, aby ocenić długoterminową stabilność w powietrzu. Mikroskopowe obrazy rocznej próbki przedstawiono na **Rysunku 39**. Pomiary te ujawniły przede wszystkim nienaruszoną strukturę molekularną monowarstwy o parametrach identycznych jak dla świeżo przygotowanej próbki. Na obrazie w dużej skali (**Rysunek 39a**) zaznaczono imponujący, średni rozmiar obserwowanych domen rotacyjnych wynoszący ok. 70 nm i świadczący o niezwyklej stabilności utworzonej dwuwymiarowej nanostruktury. Ich identyfikację ułatwiają charakterystyczne struktury pasmowe występujące na całej powierzchni próbki. Na wysokorozdzielczym obrazie STM na **Rysunku 39b**, w centralnej części, uwagę zwracają wyraźnie widoczne ciemne pasma defektów strukturalnych, które były również charakterystycznym elementem „świeżo” przygotowanych monowarstw (patrz **Rysunek 33**) i są związane z relaksacją naprężeń powstających przy formowaniu tak dużych domen.



Rysunek 39. Obrazy STM dla monowarstwy BP2COO/Ag po 12 miesiącach ekspozycji na warunki pokojowe. Na zdjęciu w dużej skali **(a)** na żółto zaznaczono średni rozmiar obserwowanych domen rotacyjnych, na **(b,c)** przedstawiono zdjęcia w wyższej rozdzielczości.

W szczególności zdjęcia o rozdzielczości molekularnej (**Rysunek 39c**) pokazały niezaburzoną sieć molekularną, która jest stabilna podczas skanowania. Wciąż widoczny jest również zmienny kontrast w co drugie rzędzie molekuł, szczegółowo omówiony w

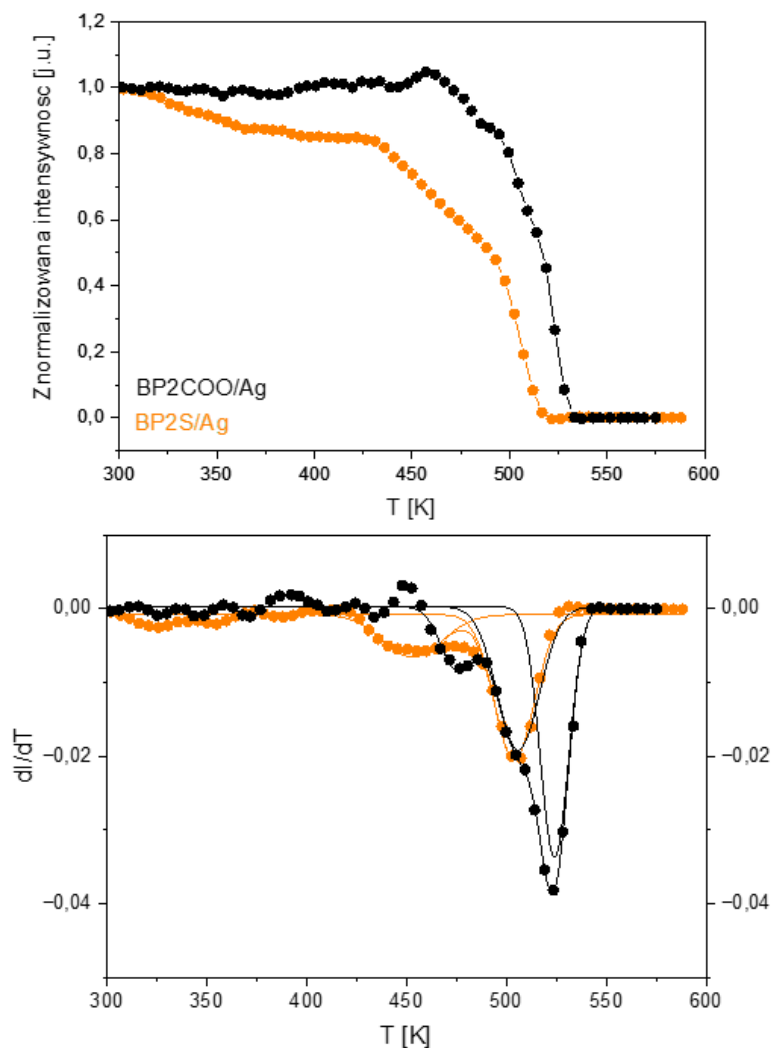
pierwszej części pracy doktorskiej. W dużej skali obserwuje się także, podobnie jak dla świeżo przygotowanej próbki, monatomowe depresje, których średnica wynosi ok. ~10–20 nm i jest 2–3 razy większa niż dla próbek analizowanych bezpośrednio po przygotowaniu przy jednoczesnym spadku ich koncentracji na powierzchni. Obserwowany wzrost w czasie wielkości monoatomowych depresji w podłożu metalicznym pokrytym monowarstwami SAM jest najprawdopodobniej związany z mechanizmem Ostwalda,²¹² w którym powierzchnia depresji wzrasta kosztem ich koncentracji (średnica dużych depresji wzrasta kosztem zmniejszania się i stopniowego zanikania mniejszych depresji). Zjawisko to było obserwowane wcześniej dla monowarstw alkanotiole podczas procesu formowania monowarstw na powierzchni Au(111)²¹³ i prawdopodobnie w znacznie wolniejszym tempie zachodzi także dla uformowanej już monowarstwy, w tym także dla monowarstwy BP2COO/Ag.

Podsumowując, mikroskopowa analiza danych procesu starzenia monowarstwy zbudowanej z molekuł BP2COOH na powierzchni Ag(111) wykazała, że po 12 miesiącach ekspozycji na powietrze, właściwości struktury pozostają praktycznie niezmienione. Można więc stwierdzić, że adsorpcja i porządkowanie się odpowiednio zaprojektowanych hybrydowych molekuł z karboksylową grupą wiążącą prowadzi do powstania bardzo stabilnej strukturalnie w warunkach laboratoryjnych monowarstwy organicznej na srebrze w odróżnieniu od monowarstw na bazie tiole.

6.10 Porównanie Stabilności Termicznej Monowarstw BP2S/Ag oraz BP2COO/Ag

Ostatnim etapem porównania monowarstw BP2COO/Ag oraz BP2S/Ag była analiza ich stabilności termicznej wykonana za pomocą spektrometrii mas jonów wtórnych. Sygnał SIMS był monitorowany przy wzroście temperatury próbki w tempie $\beta = 3.75$ K/min., od temperatury pokojowej do 700 K. Uzyskane wyniki zaprezentowano na **Rysunku 40a** w postaci wykresów intensywności emisji jonów molekularnych $[M]^-$ z powierzchni srebra w funkcji temperatury próbki. Rejestracja jonów wtórnych $[M]^-$ jest konsekwencją zerwania wiązania pomiędzy cząsteczką i podłożem i odpowiada emisji kompletnej molekuly (w tym wypadku BP2S- lub BP2COO-). Intensywność sygnału emisji

tego jonu wiąże się ze stopniem pokrycia powierzchni daną monowarstwą, co w funkcji rosnącej temperatury próbki pozwala określić temperaturę desorpcji T_D dla tej monowarstwy.



Rysunek 40. Analiza stabilności termicznej na podstawie danych TP-SIMS. **(a)** wykres przedstawiający znormalizowaną intensywność emisji klastrow $[M]^-$ w funkcji zmieniającej się temperatury, kolejno dla BP2COO/Ag(111) (czarny) i BP2S/Ag(111) (pomarańczowy); **(b)** wykres punktowy przedstawiający pochodną danych z wykresu górnego (z zachowaniem kolorów z wykresu górnego). Linia ciągłą zaznaczono dopasowane funkcje Gaussa, których maksima wyznaczyły temperatury desorpcji (T_D).

Przy założeniu, że zachodzące procesy desorpcji są zgodne z reakcjami pierwszego rzędu, na podstawie wyznaczonej temperatury T_D , w której szybkość desorpcji osiąga maksimum, można oszacować energię aktywacji desorpcji E_D za pomocą tzw. formuły Redhead'a.²¹⁴ Otrzymane wykresy intensywności emisji jonów molekularnych $[M]^-$ w zależności od temperatury wygładzono metodą Savitzky'ego Golay'a w celu ograniczenia

wpływu szumów, a następnie obliczono pierwszą pochodną znormalizowanej intensywności w funkcji temperatury (dI/dT) i dopasowano funkcje Gaussa, aby wyznaczyć temperaturę desorpcji wraz z niepewnościami pomiarowymi (**Rysunku 40b**). W następnym kroku, za pomocą wspomnianej formuły Redhead'a (21), obliczono energię desorpcji związaną z wyznaczoną temperaturą desorpcji:²¹⁴

$$E_D = kT_D \left[\ln \left(\frac{\nu_T T_D}{\beta} \right) - 3.64 \right], \quad (21)$$

gdzie: k – stała Boltzmanna; β – tempo podgrzewania; ν_T – współczynnik częstotliwości (z ang. *frequency factor*), którego wartość dla cienkich monowarstw przyjmuje się jako równą $\sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$.²¹⁴ Uzyskane wyniki przedstawiono w **Tabeli 3**.

Profil temperaturowy otrzymany dla aromatycznej monowarstwy z siarkową grupą wiążącą wskazuje przede wszystkim na dwuetapowy proces desorpcji, mający swoje pierwsze maksimum już w temperaturze $\sim 462 \text{ K}$, przy czym kompletna desorpcja monowarstwy nastąpiła w temperaturze $\sim 505 \text{ K}$. Zakładając, że zmiana w intensywności sygnału SIMS jest proporcjonalna do pokrycia powierzchni molekułami, podczas pierwszej fazy desorpcji zmniejszyło się ono o ok. 30%. Ta początkowa, niekompletna desorpcja, która nastąpiła w niższej temperaturze prawdopodobnie odpowiada indukowanemu termicznie przejściu do fazy o niższej gęstości upakowania. Drugi etap kompletnej desorpcji nastąpił w zdecydowanie wyższej temperaturze ($+57 \text{ K}$). Fakt większej stabilności fazy o mniejszej gęstości może początkowo wydawać się zaskakujący biorąc pod uwagę prawdopodobne zmniejszenie oddziaływań międzymolekularnych w porównaniu do fazy o większej gęstości upakowania. Należy jednak wziąć pod uwagę, że oddziaływania między-molekularne są tylko jednym z kilku czynników decydujących o stabilności monowarstwy i w szczególności badania prowadzone dla alkanotiole na powierzchni złota ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-S/Au}$) pokazały, że w szerokim zakresie długości łańcucha ($n = 1\text{--}13$) energia desorpcji jest stała.²¹⁵ Wynik ten wskazuje, że stabilność termiczna monowarstwy SAM jest w dominującym zakresie określona przez stabilność wiązań chemicznych na interfejsie molekula-metal a nie oddziaływania między-molekularne. W naszym przypadku zmniejszenie koncentracji molekuł na powierzchni wpływa nie tylko na zmianę oddziaływań międzymolekularnych, ale przede wszystkim na pochylenie osi molekuł i przez to zarówno na konformację wiązań chemicznych na interfejsie molekula-metal, jaki i na zwiększenie oddziaływania molekuly z powierzchnią metalu, co może być szczególnie

istotne w przypadku molekuł aromatycznych. Te zmiany mogą istotnie zwiększyć energię desorpcji układu, prowadząc do obserwowanej dwuetapowości procesu desorpcji. Taka dwuetapowość procesu desorpcji monowarstw aromatycznych tioli była również obserwowana wcześniej w analogicznych eksperymentach prowadzonych dla monowarstw na bazie naftalenu osadzonych na podłożu Au(111).²¹⁶

Profil temperaturowy monowarstwy zbudowanej z analogicznych molekuł z karboksylową grupą wiążącą również wskazuje na dwuetapowy proces desorpcji, w którym pierwszy z etapów zachodzi w temperaturze ~506 K, a drugi w ~524 K. Porównując temperatury pierwszych etapów desorpcji dla obu monowarstw wyraźnie widoczna jest wyższa o około 40 K temperatura desorpcji monowarstwy BP2COO/Ag.

Oszacowane wartości energii desorpcji dla zmierzonych próbek przedstawione zostały w **Tabeli 3** i wskazują na większą o około 0.15 eV energię desorpcji w przypadku monowarstwy BP2COO/Ag w stosunku do monowarstwy BP2S/Ag. W tym miejscu należy podkreślić, że energia desorpcji uzyskana dla monowarstwy BP2S/Ag ($E_D = 1.40$ eV) jest w granicach błędu identyczna z energią desorpcji wyznaczoną w eksperymentach dla w pełni alifatycznej monowarstwy HDT/Ag, zarówno przy użyciu tego samego układu doświadczalnego ($E_D = 1.42$ eV)¹³⁶, jak i w oparciu o znacznie wcześniejsze wyniki innej grupy badawczej ($E_D = 1.43$ eV).²¹⁷ Większa wartość energii desorpcji w przypadku monowarstwy z karboksylową grupą wiążącą jest wynikiem dość zaskakującym biorąc pod uwagę przeprowadzone ostatnio porównanie wpływu tiolowej i karboksylowej grupy wiążącej na stabilność termiczną monowarstw SAM na podłożu Ag(111).

W badaniach tych przeprowadzonych dla czysto aromatycznych monowarstw SAM na bazie naftalenu, z wykorzystaniem tego samego układu doświadczalnego, wykazano wyraźnie większą stabilność termiczną monowarstw z tiolową grupą wiążącą ($E_D = 1.69$ eV) w porównaniu do ich odpowiedników z grupą karboksylową ($E_D = 1.52$ eV).¹³⁶ Jak widać ten wynik jest przeciwny do analizowanego w tej pracy porównania monowarstw BP2S/Ag ($E_D = 1.40$ eV) oraz BP2COO/Ag ($E_D = 1.54$ eV), gdzie większą stabilność wykazują monowarstwy z grupą karboksylową. Przeciwna relacja stabilności termicznej obserwowana w obu eksperymentach wykonanych dla czysto aromatycznych i hybrydowych alifatyczno-aromatycznych monowarstw wskazuje, że stabilność może być powiązana nie tylko z samym typem grupy wiążącej molekułę z podłożem srebra (S- lub COO-), ale także z bezpośrednim lub pośrednim sposobem wiązania się grupy wiążącej z

aromatyczną częścią molekuł tworzących monowarstwę. Do dyskusji tego bardzo interesującego problemu wrócimy w kolejnych rozdziałach pracy, w których analizie poddano znacznie szerszą grupę monowarstw z karboksylową grupą wiążącą.

Tabela 3. Zestawienie otrzymanych temperatur desorpcji (T_D) oraz obliczonych dla nich energii desorpcji (E_D) dla obydwu mierzonych monowarstw SAM.

Warstwa	T_D [K]	E_D [eV]
BP2S/Ag(111) ¹	462 ± 17	1.40 ± 0.05
BP2S/Ag(111) ²	505 ± 10	1.54 ± 0.03
BP2COO/Ag(111) ¹	506 ± 11	1.54 ± 0.03
BP2COO/Ag(111) ²	524 ± 7	1.60 ± 0.02

6.11 Podsumowanie i Wnioski

Przedstawione badania spektroskopowe IRRAS oraz XPS dostarczyły informacji o tworzeniu się czystych i gęsto upakowanych monowarstw BP2S/Ag oraz BP2COO/Ag, dzięki którym możliwe było określenie ich grubości. Analiza stabilności termicznej wykonana za pomocą spektroskopii TP-SIMS pozwoliła wyznaczyć temperatury desorpcji poszczególnych monowarstw, a także oszacować ich energie desorpcji. Z kolei obserwacje mikroskopowe tych monowarstw potwierdziły formowanie przez nie wysoce uporządkowanych struktur, co umożliwiło obliczenie gęstości upakowania molekuł w monowarstwie, określenie wymiarów komórki elementarnej i w efekcie zaproponowanie modelu strukturalnego dla obu monowarstw. Pokazano także skuteczną metodę optymalizacji struktury BP2S/Ag poprzez podwyższenia temperatury roztworu podczas inkubacji podłoża, co znacząco poprawiło stopień uporządkowania zmniejszając koncentrację defektów.

Pomimo praktycznie identycznej struktury komórki elementarnej zarówno analiza spektroskopowa, jak i mikroskopowa, wskazują na zasadnicze różnice pomiędzy monowarstwami BP2COO/Ag i BP2S/Ag. Pierwsza z nich dotyczy pomiarów XPS, gdzie widoczne jest przesunięcie pozycji sygnału węgla C 1s monowarstwy BP2COO/Ag względem BP2S/Ag. Prawdopodobnie jest to związane z efektem elektrostatycznym, spowodowanym powstaniem monowarstwy dipolowej na interfejsie molekula-podłoże, w wyniku przesunięcia się ładunku pomiędzy grupą wiążącą, a podłożem Ag(111) i powstania

bardziej spolaryzowanego wiązania jonowego O–Ag w stosunku do mającego bardziej kowalencyjny charakter wiązania S–Ag. Kolejna bardzo istotna różnica pomiędzy tymi dwoma typami monowarstw jest widoczna w wielkości struktur domenowych, które dla monowarstw BP2COO/Ag otrzymanych w temperaturze pokojowej są niemal 30 razy większe niż dla monowarstw BP2S/Ag otrzymanych w tych samych warunkach. Ponieważ granice struktur domenowych tworzą naturalne defekty monowarstwy, to wzrost rozmiarów struktur domenowych prowadzi do zasadniczej redukcji koncentracji defektów. Oznacza to, że zmiana grupy wiążącej z grupy tiolowej na karboksylową pozwala dla monowarstw BP2COO/Ag przygotowanych w temperaturze pokojowej trzydziestokrotnie zmniejszyć koncentrację defektów w porównaniu do BP2S/Ag, co jest bardzo istotną zmianą jakości monowarstwy SAM szczególnie w odniesieniu do zastosowań w elektronice molekularnej, gdzie defekty monowarstwy mogą prowadzić do zwarcia w układzie elektroda-SAM-elektroda.

Kolejną istotną różnicą pomiędzy tymi dwoma typami monowarstw jest sposób ich formowania. Jak pokazano czas inkubacji po jakim powstaje monowarstwa BP2COO/Ag jest 300 krotnie krótszy w porównaniu do BP2S/Ag. Ta obserwacja nie tylko ma bardzo praktyczne znaczenie w odniesieniu do czasu i związanych z tym kosztów „produkcji” takich monomolekularnych pokryć, ale przede wszystkim, w połączeniu z jednocześnie 30 krotnym wzrostem wielkości struktur domenowych, wskazuje na fundamentalną różnicę w kinetyce procesów prowadzących do krystalizacji obu typów monowarstw. Aby wykluczyć istotny wpływ rozpuszczalnika w procesie formowania struktury monowarstw BP2COO/Ag, przeprowadzono kompletną analizę mikroskopową i spektroskopową monowarstwy utworzonej z molekuł BP2COOH w roztworze zarówno HEX:THF, jak i EtOH który był używany w formowaniu monowarstw BP2S/Ag. Otrzymane wyniki IRRAS, XPS oraz STM pokazały, że zastosowanie etanolu nie wpłynęło na adsorpcję oraz dyfuzję molekuł BP2COO po podłożu Ag(111) wskazując na to, że obserwowane przyspieszenie kinetyki adsorpcji oraz radykalne zmniejszenie koncentracji defektów w stosunku do analogicznych monowarstw BP2S/Ag jest wyłącznie efektem zmiany grupy kotwiczącej.

Wykazujące znacznie mniejszą koncentrację defektów monowarstwy BP2COO/Ag wykazują ponadto bardzo dużą stabilność. Jak pokazała przeprowadzona analiza mikroskopowa ich struktura nie ulega zmianie nawet po 12 miesiącach ekspozycji

w warunkach laboratoryjnych. Przeprowadzone pomiary mikroskopowe i spektroskopowe wykazały także, że struktura monowarstw BP2COO/Ag przygotowanych w etanolu nie różni się od tej przygotowanej w mieszaninie HEX:THF, co z jednej jest kolejnym istotnym technologicznie krokiem zmniejszającym kosztocłonność ich przygotowania.

Z kolei przeprowadzona analiza stabilności termicznej wykazała, że w przypadku BP2S/Ag proces desorpcji rozpoczyna się już przy temperaturze ok. 462 K; zaś dla BP2COO/Ag proces ten zachodzi w wyraźnie wyższej temperaturze wynoszącej ok. 506 K, co jednoznacznie potwierdza wyższą stabilność termiczną tej monowarstwy. Wyliczone na tej podstawie wartości energii desorpcji wynoszące dla monowarstw BP2S/Ag oraz BP2COO/Ag, odpowiednio, 1.40 eV oraz 1.54 eV pozwalają porównać uzyskane wyniki z danymi literaturowymi uzyskanymi dla czysto aromatycznych monowarstw z tiolową (1.69 eV) i karboksylową (1.52 eV) grupą wiążącą.¹³⁶ Przeciwna relacja wpływu tiolowej lub karboksylowej grupy wiążącej na stabilność termiczną monowarstw SAM w przypadku monowarstw czysto aromatycznych oraz alifatyczno-aromatycznych (hybrydowych) wskazuje na to, że stabilność termiczna nie zależy jedynie od wykorzystanej grupy wiążącej, ale także od sposobu w jaki grupa ta jest powiązana z molekułą. Szersza analiza tej kluczowej obserwacji jest przedmiotem kolejnych rozdziałów pracy.

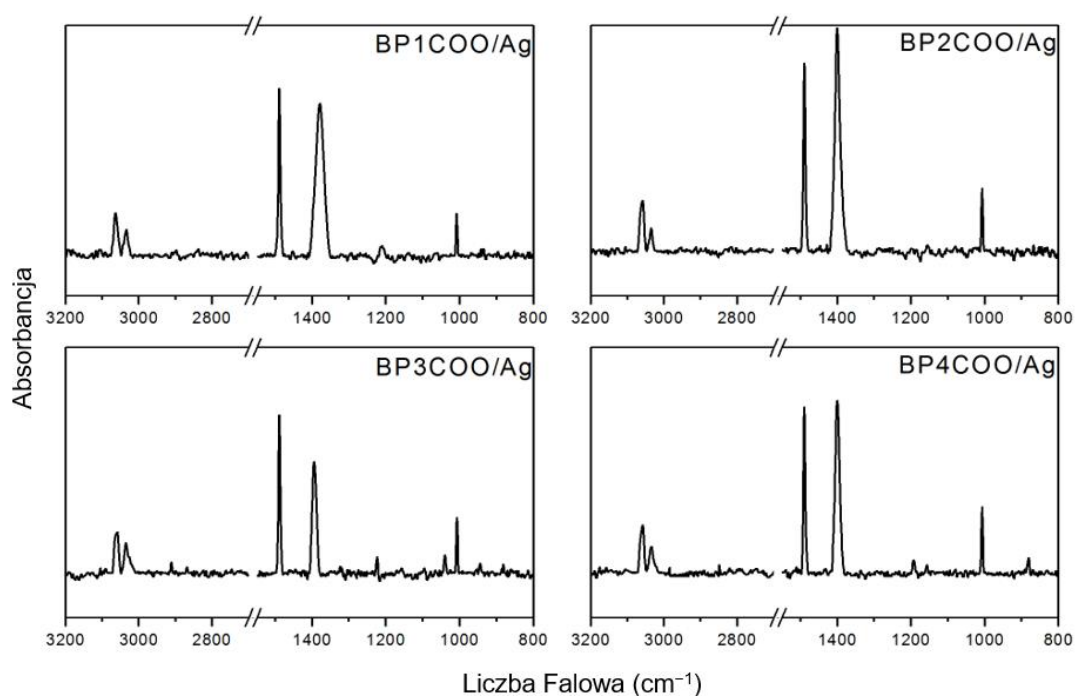
Łącząc wszystkie wnioski płynące z przedstawionego w tym rozdziale porównania obu monowarstw możemy stwierdzić, że zastosowanie karboksylowej grupy wiążącej umożliwia formowanie gęsto upakowanych monowarstw o bardzo wysokim poziomie uporządkowania, krótkim czasie otrzymywania oraz wysokiej stabilności termicznej i starzeniowej, stwarzając realne szanse konkretnych zastosowań technologicznych. Zebrane wnioski i obserwacje wyeksponowały nie tylko fundamentalną rolę grupy kotwiczącej na proces samoorganizacji monowarstw, ale także sens projektowania układów z hybrydowych molekuł alifatyczno-aromatycznych oraz zasadność używania podłoża srebrnego.

7. Efekt Parzystości w Homologicznej Serii BP n COO/Ag dla $n = 1-4$

Przedstawiona w poprzednim rozdziale analiza porównawcza samoorganizujących się monowarstw organicznych SAM zbudowanych z analogicznych hybrydowych molekuł alifatyczno-aromatycznych, różniących się jedynie grupą kotwiczącą wskazała na dominujący wpływ tego elementu molekuł na tworzone przez nie monowarstwy. Poprzez porównanie struktury monowarstwy BP2COO/Ag z karboksylową grupą wiążącą do jej odpowiednika z grupą tiolową, która jest najczęściej wykorzystywana do tworzenia monowarstw SAM, wykazano możliwość formowania znacznie lepiej uporządkowanych monowarstw na podłożu Ag(111). Ponadto układ cechowała niezwykle stabilność i bardzo krótki czas otrzymywania, które w sumie składają się na szerokie możliwości aplikacyjne. Kolejnym etapem analizy formowania układów aromatycznych SAM z karboksylową grupą wiążącą jest poznanie wpływu łącznika alifatycznego, oddzielającego aromatyczną część molekuł od grupy wiążącej, na strukturę monowarstwy. Inspiracją do przeprowadzenia takiej analizy stanowią wcześniejsze badania jakie prowadzono dla analogicznych monowarstw opartych na tiolowej i selenolowej grupie wiążącej.^{7,9,57,73,74,77,183,218} Jak wspomniano wcześniej, wykazano, że parzysta lub nieparzysta liczba grup metylenowych w łączniku alifatycznym determinuje strukturę krystaliczną monowarstwy oraz, że efekt ten jest odwrotny dla złota i srebra.^{77,78} W związku z tym, w celu optymalizacji struktury aromatycznych monowarstw SAM z karboksylową grupą wiążącą przeprowadzono badania mikroskopowe (LC-STM), spektroskopowe (IRRAS, XPS) oraz spektrometryczne (SIMS, TP-SIMS) dla homologicznego szeregu alifatyczno-aromatycznych monowarstw typu BP n COO z liczbą grup metylenowych $n = 1-4$ na podłożu Ag(111). Otrzymane rezultaty (za wyjątkiem analizy desorpcji termicznej) zostały opublikowane jako artykuł naukowy² w recenzowanym czasopiśmie *The Journal of Physical Chemistry C* oraz stanowią **drugą część** niniejszej rozprawy doktorskiej.

7.1 Analiza Spektroskopowa IRRAS

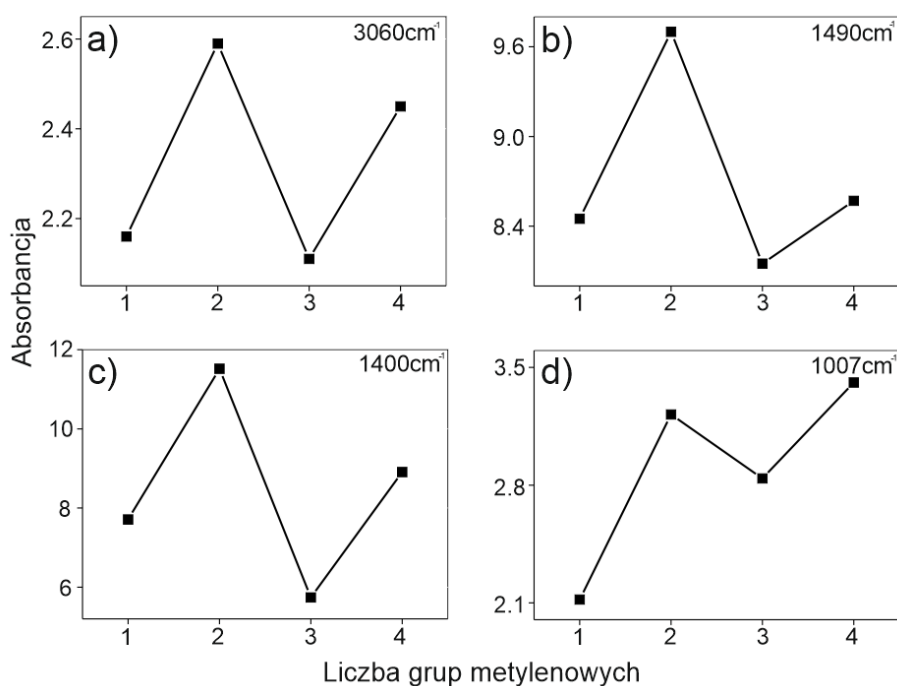
Szczegółowa analiza widma IRRAS dla aromatycznej monowarstwy z karboksylową grupą wiążącą została przedstawiona w pierwszej części niniejszej pracy doktorskiej. W celu uniknięcia powtórzeń, w tym rozdziale uwagę poświęcono przede wszystkim porównaniu widm pochodzących od czterech członków serii BPnCOO/Ag. Dla ułatwienia analizy danych spektroskopowych, widma zestawiono wspólnie na **Rysunku 41**.



Rysunek 41. Zestawienie widm IRRAS dla serii BPnCOO/Ag(111) dla $n = 1-4$.

Zgodnie z oczekiwaniami wszystkie widma otrzymane dla tej serii ujawniają wspólne, charakterystyczne pasma absorpcji w zakresach $\sim 3060\text{ cm}^{-1}$, $\sim 3035\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1489\text{ cm}^{-1}$ i $\sim 1007\text{ cm}^{-1}$. Pasma te związane są z aromatyczną częścią molekuly, którym przypisuje się drgania związane odpowiednio z: $\nu_{\text{s}}\text{C-H}$, $\nu_{\text{s}}\text{C-H}$, $\nu_{\text{s}}\text{C-C}$ i $\delta_{\text{in}}\text{C-H}$. Kolejnym wspólnym elementem wszystkich widm uzyskanych dla tej serii jest pasmo $\sim 1401\text{ cm}^{-1}$ związane z symetrycznymi drganiami rozciągającymi grupę karboksylową $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$, które zgodnie z poprzednimi badaniami spektroskopowymi dla BP2COO/Ag, potwierdza podwójne, symetryczne, wiązanie się molekuł do podłoża Ag(111) za pomocą obydwu tlenów grupy karboksylowej, przy jednoczesnej redukcji wodoru.^{65,190} Pasma te są dominujące pod względem intensywności tylko dla parzystych członków serii BPnCOO/Ag. Dla

monowarstw z nieparzystą liczbą grup metylenowych, dominujący w widmie staje się pik przy $\sim 1489\text{ cm}^{-1}$, przypisywany symetrycznym drganiom C-C części aromatycznej molekuł, co prawdopodobnie wynika z różnej orientacji części bifenylowej molekuł. Zgodnie z oczekiwaniami, na wszystkich widmach brak jest także pasma $\sim 807\text{ cm}^{-1}$ przypisywanego deformacyjnym drganiom C-H poza płaszczyzną w pierścieniu aromatycznym, z TDM zorientowanym prostopadłe do jego płaszczyzny. Stąd pierwszym wnioskiem płynącym z danych spektroskopowych IRRAS jest potwierdzenie formowania „stojących” monowarstw w całej serii. W celu bardziej szczegółowej analizy, dla wybranych czterech najintensywniejszych pasm: 3060 cm^{-1} , 1489 cm^{-1} , 1401 cm^{-1} oraz 1007 cm^{-1} , na **Rysunku 42** przedstawiono wykresy zależności absorbancji od liczby jednostek CH_2 w alifatycznej części molekuły.

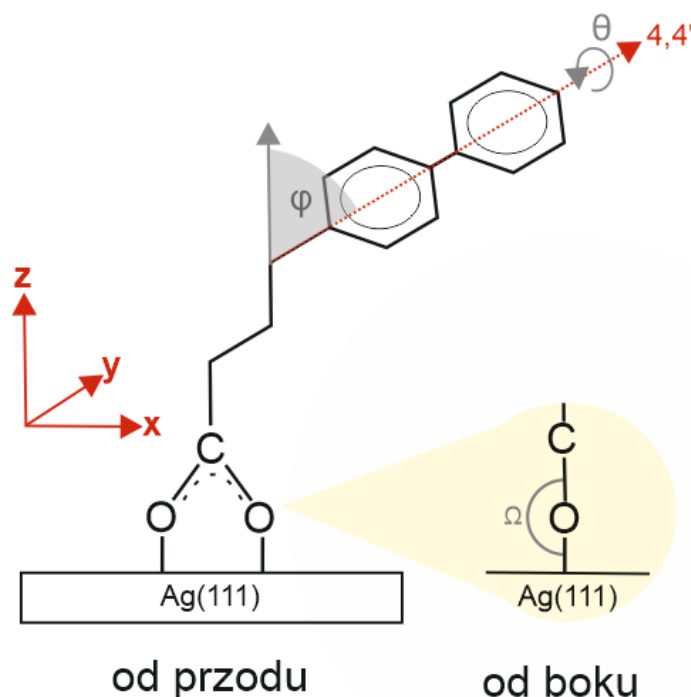


Rysunek 42. Zależność absorbancji od liczby grup metylenowych dla wybranych pasm: **(a)** 3060 cm^{-1} ; **(b)** 1490 cm^{-1} ; **(c)** 1400 cm^{-1} ; **(d)** 1007 cm^{-1} . Więcej informacji w tekście.

Tak zestawione dane dostarczają kilku ważnych informacji na temat tworzenia i struktury powstałych monowarstw. Przede wszystkim pokazują wyraźny efekt parzystości w absorbancji pasm w zależności od liczby n grup metylenowych. Oscylacje o największej amplitudzie zaobserwowano przy paśmie 1401 cm^{-1} , przy czym średnio wynoszą one ok.

25%. Co ważne, fluktuacje są zgodne w fazie dla wszystkich czterech charakterystycznych pasm. Wyraźny spadek absorpcji obserwowany jest we wszystkich przypadkach pomiędzy $n = 2$ i $n = 3$, zaś najsilniejszy wzrost obserwuje się pomiędzy $n = 1$ oraz $n = 2$. Silny efekt parzystości przejawia się zdecydowanie większą intensywnością pasm pochodzących od monowarstw z parzystą liczbą n grup metylenowych. Widoczne różnice w intensywności najprawdopodobniej są związane zarówno ze zmianami w upakowaniu monowarstw, jak i z możliwą zmianą orientacji w stosunku do metalu zarówno części bifenylowej, jak i grupy wiążącej COO^- . Ten ostatni czynnik jest związany z powierzchnowymi regułami wyboru SSR dla absorpcji promieniowania IR przez molekuly na powierzchni metalu. Aby ułatwić analizę możliwych zmian w orientacji molekuł analizowanej serii na **Rysunku 43** przedstawiono schematycznie konfigurację molekuly BP3COO. W oparciu o wcześniejsze badania przyjęto najkorzystniejszą energetycznie konfigurację alifatycznego łańcucha – konformację trans, w której grupy metylowe znajdują się najdalej od siebie oraz założenie, że pierścienie fenyłowe w warstwie SAM są koplanarne tzn., że współdziela jedną płaszczyznę.^{65,219} Orientację w przestrzeni przedstawionej molekuly określają: kąt skręcenia części bifenylowej θ w stosunku do płaszczyzny łańcucha alifatycznego w konfiguracji trans, kąt φ odchylenia tej części molekuly od normalnej do podłoża zawarty pomiędzy osią 4,4' grupy bifenylowej, a osią Z na **Rysunku 43** oraz kąt Ω określający pochylenie płaszczyzny karboksylowej grupy wiążącej molekułę do podłoża.

BP3COO/Ag



Rysunek 43. Charakterystyczne kąty i kierunki TDM na przykładzie molekuly BP3COOH przyłączonej do podłoża Ag(111), widok od przodu i boku. Znaczenie użytych symboli: 4,4'–oś grupy bifenylowej; θ –kąt skręcenia części bifenylowej; φ –kąt odchylenia głównej osi 4,4' od osi Z wskazującej normalną do podłoża, Ω –kąt wiązania Ag-O-C.

Zgodnie z powierzchniowymi regułami wyboru absorpcja promieniowania IR jest możliwa jedynie dla normalnej do powierzchni metalu składowej dipolowego momentu przejścia μ . Stąd natężenie danego pasma IR (oznaczone jako I) pochodzącego od monowarstwy molekuł na powierzchni metalu zależy od koncentracji molekuł na powierzchni (którego odwrotnością jest powierzchnia s przypadająca na jedną molekułę) oraz od kąta α jaki tworzy wektor μ z kierunkiem normalnej do powierzchni zgodnie ze wzorem⁶⁵:

$$I \sim \frac{|\mu \cos \alpha|^2}{s}. \quad (22)$$

Należy podkreślić, że dla drgań występujących w części aromatycznej molekuly, kąt α nie musi być w prosty sposób powiązany z kątem φ pochylenia molekuly (w stosunku do normalnej do powierzchni), z uwagi na kąt θ określający skręcenie płaszczyzny pierścieni grupy bifenylowej, który nie jest znany i najprawdopodobniej różny dla różnych

struktur SAM z grupą bifenylową.⁷¹ Tylko w przypadku drgań dla których wektor μ jest równoległy do kierunku osi 4,4' (jak zaznaczono na **Rysunku 43**) interpretacja zmian intensywności pasm absorpcyjnych może być stosunkowo prosto powiązana ze zmianą kąta φ pochylenia osi molekuly (oś 4,4'), który jest w tym przypadku tożsamy z kątem α . Taki warunek spełniają właśnie pasma absorpcyjne $\sim 1489\text{ cm}^{-1}$ i $\sim 1007\text{ cm}^{-1}$, dla których systematycznie mniejsza intensywność dla BPnCOO/Ag z nieparzystą liczbą n , wskazuje na większe pochylenie osi molekuł formujących te monowarstwy (zwiększenie kąta α), co dodatkowo skutkuje zwiększeniem pola powierzchni przypadającego na jedną molekułę.

Kolejnym pasmem, którego intensywność można stosunkowo łatwo powiązać z geometrią adsorpcji molekuł jest pasmo $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ związane z drganiami grupy wiążącej COO^- . Biorąc pod uwagę, że wektor μ związany z tymi drganiami jest równoległy do osi wiązania C–COO,¹⁹² mniejsza intensywność absorpcji tego pasma zaobserwowana dla BPnCOO/Ag z nieparzystą liczbą n wskazuje na większe pochylenie płaszczyzny wiążącej grupy karboksylowej w kierunku podłoża dla tych monowarstw (mniejszą wartość kąta Ω na **Rysunku 43**). Zakładając, że dla monowarstw z parzystą wartością parametru n oś wiązania C–COO jest praktycznie prostopadła do powierzchni podłoża oraz biorąc pod uwagę wartości powierzchni na jedną molekułę (jakie zostały zgrubnie oszacowane w **Paragrafie 7.3** i **7.4** na podstawie analizy STM oraz XPS), możemy z Równania (22) wyliczyć stosunek intensywności zmierzonych sygnałów IRRAS (**Rysunek 43c**) dla $n = 2$ oraz $n = 3$ i oszacować wartość kąta pochylenia płaszczyzny wiązania karboksylowego względem normalnej do powierzchni dla $n = 3$ na około 40° . Celem tego oszacowania, biorąc pod uwagę ograniczoną dokładność założeń, jest pokazanie, że wartość kąta pochylenia płaszczyzny wiązania COO^- jest znaczna i wyraźnie zmienia geometrię wiązania nieparzystych molekuł w szeregu homologicznym monowarstw BPnCOO/Ag.

7.2 Analiza Spektroskopowa XPS

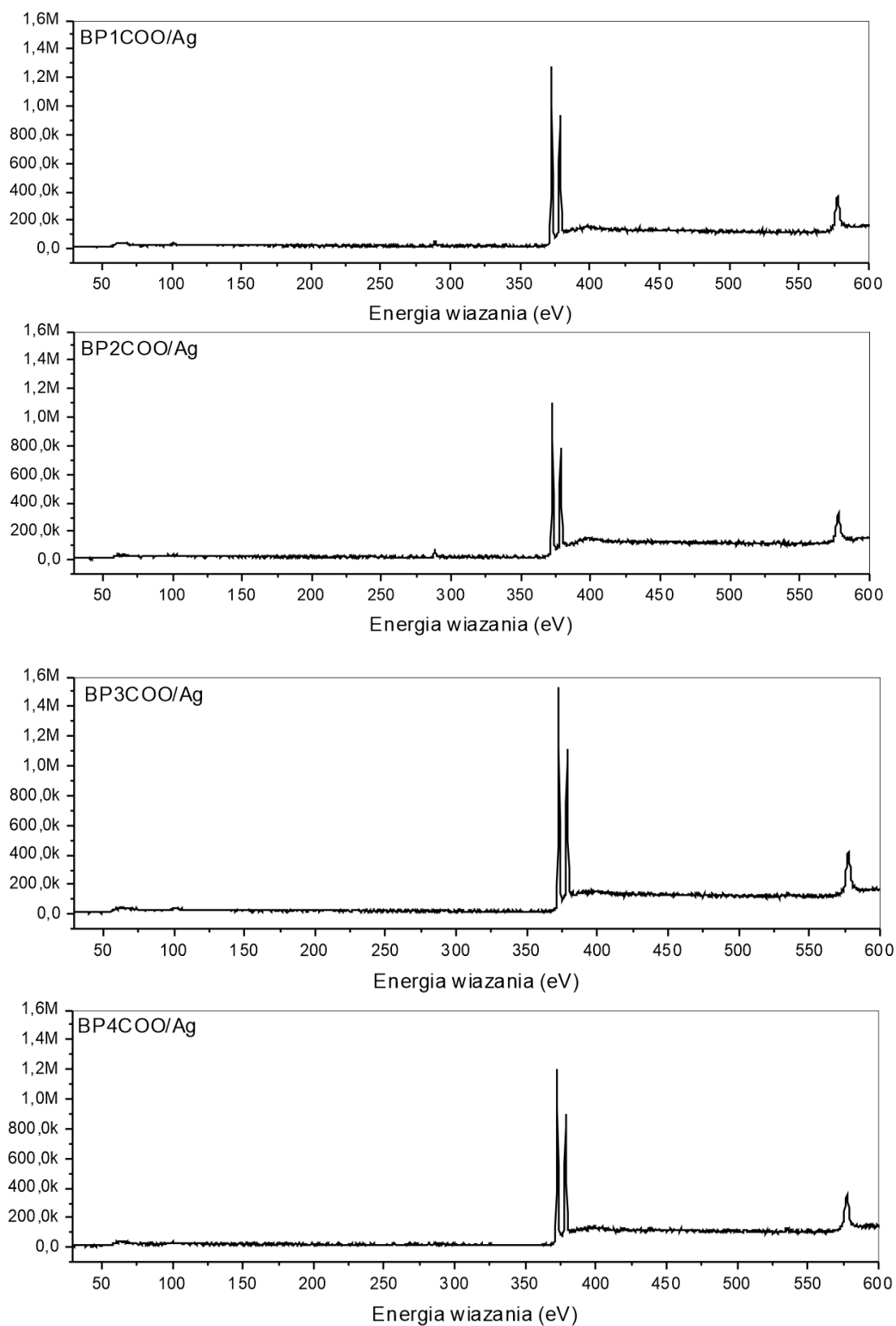
Kolejnym etapem badań było wykonanie pomiarów XPS dla omawianej serii BPnCOO/Ag $n = 1-4$. Na **Rysunku 44** przedstawiono widma przeglądowe w szerokim zakresie energii wiązania (0–600 eV), natomiast szczegółowe skany zakresów widmowych odpowiadające sygnałom Ag 3d, C 1s oraz O 1s zostały przedstawione na **Rysunku 45**. W

celu analizy otrzymanych sygnałów najpierw odcięto nieelastyczne tło metodą Shirley'a, a następnie dopasowano piki opisane funkcją Voigt'a, w celu określenia zarówno położenia maksimum energii wiązania jak i intensywności sygnału mierzonej jako pole pod pikiem.

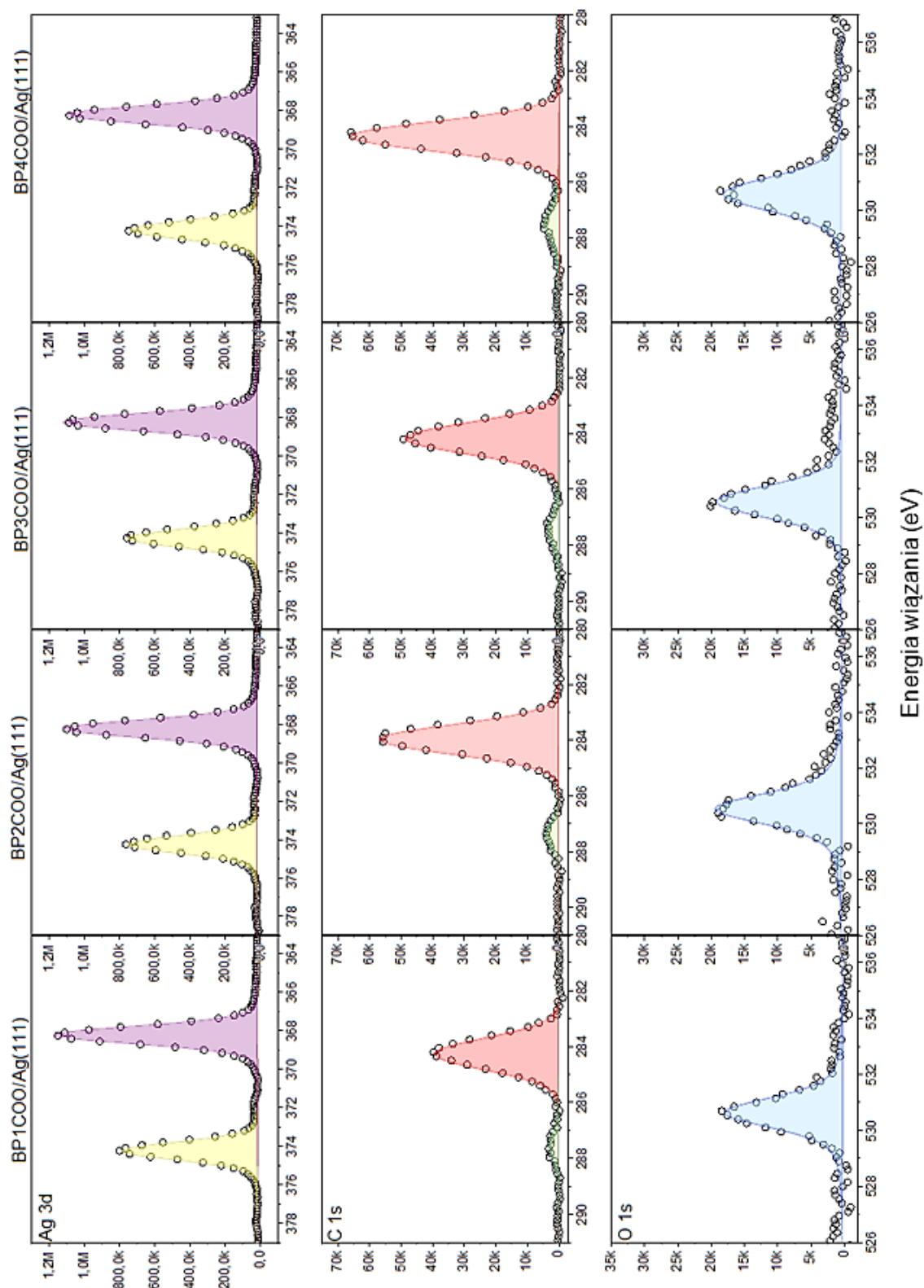
Sygnał pochodzący od podłoża Ag(111) analizowano poprzez dublet Ag 3d_{3/2} (374.2 eV) i Ag 3d_{5/2} (368.2 eV). Jak pokazano na **Rysunku 46a** intensywność tego sygnału ogólnie maleje wraz ze wzrastającą liczbą n grup metylenowych (widoczne również na **Rysunku 45**). Spadek ten jest jednak znaczący jedynie pomiędzy $n = 1$ i 2 oraz $n = 3$ i 4 , zaś pomiędzy $n = 2$ i 3 widać wyraźne osłabienie trendu (**Rysunek 45a**), co wskazuje na dodatkowy wpływ efektu parzystości na wielkość tego sygnału.

Kolejnym analizowanym sygnałem jest sygnał pochodzący od węgla C 1s, w którego skład wchodzi dwa piki fotoemisyjne, to jest: dominujący pik przy energii wiązania ~ 284.0 eV, którego obecność jest powiązana z węglami w aromatycznej części molekuly oraz znacznie mniej intensywny pik przy energii wiązania ~ 287.3 eV, właściwy dla emisji z grupy COO⁻, który potwierdza, włącznie z danymi z IRRAS, tworzenie się podwójnego wiązania tlen-metal. Sumaryczny sygnał pochodzący z zakresu C 1s w funkcji liczby n przedstawiono na **Rysunku 46b**. Otrzymana zależność wykazuje bardzo wyraźny efekt parzystości połączony ze wzrostem poziomu sygnału dla rosnących wartości liczby n , co jest w pełni uzasadnione wzrostem liczby atomów węgla przypadających na daną molekulę szeregu homologicznego. Co bardzo istotne faza efektu parzystości obserwowana w sygnale węgla jest przeciwna do tej jaką można zaobserwować w efekcie parzystości widocznym dla sygnału Ag. Ta przeciwna zależność sygnałów podłoża metalicznego i węgla, widoczna zarówno w zakresie fazy efektu parzystości, jak i w ogólnym trendzie wzrostu/spadku sygnałów jest spodziewana, z uwagi na zwiększenie tłumienia sygnału podłoża ze wzrostem monowarstwy molekularnej i wskazuje na efekt parzystości w grubości monowarstwy.

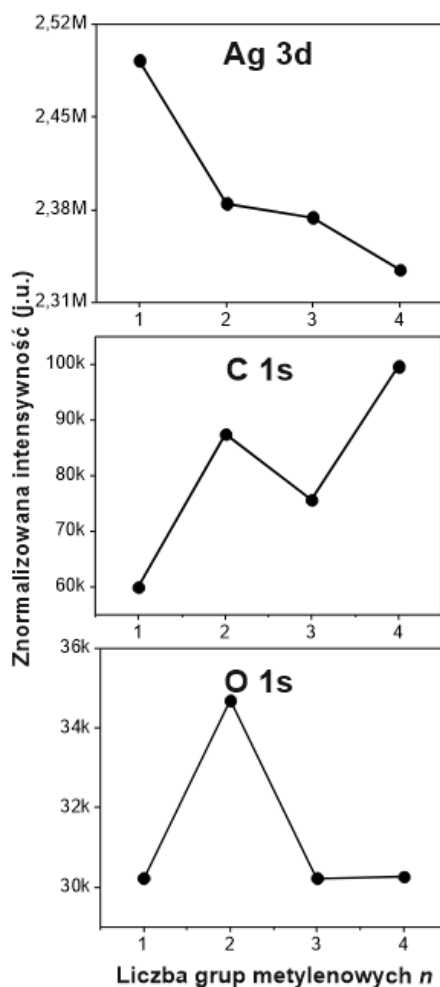
Ostatni analizowany sygnał spektroskopowy to pik O 1s. Zarówno fakt bardzo symetrycznej postaci tego sygnału jak i położenie jego maksimum przy energii wiązania ~ 530.5 eV potwierdza emisję z grupy COO⁻, która tworzy podwójne symetryczne wiązanie O–Ag. Intensywność sygnału O 1s przedstawiona w postaci zależności od liczby n na **Rysunku 46c** wykazuje nieznaczny efekt parzystości dla wartości $n = 1-3$.



Rysunek 44. Oryginalny przegląd XPS dla całego zakresu energetycznego odpowiednio dla wszystkich członków serii $\text{BP}_n\text{COO/Ag}(111)$.



Rysunek 45. Zestawienie widm XPS dla serii BP n COO/Ag(111) kolejno w kolumnach dla $n = 1-4$ oraz w rzędach dla zakresu Ag 3d, C 1s i O 1s.



Rysunek 46. Suma znormalizowanego pola powierzchni pod pikiem sygnałów XPS dla (a) Ag 3d; (b) C 1s; (c) O 1s w zależności od liczby grup metylenowych n w serii monowarstw BP n COO/Ag. Więcej informacji w tekście.

7.3 Analiza Mikroskopowa STM

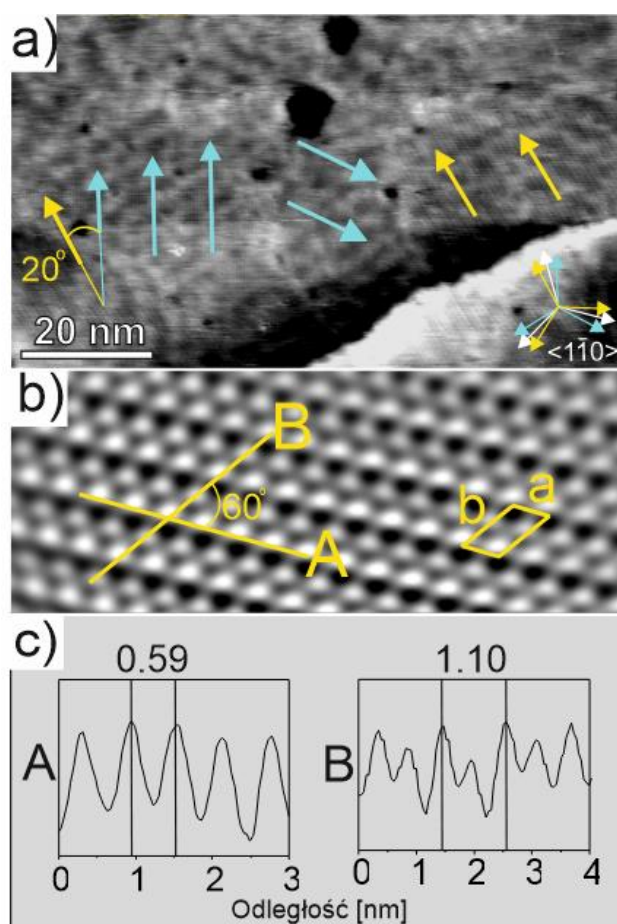
Kończącą część pracy stanowi analiza mikroskopowa serii BP n COO/Ag(111), dla $n = 1-4$. Szczegóły eksperymentalne przygotowania wykorzystanych w pracy podłoży Ag/mika oraz osadzania na nich monowarstw SAM, jak również prowadzenia pomiarów LC-STM przedstawiono w **Rozdziale 4.1** i **5.4.1**. Zawarta w tym rozdziale analiza danych mikroskopowych otrzymanych dla homologicznej serii została podzielona na krótkie podrozdziały zawierające dane najpierw dotyczące monowarstw z parzystą liczbą grup metylenowych tj. BP2COO/Ag i BP4COO/Ag, a następnie z nieparzystą wartością tego

parametru tj. BP1COO/Ag oraz BP3COO/Ag, ze względu na różnice w poziomie ich uporządkowania.

7.3.1 BP2COO/Ag

Analiza topograficznych obrazów STM dla BP2COO/Ag została szczegółowo omówiona w pierwszej części pracy doktorskiej, dlatego aby uniknąć powtórzeń, poniżej przedstawiono jedynie skrót i uzupełnienie informacji na podstawie kolejnej serii pomiarów, w celu późniejszego zestawienia wyników dla całej serii danych.

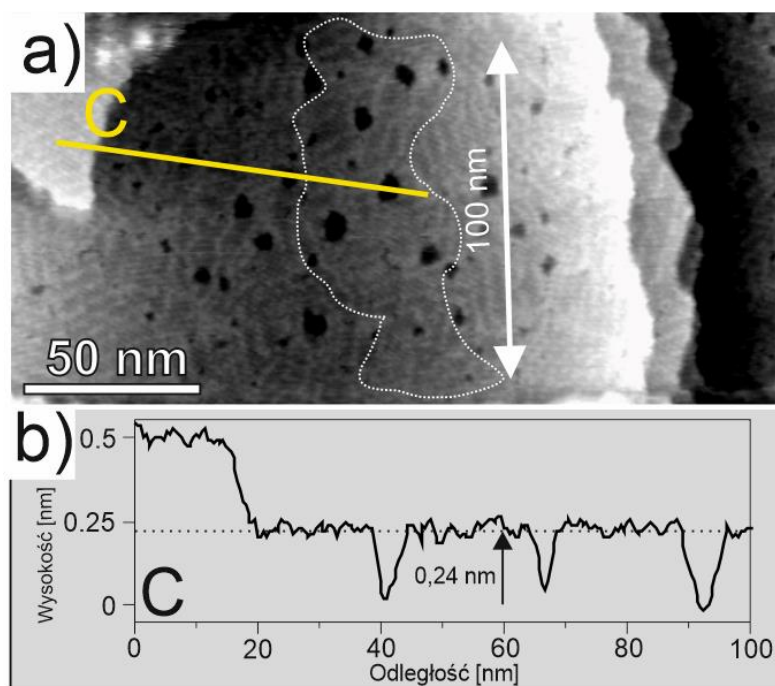
Karboksylowa monowarstwa BP2COO utworzyła w czasie 5 minut wysoce uporządkowaną, dwuwymiarową strukturę o średnim rozmiarze obserwowanych domen ok. 100 nm. Na obrazach STM widoczne są jasno-ciemne pasma, pochodzące z relaksacji naprężeń powstających podczas tworzenia się domen rotacyjnych i będące modulacją kontrastu nadłożoną na niezaburzoną sieć molekularną. Zaobserwowano także zmienny kontrast w co drugim rzędzie molekuł, zgodnie ze wspomnianą wcześniej strukturą typu *herringbone* charakterystyczną dla monowarstw tworzonych przez molekuły aromatyczne.^{1,7,9,71,74,145,206,207} Utworzone rzędy molekuł odbiegają od kierunków wysokiej symetrii $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ podłoża Ag(111) o ok. $\pm 10^\circ$, co prowadzi do powstania 6 kierunków domen rotacyjnych, będących wynikiem potrójnej symetrii podłoża oraz symetrii lustrzanej, tak jak zaznaczono to na **Rysunku 47**. Rozmiary komórki elementarnej, zmierzone na podstawie odpowiednich przekrojów A i B, w przybliżeniu wyniosły $a = 0.59 \pm 0.02$ nm i $b = 1.10 \pm 0.04$ nm, a obliczona powierzchnia na molekułę wyniosła ~ 0.283 nm².



Rysunek 47. (a) Topograficzny obraz STM monowarstwy BP2COO/Ag(111) przygotowanej w temperaturze pokojowej w czasie 5 minut. Żółtymi i błękitnymi strzałkami zaznaczono kierunki obserwowanych domen rotacyjnych, będących w symetrii lustrzanej. Kierunek $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ powierzchni Ag(111) oznaczono białymi strzałkami; **(b)** obraz w skali molekularnej, z zaznaczoną na żółto komórką elementarną o wymiarach $a \approx 0.59$ nm i $b \approx 1.10$ nm, na podstawie zmierzonych przekrojów A i B, przedstawionych w **(c)** w postaci wykresów na szarym tle.

Szczegółowy przegląd zdjęć STM wykonanych w dużej skali ujawnił formowanie się charakterystycznych depresji, widocznych na **Rysunku 48a**, w postaci czarnych wgłębień. Białą linią przerywaną zaznaczono największą z obserwowanych domen rotacyjnych o średnicy ~ 100 nm, wewnątrz której zaobserwowano kilkanaście depresji o zróżnicowanych średnicach. W celu precyzyjnego określenia pochodzenia widocznych wgłębień wykonano przekrój C przedstawiony na **Rysunku 48b**. Miejsce wykonania przekroju zaznaczono linią żółtą na **Rysunku 48a** i zostało ono wybrane tak, aby obejmowało zarówno wgłębienia, jak i stopień monoatomowy srebra. Dzięki takiemu zabiegowi z

łatwością można stwierdzić, że głębokość depresji jest porównywalna do wysokości stopnia atomowego podłoża Ag(111) i wynosi ok. 0.24 nm.



Rysunek 48. (a) Topograficzny obraz STM monowarstwy BP2COO/Ag z zaznaczoną białą linią przerywaną domeną rotacyjną o średnicy ok. 100 nm; (b) Przekrój C, wykonany w miejscu zaznaczonym żółtą linią na rysunku (a). Linią przerywaną oraz czarną strzałką zaznaczono wysokość stopnia atomowego srebra. Więcej informacji w tekście.

Wynik ten nie jest zaskakujący, jeśli odniesie się go do literatury, albowiem tego typu wgłębienia były już wcześniej obserwowane podczas tworzenia samoorganizujących się monowarstw np. dla tioli,^{9,41,207,220,221} selenoli^{6,7,48,222} czy alkinów,²²³ jednakże wszystkie te badania zostały wykonane na podłożu Au(111). Zdecydowanie mniej prac odnosi się do podłoża Ag(111) i co ciekawe, dotyczą one jedynie SAMów z tiolową^{1,182,224} lub selenolową⁶ grupą wiążącą. Zgodnie z najlepszą wiedzą autora niniejszej pracy doktorskiej, w literaturze brak jest prac pokazujących efekt występowania depresji monatomowych w przypadku karboksylowej grupy wiążącej. Co więcej, istniejące artykuły pokazujące możliwość tworzenia SAMów z karboksylową grupą wiążącą^{11,46} nie odnoszą się do czystego podłoża srebrnego, a do dwuwarstwy atomowej srebra osadzonej na złocie. W aspekcie tworzenia się monatomowych depresji, kluczowe znaczenie ma mobilność

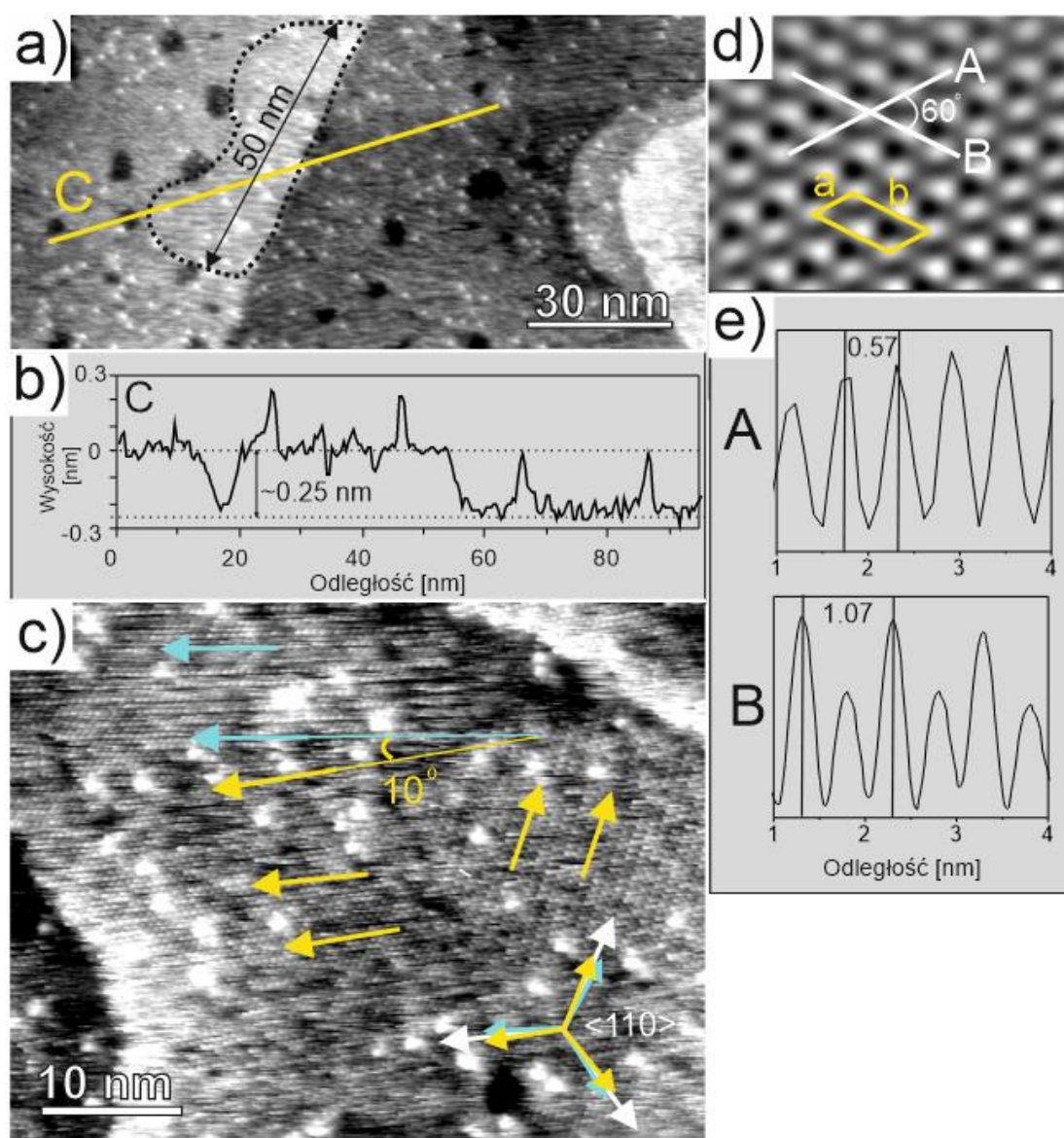
przypowierzchniowych atomów podłoża, co w przypadku użycia takiego podłoża mogło być utrudnione.

7.3.2 BP4COO/Ag

Drugi analizowany układ z parzystą liczbą grup metylenowych BP4COO/Ag został przedstawiony w postaci przeglądu obrazów STM na **Rysunku 49**. Widoczna adsorpcja molekuł prowadzi do powstania domen rotacyjnych o średnicy ~ 50 nm i wysokim poziomie wewnętrznej organizacji, z widocznym motywem zmiany kontrastu w co drugim rzędzie molekularnym, który jest typowy dla struktury upakowania typu *herringbone*. Molekularna skala obrazowania monowarstwy (**Rysunek 49c**) ujawniła, że podobnie jak dla monowarstwy BP2COO/Ag rzędy molekularne struktury BP4COO/Ag są odchylone o niewielki kąt od kierunków wysokiej symetrii $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ na powierzchni Ag(111), co prowadzi w wyniku symetrii lustrzanej do powstania 6 domen rotacyjnych w tym układzie. W odróżnieniu jednak od układu BP2COO/Ag, w tym przypadku kąt odchylenia kierunku domen rotacyjnych jest około dwukrotnie mniejszy i pozostaje na poziomie $\pm 5^\circ$. Na ostatnim obrazie (**Rysunek 49d,e**) zaznaczono komórkę elementarną o wymiarach $a = 0.57 \pm 0.03$ nm i $b = 1.07 \pm 0.05$ nm, zmierzonych na podstawie przekrojów A i B, przecinających się pod kątem 60° . Implikuje to, razem z obecnością dwóch molekuł na komórkę elementarną, powierzchnię na molekułę wynoszącą około 0.264 nm^2 .

Cechą charakterystyczną obserwowanej monowarstwy jest obecność nie tylko opisywanych w poprzednim paragrafie depresji, ale także licznych wysp, o średnicy w zakresie 1–10 nanometrów. Oba rodzaje defektów rozmieszczone są stochastycznie. Zaznaczony na żółto na **Rysunku 49b**, przekrój C ujawnił, że zarówno głębokość depresji, jak i wysokość wysp jest identyczna z wysokością monoatomowego tarasu podłoża Ag(111) i w przybliżeniu równa ~ 0.24 nm. W konsekwencji, podobnie jak w przypadku monowarstwy BP2COO/Ag, można stwierdzić, że obserwowane defekty podłoża są efektem migracji atomów podłoża i nie wynikają z brakujących molekuł w strukturze monowarstwy. Tworzenie się monoatomowych wysp podłoża podczas formowania samoorganizujących się monowarstw SAM na srebrze było wcześniej raportowane w pracach dotyczących zarówno aromatycznych^{6,141} jak i alifatycznych^{48,182} monowarstw tioli i selenoli. Na podłożu

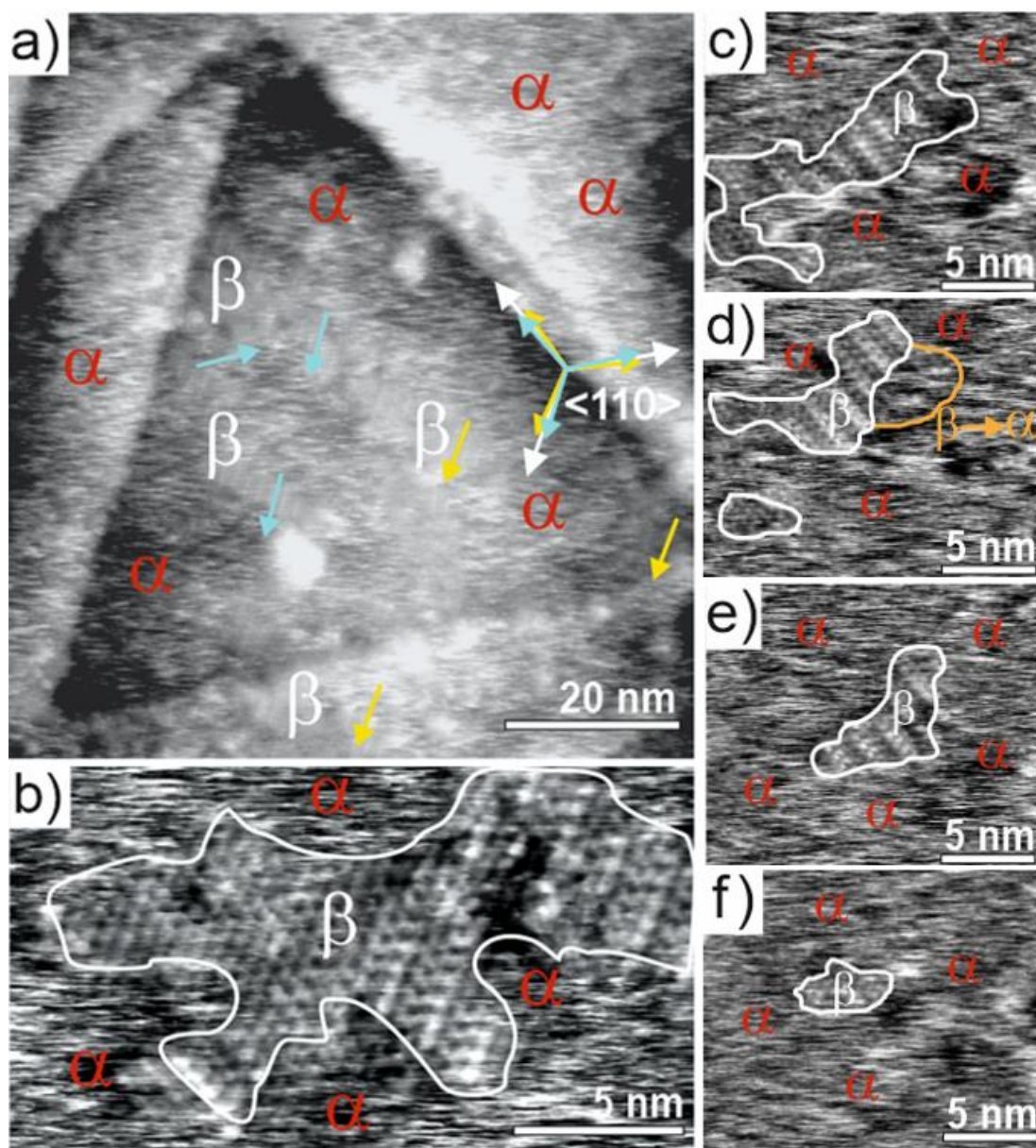
Au(111) obserwowano je jednak jedynie w przypadku aromatycznych wersji molekuł z tiolową^{41,220,225,226} i selenolową⁶ grupą wiążącą, co wskazuje na nieco odmienny mechanizm formowania monowarstw na obu metalach.



Rysunek 49. Przegląd i analiza topograficznych obrazów STM dla monowarstwy BP4COO/Ag utworzonej w temperaturze pokojowej. **(a)** Na czarno zaznaczono średni rozmiar obserwowanych domen rotacyjnych (50 nm); **(b)** Wykres przedstawiający przekrój C, zaznaczony żółtą linią na obrazku **(a)**; **(c)** Przybliżony obraz powierzchni na którym żółtymi i błękitnymi strzałkami oznaczono 6 różnych kierunków domen rotacyjnych, będących w symetrii lustrzanej i powstałych na skutek zrotowania o ok. $\pm 5^\circ$ kierunku $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ powierzchni Ag(111) oznaczonego białymi strzałkami; **(d)** Na obrazie w skali molekularnej, na żółto oznaczono komórkę elementarną o wymiarach $a \approx 0.57$ nm i $b \approx 1.07$ nm, zmierzonych na podstawie przekrojów A i B, zaznaczonych białymi liniami i przedstawionych poniżej w postaci wykresów A i B pokazanych w **(e)**.²

7.3.3 BP1COO/Ag

Na **Rysunku 50** przedstawiono zbiór danych STM uzyskanych dla monowarstwy BP1COO/Ag. Wynika z nich, że struktury powierzchniowe utworzone przez molekuły z pojedynczą grupą metylenową nie wykazują stopnia uporządkowania porównywalnego z molekułami z parzystą liczbą grup CH₂. Obrazy uzyskane dla tej próbki w dużej skali ujawniają za to współistnienie dwóch różnych faz, oznaczonych na **Rysunku 50a**, jako α i β . Dokładna analiza struktur pokazuje, że dominująca na powierzchni faza α nie wykazuje żadnego uporządkowania molekularnego i charakteryzuje się w obrazie STM poziomymi liniami w kierunku szybkiego skanowania (kierunek poziomy). Ta obserwacja wskazuje na przesuwanie się molekuł monowarstwy podczas procesu obrazowania przez STM, które najwyraźniej tworzą quasi-ciekłą, mobilną, strukturę na powierzchni Ag(111). W przeciwieństwie do quasi-ciekłej fazy α znacznie mniejsza część powierzchni pokryta jest fazą β , która wykazuje widoczne uporządkowanie w obrębie niewielkich domen o średnicy ~5–15 nm. Jak pokazuje jednak seria czterech kolejnych obrazów STM wykonanych w tej samej lokalizacji obejmującej jedną z domen fazy β (zaznaczona białą linią na **Rysunku 50c–f**) struktura ta, choć wykazująca pewne uporządkowanie, jest bardzo niestabilna i w efekcie kilku kolejnych skanów obrazowania STM stopniowo „topnieje” zmieniając się całkowicie w quasi-ciekłą fazę α . Biorąc pod uwagę niewielkie rozmiary domen fazy β , dużą koncentrację defektów w obrębie domen oraz, co kluczowe, bardzo niską stabilność podczas skanowania mikroskopem STM, nie można przeprowadzić bardziej szczegółowej analizy tej quasi-uporządkowanej struktury. Na podstawie kierunków powierzchni Ag(111) zaznaczonych na **Rysunku 50a** oraz fragmentów struktur molekularnych widocznych w niektórych z niewielkich domen fazy β na tym obrazie (zaznaczonych żółtymi i niebieskimi strzałkami), można jedynie stwierdzić, że podobnie jak dla uporządkowanych struktur molekularnych charakteryzujących parzyste monowarstwy BP_nCOO/Ag (w szczególności BP4COO), kierunek rzędów molekularnych jest nieznacznie odchylony do kierunków wysokiej symetrii $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ na powierzchni Ag(111).

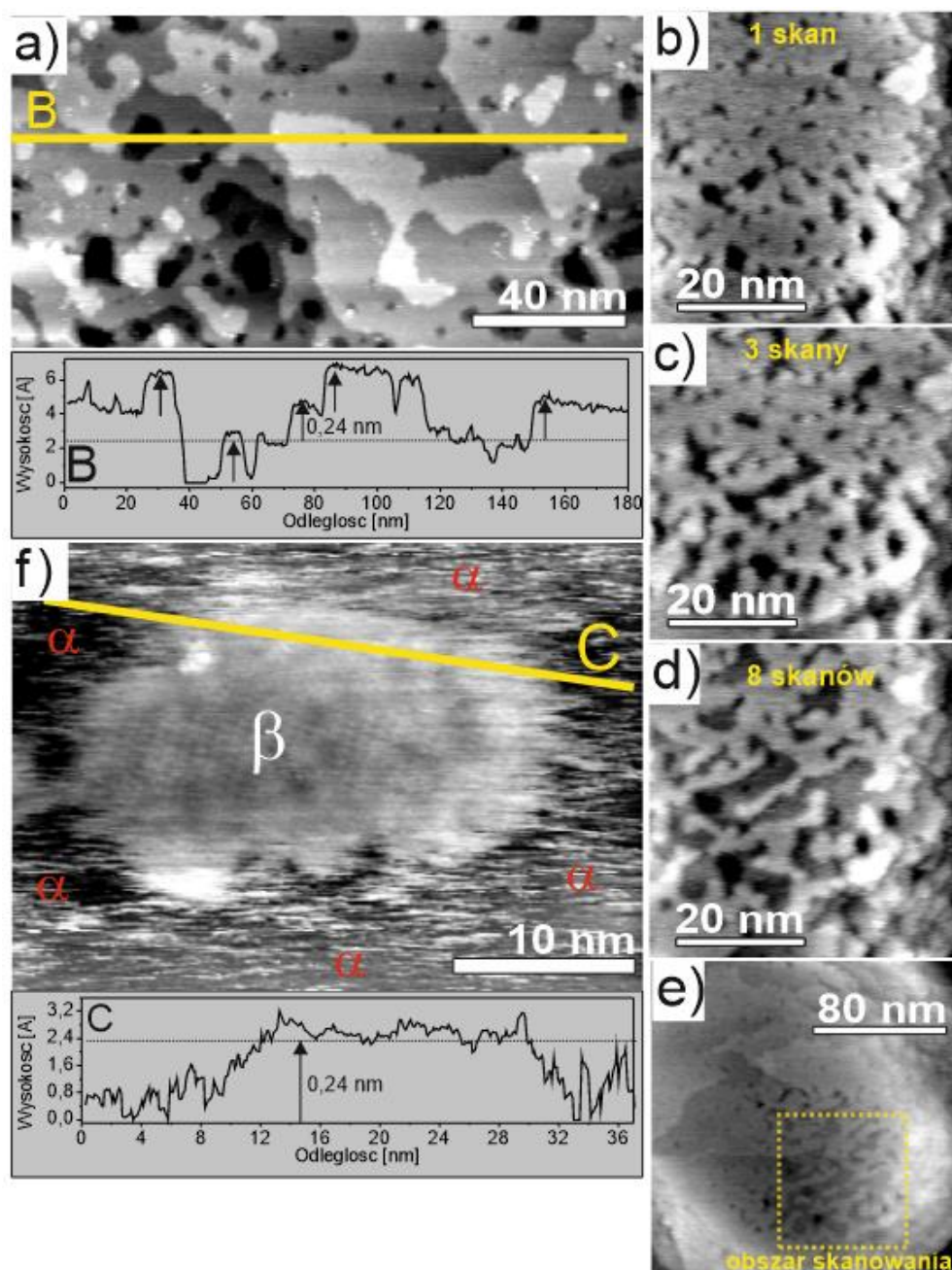


Rysunek 50. Przegląd i analiza nanostruktur utworzonych z molekuł BP1COOH na podłożu Ag(111) w temperaturze pokojowej. Obrazy STM odpowiednio w dużej (**a**) i małej (**b**) skali z zaznaczonymi współistniejącymi fazami: α – ciekłą (na czerwono) oraz β – quasi-uporządkowaną (na białą). Białymi strzałkami zaznaczono kierunki wysokiej symetrii $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ na powierzchni Ag(111), żółtymi i niebieskimi strzałkami oznaczono kierunki zaobserwowanych rzędów molekularnych. Ze względu na dużą mobilność molekuł widoczną w postaci charakterystycznych pociągnięć obrazu w kierunku skanowania, wykonano serię 4 obrazów tego samego obszaru (**c–f**). Widać na nich wyraźnie topnienie i stopniową przemianę quasi-uporządkowanej fazy β w ciekłą fazę α (dobrze widoczne miejsca przejścia fazowego zaznaczono na pomarańczowo) indukowaną skanowaniem przez STM.²

7.3.4 BP3COO/Ag

Ostatnim analizowanym układem jest monowarstwa utworzona z molekuł BP3COOH, tj. kolejna z nieparzystą liczbą jednostek CH₂. Mikroskopowy przegląd utworzonych struktur wskazał na ich bardzo niski poziom organizacji. Jednakże, w odróżnieniu od wszystkich analizowanych wcześniej monowarstw BP n COO/Ag, zebrane obrazy STM w dużej skali (patrz **Rysunek 51**) nie ujawniły charakterystycznych krawędzi stopni podłoża Ag(111) wzdłuż kierunków wysokiej symetrii $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, co uniemożliwiło orientację próbki. Należy podkreślić w tym miejscu, że charakterystyczne krawędzie podłoża Ag(111) biegnące w kierunkach $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ są wyraźnie obserwowane dla natywnie przygotowanych epitaksjalnych warstw Ag(111) na podłożu miki,¹⁸⁶ jak również dla wszystkich innych analizowanych wcześniej monowarstw BP n COO/Ag.¹¹ Brak widocznie wyróżnionej orientacji krawędzi podłoża, których kształt jest bardzo nieregularny, jest wynikiem bardzo efektywnej dyfuzji atomów wierzchniej warstwy atomowej podłoża Ag podczas chemisorpcji monowarstwy BP3COO/Ag.

W celu określenia stabilności wytworzonej monowarstwy, wykonano serię 1, 3 i 8 skanów (**Rysunki 51b–d**) wybranego obszaru próbki zaznaczonego żółtą przerywaną linią na **Rysunku 51e**. Dzięki takiemu zabiegowi udokumentowano wyraźną degradację obszaru próbki, obejmującą nie tylko indukowaną poprzez skanowanie mikroskopem STM modyfikację struktury monowarstwy organicznej, ale w tym przypadku również podłoża Ag(111). Jak pokazano na przekroju zamieszczonym na **Rysunku 51f** (żółta linia C) wysokość struktur nowych wysp i zagłębień powstałych podczas skanowania jest stała i w przybliżeniu równa wysokości stopnia atomowego podłoża Ag(111), która wynosi ok. 0.24 nm (wysokość wynosząca dokładnie 0.24 nm jest oznaczona czarnymi strzałkami na wykresie). Ta wyjątkowa niestabilność struktury monowarstwy BP3COO/Ag wskazuje na wysoką mobilności zarówno molekuł adsorbentu, jak i atomów podłoża Ag(111) najprawdopodobniej w postaci mobilnych kompleksów typu molekula-atom podłoża. Pomimo problemów z modyfikacją struktury BP3COO/Ag podczas skanowania udało się jednak zarejestrować niewielki obszar o wymiarach ok. 30 × 20 nm z quasi-uporządkowanymi cząsteczkami, który zaprezentowano na **Rysunku 51f**.



Rysunek 51. Przegląd obrazów STM monowarstwy BP3COO na podłożu Ag(111) utworzonej w temperaturze pokojowej; (a) Na obrazie w dużej skali widoczne nieregularne krawędzie stopni podłoża jako efekt adsorpcji molekuł. Jednocześnie brak jest charakterystycznych dla czystej powierzchni Ag(111) krawędzi podłoża o wysokiej symetrii. Żółtą linią zaznaczono przekrój B przedstawiony na wykresie poniżej; czarne strzałki wskazują na wysokość stopnia atomowego srebra. Kolejno wykonano obrazy po serii jednego (b), trzech (c) oraz ośmiu skanów (d) w obszarze zaznaczonym na żółto w (e), które to ujawniły stopniową degradację struktury spowodowaną skanowaniem STM oraz dużą mobilnością molekuł BP3COO oraz atomów podłoża. Ostatni obraz (f) w wysokiej rozdzielczości ukazuje współistnienie dwóch faz, α –ciekłej oraz β –quasi-uporządkowanej. Żółtą linią zaznaczono przekrój C, widoczny na szarym wykresie poniżej i oznaczony tą samą literą.²

Pomiar ten potwierdza, że podobnie jak miało to miejsce w strukturze BP1COO/Ag, również w tym przypadku, obserwujemy współistnienie dwóch faz, oznaczonych jako α oraz β . Faza α jest absolutnie dominująca na powierzchni i objawia się na obrazach w postaci charakterystycznych pociągnięć w kierunku szybkiego skanowania związanych z przemieszczaniem się molekuł podczas pomiaru, co wskazuje na jej „ciekły” charakter. Ponownie skanowanie spowodowało szybkie „topnienie” uporządkowanej fazy β do fazy α , ale tak jak podkreślano to wcześniej w tym przypadku z dodatkowym przemieszczaniem się atomów podłoża razem z molekułami. Z uwagi na skrajną niestabilność obrazowania STM określenie dokładnej struktury fazy β nie było możliwe, co jest w tym przypadku jeszcze trudniejsze niż w przypadku monowarstwy BP1COO/Ag, z uwagi na dodatkowe przemieszczanie się atomów podłoża.

7.4 Grubość Monowarstw oraz Gęstość Upakowania

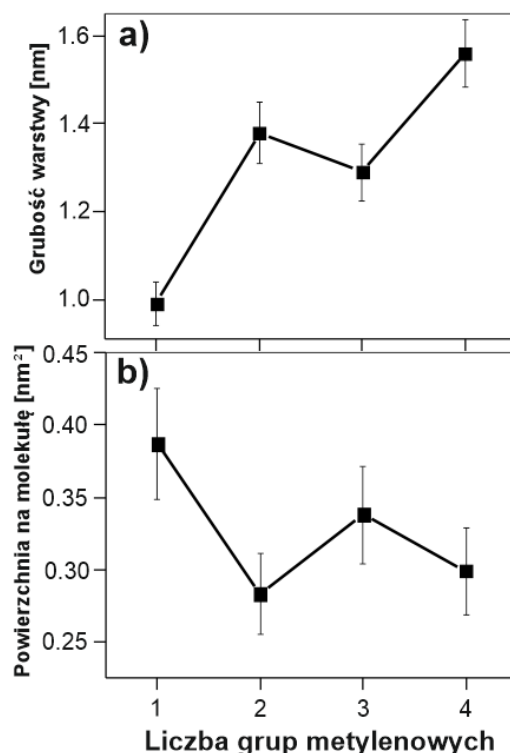
W celu obliczenia grubości otrzymanych monowarstw ponownie zastosowano metodykę opisaną w pierwszej części niniejszej pracy doktorskiej (stosując te same wartości stałych), a wyniki przedstawiono w postaci wykresu zależności od liczby grup metylenowych na **Rysunku 52**. Obliczone wartości grubości filmów wyniosły:

$$D_{\text{BP1COO/Ag}} = 0.9 \pm 0.1 \text{ nm};$$

$$D_{\text{BP2COO/Ag}} = 1.38 \pm 0.1 \text{ nm};$$

$$D_{\text{BP3COO/Ag}} = 1.3 \pm 0.1 \text{ nm};$$

$$D_{\text{BP4COO/Ag}} = 1.6 \pm 0.1 \text{ nm}.$$



Rysunek 52. Grubość monowarstwy **(a)** oraz powierzchnia na molekułę **(b)** obliczone z danych XPS oraz STM i przedstawione w zależności od liczby n jednostek CH_2 w łańcuchu alifatycznym w monowarstwach BPnCOO/Ag . Więcej informacji w tekście.

Zgodnie z oczekiwaniami na podstawie zachowania sygnałów Ag 3d oraz C 1s otrzymane wyniki wykazują parzysto-nieparzyste oscylacje: wyższe wartości są obserwowane dla numerowanych parzysto monowarstw z karboksylową grupą wiążącą, a niższe dla monowarstw z nieparzystą liczbą grup CH_2 .

Innym, równie istotnym parametrem analizy jest określenie powierzchni przypadającej na molekułę, która jest odwrotnie proporcjonalna do gęstości upakowania molekuł tworzących monowarstwę. Zakładając, że wielkość mierzonego sygnału tlenu pochodzącego od grupy karboksylowej wiążącej molekuły do powierzchni ($I_{\text{O } 1s}$) jest proporcjonalna do koncentracji molekuł na powierzchni A (czyli odwrotnie proporcjonalna do s) oraz biorąc pod uwagę, że sygnał ten jest eksponencjalnie tłumiony ze wzrostem grubości monowarstwy (d) zgodnie z prawem Lamberta-Beera, możemy napisać, że:

$$I_{\text{O } 1s} = \frac{A}{s} \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right), \quad (23)$$

gdzie: A – stała eksperymentalna; λ – nieelastyczna średnia droga swobodna fotoelektronów $O\ 1s \approx 22\ \text{\AA}$.²⁰⁴ Biorąc pod uwagę dwa dowolne sygnały $O\ 1s$ pochodzące z serii $BPnCOO/Ag$ ($n = 1-4$), można zapisać, że ich stosunek wynosi:

$$\frac{s_1}{s_2} = \frac{I_2}{I_1} \exp \left[\frac{d_2 - d_1}{\lambda} \right], \quad (24)$$

gdzie $d_2 - d_1$ może być obliczone bezpośrednio jako różnica w grubości monowarstw na podstawie danych z wykresu na **Rysunku 52a**. Co więcej jako s_2 można podstawić wcześniej ustaloną, na podstawie szczegółowej analizy STM, wartość powierzchni na jedną molekułę uzyskaną dla $BP2COO/Ag$ i wynoszącą $0.283\ \text{nm}^2/\text{molekułę}$. Dzięki temu zabiegowi oszacowano wartość powierzchni przypadającej na jedną molekułę dla każdej monowarstwy serii $BPnCOO/Ag$, pomimo braku uporządkowanej struktury dla monowarstw nieparzystych. Uzyskany wynik, przedstawiony na **Rysunku 52b**, ujawnia wyraźny efekt parzystości, którego faza jest przeciwna w stosunku do efektu parzystości w grubości samoorganizujących się monowarstw, co wynika z faktu, że zwiększenie pola powierzchni przypadającej na molekułę jest powiązane ze większym pochyleniem osi molekularnej, a przez to zmniejszeniem grubości monowarstwy.

7.5 Analiza Termiczna TP-SIMS

Kolejnym istotnym krokiem w kierunku analizy serii $BPnCOO/Ag(111)$ były pomiary desorpcji termicznej za pomocą TP-SIMS. Wszystkie zastosowane parametry oraz metody akwizycji danych opisano już we wcześniejszym rozdziale dotyczącym tej techniki (**Rozdziały 4.4. i 5.4.4**). Uzyskane wyniki zaprezentowano na **Rysunku 53** w postaci znormalizowanej intensywności emisji charakterystycznego jonu molekularnego $[M]^+$ w funkcji temperatury próbki.

Profile temperaturowe (**Rysunek 53a**) uzyskane dla dwóch pierwszych członków analizowanej serii tj. $BP1COO/Ag$ (kolor czerwony) oraz $BP2COO/Ag$ (kolor czarny) jako jedyne wykazują dwuetapowość procesu desorpcji. W szczególności dla monowarstwy $BP1COO/Ag$ proces ten jest bardzo dobrze widoczny, a odpowiednie temperatury desorpcji pierwszego ($\sim 450\ \text{K}$) i drugiego etapu ($\sim 486\ \text{K}$) wskazują znaczną różnicę na poziomie $\sim 36\ \text{K}$. W przypadku monowarstwy $BP2COO/Ag$ różnica ta jest o połowę

mniejsza, a odpowiednie temperatury desorpcji są znacznie wyższe (~506 i ~524 K). Dla pozostałych członków serii tj. BP3COO/Ag (linia zielona) oraz BP4COO/Ag (linia niebieska) proces desorpcji ma charakter jednoetapowy, a odpowiednie temperatury desorpcji wynoszą, odpowiednio, ~519 K oraz ~533 K. Oszacowane na podstawie formuły Redhead'a (21) energie desorpcji E_D odpowiadające temperaturom desorpcji przedstawiono w **Tabeli 4**.

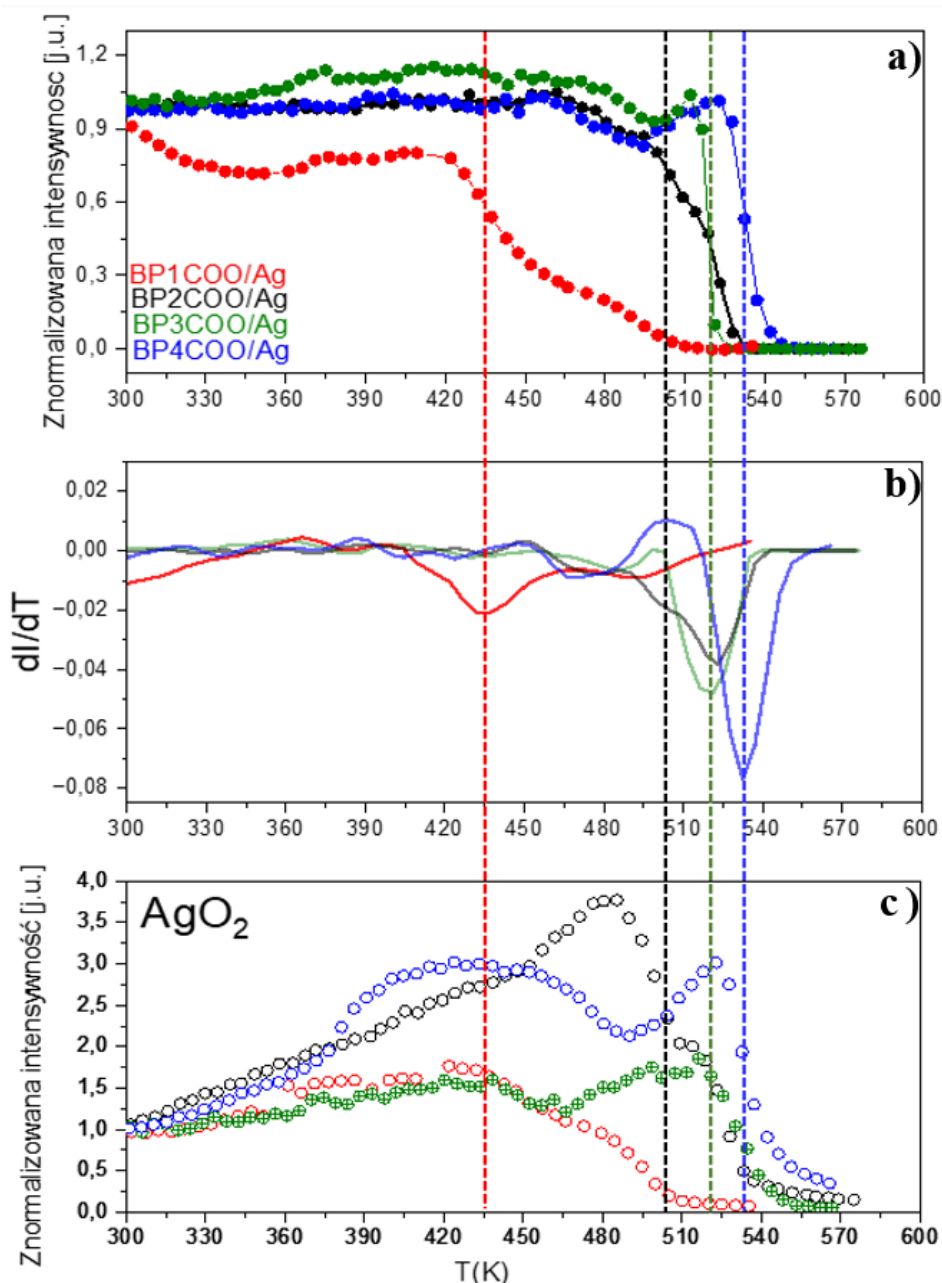
Dane te pokazują dwa wyraźne efekty wpływu długości łańcucha alifatycznego na proces desorpcji termicznej. Pierwszym z nich jest charakter procesu desorpcji, który dla najkrótszej molekuly w serii tj. dla $n = 1$ ma wyraźnie dwuetapowy charakter, natomiast już dla $n = 2$ oba etapy desorpcji są bardzo zbliżone temperaturowo by dla jeszcze wyższych wartości parametru $n = 3$ i 4 ujawnić charakter jednoetapowy. Przejście z dwuetapowości do jednoetapowości procesu desorpcji jest także skorelowane ze zwiększaniem się wartości energii desorpcji, która zwiększa się skokowo przy zwiększeniu parametru n od wartości $n = 1$ ($E_D = 1.32$ eV) do wartości $n = 2$ ($E_D = 1.54$ eV) by następnie bardzo nieznacznie rosnać, w granicach błędu pomiarowego, dla $n = 3$ i 4 do wartości, odpowiednio, $E_D = 1.58$ oraz $E_D = 1.62$ eV.

Tabela 4. Zestawienie otrzymanych temperatur desorpcji (T_D) oraz obliczonych dla nich energii desorpcji (E_D) dla serii mierzonych monowarstw SAM.

SAM	T_D [K]	E_D [eV]
BP1COO/Ag(111) ¹	436 ± 15	1.32 ± 0.05
BP1COO/Ag(111) ²	489 ± 19	1.49 ± 0.06
BP2COO/Ag(111) ¹	506 ± 11	1.54 ± 0.03
BP2COO/Ag(111) ²	524 ± 7	1.60 ± 0.02
BP3COO/Ag(111)	519 ± 8	1.58 ± 0.03
BP4COO/Ag(111)	533 ± 7	1.62 ± 0.02

Drugą istotną informację na temat przebiegu procesu temperaturowo stymulowanej desorpcji monowarstw BP n COO/Ag uzyskano analizując mierzony równocześnie z sygnałem jonu $[M]^-$ sygnał jonu $[AgO_2]^-$, który jest przedstawiony na **Rysunku 53c**. Obecność tego jonu wtórnego wynika głównie z utworzenia wiązania grupy karboksylowej (-COO) do podłoża Ag(111) w procesie powstawania monowarstwy. Taki scenariusz potwierdza przeprowadzona analiza XPS oraz IRRAS monowarstw BP n COO/Ag, która ujawniła brak sygnału od tlenu niezwiązanego z grupą karboksylową. Ze względu na to,

że proces formowania się jonu $[\text{AgO}_2]^-$ jest bardzo skomplikowany i wymaga skorelowanego przzerwania kilku wiązań chemicznych oraz zajścia procesu jonizacji podczas procesu rozpylania jonowego, sygnał ten nie może być użyty do ilościowej analizy obecności tlenu na powierzchni próbki. Można jednak powiązać zanik sygnału tego jonu z zanikiem obecności tlenu w analizowanym układzie, a więc z zanikiem karboksylowej grupy wiążącej. Aby pokazać korelację procesu termicznej desorpcji monowarstw BPnCOO/Ag ze zmianą sygnału $[\text{AgO}_2]^-$ pionowymi liniami przerywanymi oznaczono na **Rysunku 53** temperatury odpowiednie dla procesu desorpcji analizowanych monowarstw. Zbiorcze przedstawienie wyników pokazuje, że we wszystkich przypadkach temperatury desorpcji dla danej monowarstwy (w przypadku $n = 1$ i 2 są to temperatury pierwszego etapu desorpcji) są skorelowane z momentem gwałtownego spadku do zera mierzonych sygnałów $[\text{AgO}_2]^-$, wskazując tym samym na desorpcję molekuł w sposób, w którym grupa wiążąca jest całkowicie usuwana z powierzchni w trakcie desorpcji monowarstwy. Należy podkreślić, że analogiczna analiza przeprowadzona wcześniej dla aromatycznych monowarstw SAM z karboksylową grupą wiążącą na bazie naftalenów osadzonych na powierzchni $\text{Ag}(111)^{136}$ wykazała taki sam schemat desorpcji w którym molekuły usuwane są z powierzchni razem z grupą wiążącą. Uzyskany wynik razem z wcześniejszymi danymi wskazuje na to, że najprawdopodobniej proces desorpcji termicznej monowarstw z karboksylową grupą wiążącą następuje poprzez desorpcję kompletnych molekuł, w odróżnieniu na przykład od molekuł z selenolową grupą wiążącą, w których grupa ta pozostaje na powierzchni po procesie desorpcji.¹³⁶ Ponieważ proces termicznej desorpcji jest warunkowany stabilnością najsłabszego wiązania chemicznego w monowarstwie można przypuszczać, że stabilność wiązania molekuł z karboksylową grupą wiążącą do metalu poprzez wiązania Ag-O jest najsłabszym ogniwem w tym układzie lub też, że jego stabilność jest bardzo podobna do innego najsłabszego z wiązań w tym układzie, co zapewnia obserwowaną eksperymentalnie jednoczesność zaniku w funkcji rosnącej temperatury sygnału jonu molekularnego $[\text{M}]^-$ oraz jonu $[\text{AgO}_2]^-$. Biorąc pod uwagę wcześniejsze obliczenia DFT wykonane dla tych monowarstw¹⁴, które wskazują, że najsłabszym z wiązań chemicznych poza grupą wiążącą jest wiązanie C-C pomiędzy molekułą a grupą karboksylową możemy przypuszczać, że wiązanie molekuł do powierzchni poprzez grupę karboksylową ma stabilność nie większą od tego wiązania w danej monowarstwie.



Rysunek 53. Wyniki analizy TP-SIMS serii BP n COO/Ag(111) dla $n = 1-4$. **(a):** wykres przedstawiający znormalizowaną intensywność sygnału $[M]^-$ w funkcji zmieniającej się temperatury kolejno dla monowarstw BP1COO/Ag(111) (czerwony); BP2COO/Ag(111) (czarny); BP3COO/Ag(111) (zielony) i BP4COO/Ag(111) (niebieski). **(b)** wykres przedstawiający pochodną danych wykresu górnego z zachowaniem tych samych oznaczeń kolorystycznych poszczególnych monowarstw SAM. Linia ciągłą zaznaczono dopasowane funkcje Gaussa, których maksima wyznaczyły temperatury desorpcji (T_D) oznaczone liniami przerywanymi. **(c)** wykres przedstawiający znormalizowaną intensywność sygnału AgO₂ w funkcji rosnącej temperatury.

Na koniec można zauważyć, że przed procesem desorpcji sygnał $[\text{AgO}_2]^-$ wyraźnie rośnie dla każdej z analizowanych tutaj monowarstw, co prawdopodobnie wynika ze wzrostu szans na formowanie tego fragmentu, emisję lub jego jonizację wraz ze wzrostem temperatury układu. Co ciekawe obserwowany wzrost tego sygnału wraz ze wzrostem temperatury jest około dwa razy szybszy dla monowarstw parzystych ($n = 2$ i 4) w porównaniu do nieparzystych ($n = 1$ i 3), co jest zapewne związane ze efektem parzystości obserwowanym w strukturze tych układów i może wynikać na przykład z tego, że układy parzyste w odróżnieniu od amorficznych („ciekłych”) układów nieparzystych mają strukturę krystaliczną, która wraz ze wzrostem temperatury układu może ulegać stopniowemu zaburzeniu, a przez to silniej reagować na proces powstawania i emisji analizowanych tutaj jonów.

7.6 Dyskusja Uzyskanych Wyników oraz Wnioski

Zadaniem tej części pracy doktorskiej była analiza strukturalna oraz analiza stabilności termicznej szeregu homologicznego alifatyczno-aromatycznych monowarstw typu BPnCOO ($n = 1-4$) na powierzchni $\text{Ag}(111)$. W związku z tym przeprowadzono komplementarne badania mikroskopowe (LC-STM), spektroskopowe (IRRAS, XPS) i spektrometryczne (SIMS, TP-SIMS), w celu optymalizacji ich struktury i określenia możliwości i sposobu wiązania do powierzchni, stabilności termicznej i stopnia uporządkowania.

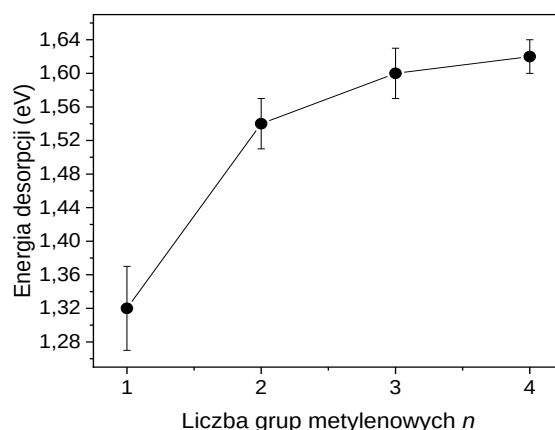
Przeprowadzone pomiary spektroskopowe IRRAS oraz XPS jednoznacznie wykazały, że wszystkie monowarstwy analizowanej serii wiążą się do podłoża $\text{Ag}(111)$ za pomocą grupy COO^- poprzez wiązanie O-Ag obu atomów tlenu. Analiza widm IRRAS w zakresie pasma związanego z karboksylową grupą wiążącą dodatkowo pokazała, że ustawienie płaszczyzny tego wiązania jest systematycznie różne dla monowarstw zbudowanych z molekuł posiadających parzystą i nieparzystą liczbę n grup metylenowych w łańcuchu, który oddziela bifenyłową część molekuly od karboksylowej grupy wiążącej. Jak ustalono monowarstwy z nieparzystą liczbą n wykazują znacznie większe pochylenie tego wiązania, co może mieć wpływ na jego stabilność. Podobny efekt parzystości zaobserwowano również w analizie IRRAS w zakresie pasm związanych z grupą bifenyłową, który jednoznacznie pokazuje, że monowarstwy z nieparzystą liczbą n wykazują większe

pochylenie tej grupy do powierzchni. Podobny efekt parzystości był obserwowany wcześniej dla analogicznych monowarstw BPnS(Se)/Ag z tiolową⁶⁵ oraz selenolową⁷⁷ grupą wiążącą na powierzchni Ag(111). Co więcej, faza efektu parzystości związanego z orientacją części bifenyłowej obserwowana w tych eksperymentach była identyczna z tą jaką analizowano w tej pracy dla monowarstw BPnCOO/Ag. Taki rezultat wynika z podobnej geometrii wiązania łącznika alifatycznego do grupy kotwiczącej. Wspomniane wyżej prace wskazują, że preferowany kąt wiązania pomiędzy podłożem, grupą wiążącą (S lub Se) oraz pierwszym węglem jest bliski 180°, a zatem wiązanie pomiędzy łańcuchem alifatycznym, a grupą kotwiczącą jest prostopadłe do płaszczyzny podłoża. Analogicznie, w przypadku monowarstw BPnCOO/Ag, preferowana orientacja wiązania C–C pomiędzy łącznikiem alifatycznym, a grupą COO⁻ jest prostopadła do powierzchni podłoża na co wskazują wcześniejsze badania monowarstw bazujących na kwasach *n*-alkanowych na powierzchni Ag(111).¹⁹²

Podsumowując spektroskopowa analiza widm IRRAS dla serii BPnCOO/Ag ujawniła strukturalny efekt parzystości, w którym monowarstwy o nieparzystej liczbie *n*, charakteryzują się bardziej skośną orientacją ugrupowania bifenyłowego, co jest skorelowane z nachyleniem płaszczyzny grupy COO⁻. Tą korelację pochylenia obu części molekuł w monowarstwie można wyjaśnić poprzez optymalizację energii całego układu. Generalnie zwiększanie pochylenia sztywnej grupy bifenyłowej dla nieparzystych przedstawicieli serii zwiększa odległości pomiędzy sąsiednimi molekułami wskutek efektów sterycznych, zmniejszając tym samym oddziaływania międzymolekularne. W celu optymalizacji tych oddziaływań i utrzymania możliwie najmniejszej powierzchni przypadającej na molekułę, a co za tym idzie obniżenia energii całego układu, to zwiększenie pochylenia części bifenyłowej jest kompensowane poprzez nachylenie płaszczyzny COO⁻ w kierunku podłoża, aby zmniejszyć dystans pomiędzy molekułami tak jak to zostało schematycznie pokazane na **Rysunku 56** (ze względu na rozmiar rysunek ten został przesunięty na koniec tego rozdziału). Taka zmiana orientacji zarówno grupy wiążącej jak i bifenyłowej znalazła swoje odzwierciedlenie w danych XPS pokazujących systematycznie mniejszą grubość monowarstw BPnCOO/Ag uzyskanych dla nieparzystych molekuł szeregu dla których pochylenie zarówno części bifenyłowej molekuły, jak i płaszczyzny wiązania do powierzchni metalu, jest większe zmniejszając w ten sposób grubość monowarstwy.

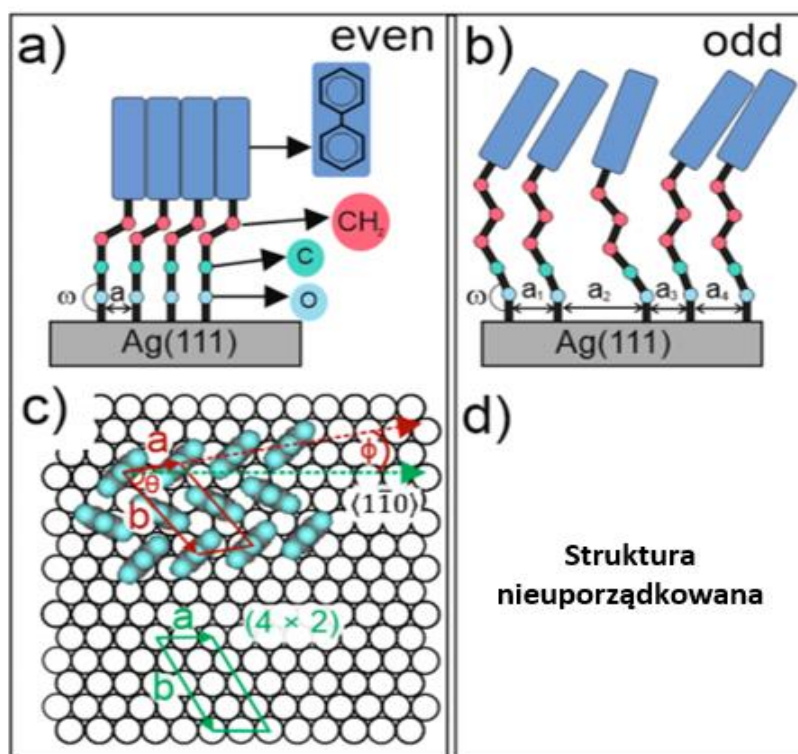
Połączona analiza XPS oraz wyników STM pozwoliła również obliczyć powierzchnię przypadającą na molekułę. Dla parzystych członków omawianego szeregu homologicznego powierzchnię tę zmierzono bezpośrednio, na podstawie wysokorozdzielczych obrazów STM z widoczną strukturą molekularną. Natomiast dla układów z nieparzystą liczbą grup metylenowych, dla których uzyskanie takich danych z STM nie było możliwe, posłużono się analizą XPS sygnału O 1s w celu określenia względnych zmian powierzchni przypadającej na pojedynczą molekułę, które poprzez wykorzystanie wyników STM dla jednego z układów pozwoliły na uzyskanie wartości liczbowych dla całej serii. Parametr ten wykazał efekt parzystości odwrotny w fazie w stosunku do grubości monowarstw, to jest większą wartość powierzchni przypadającą na pojedynczą molekułę dla monowarstw nieparzystych, co jest zrozumiałą konsekwencją zwiększenia ich nachylenia w kierunku podłoża. Uzyskane w tej analizie wartości powierzchni na jedną molekułę dla BP2COO/Ag $\sim 0.264 \text{ nm}^2$ oraz BP4COO/Ag $\sim 0.279 \text{ nm}^2$ warto porównać z wartościami literaturowymi. W porównaniu do monowarstw alkanotioli na Ag(111) (o powierzchni na molekułę $\sim 0.189 \text{ nm}^2$)¹⁴¹ wartości te są wprawdzie znacznie większe, ale porównanie to nie dotyczy hybrydowego układu alifatyczno-aromatycznego. Jak pokazała szczegółowa analiza porównawcza BP2COO/Ag i BP2S/Ag zamieszczona w poprzednim rozdziale oba układy posiadają, w granicy błędu, prawie identyczną gęstość upakowania, na poziomie $0.283\text{--}0.288 \text{ nm}^2/\text{molekułę}$.

Analiza TP-SIMS dostarczyła informacji na temat wpływu liczby grup metylenowych n w łańcuchu alifatycznym na proces desorpcji termicznej. Podsumowując zebrane dane widać wyraźnie zmieniający się charakter procesu desorpcji. Dla BP1COO/Ag i BP2COO/Ag proces desorpcji ma charakter dwuetapowy, jednakże różnice w obserwowanych temperaturach wynoszą odpowiednio 53° i 18° , stąd wyraźnie widać zmniejszającą się różnicę z rosnącą wartością n . Trend ten utrzymuje się dalej, by w BP3COO i BP4COO przejść do procesów o charakterze jednoetapowym. Co ważne, jest to powiązane również ze zmianami wartości energii desorpcji. Wnioski z tej części badań zobrażowano na **Rysunku 54**, przedstawiającym zależność energii desorpcji od liczby n dla serii BP n COO/Ag(111) ($n = 1\text{--}4$). Widzimy na nim początkowo skokowo zwiększającą się wartość E_D , która wraz ze wzrostem liczby n , ulega „wysyceniu” i pozostaje niemal taka sama (w granicach błędu) dla ostatnich dwóch badanych monowarstw.



Rysunek 54. Wykres przedstawiający zależność obliczonej na podstawie danych TP-SIMS energii desorpcji (dla niższej temperatury w przypadku dwóch etapów desorpcji) od liczby grup metylenowych n w łańcuchu alifatycznym dla serii BPnCOO/Ag(111) ($n = 1\text{--}4$) wraz z niepewnościami.⁴

Wpływ parzystości liczby grup metylenowych na monowarstwy BPnCOO/Ag potwierdziła także analiza mikroskopowa STM, która ujawniła kluczowy wpływ długości łącznika alifatycznego na dwuwymiarową organizację tych monowarstw na podłożu Ag(111) . W rezultacie, monowarstwy z parzystą liczbą $n = 2$ i 4 , formują w czasie zaledwie 5 minut wysoce uporządkowane i stabilne struktury. Wymiary komórek elementarnych, w zakresie dokładności pomiarów STM, są praktycznie identyczne i zbliżone do wymiarów współmiernej struktury (4×2), tak jak pokazano na **Rysunku 55c**. Struktura obu monowarstw jest jednak zrotowana w stosunku do (4×2), a wartość kąta tej rotacji jest wyraźnie różna dla obu monowarstw ($\phi \sim 10^\circ$ dla BP2COO/Ag i $\phi \sim 5^\circ$ dla BP4COO/Ag). Sama rotacja wskazuje na faktyczną niewspółmierność struktury tych monowarstw z podłożem Ag(111) , która biorąc pod uwagę różne wartości kąta rotacji, jest inna dla każdej z nich. Naprzemienny kontrast w postaci jasno-ciemnych rzędów obserwowany w danych STM dla obu parzystych monowarstw wynika, jak już wspomniano wcześniej, z typowego dla aromatycznych struktur SAM „jodełkowego” ułożenia pierścieni aromatycznych w strukturę określaną w literaturze jako *herringbone*^{1,7,9,71,74,145,206,207} (zaznaczonych na niebiesko na **Rysunku 55c**).



Rysunek 55. Schematyczne przedstawienie efektu parzystości w serii BPnCOO/Ag SAM. **(a)** Parzysta liczba grup metylenowych (w tym przypadku $n = 2$) powoduje powstanie struktury z bardziej stojącą orientacją grupy kotwiczącej COO^- (kąt wiązania Ag-O-C oznaczony jako $\omega \approx 180^\circ$) oraz części aromatycznej, co w efekcie zmniejsza dystans a pomiędzy molekułami i prowadzi do powstania wysoce uporządkowanej dwuwymiarowej struktury; **(b)** Nieparzysta liczba grup metylenowych powoduje powstanie struktury z bardziej pochyloną częścią aromatyczną i grupą wiążącą COO^- ($\omega' < 180^\circ$), co prowadzi do zwiększenia dystansu pomiędzy sąsiednimi molekułami, ale w sposób nieregularny ($a_1 \neq a_2 \neq a_3 \neq a_4$), co w efekcie prowadzi do powstania nieuporządkowanej struktury, przypominającej fazę ciekłą. Konfiguracja wiązania molekula-podłoże została przedstawiona z boku, aby było widoczne pochylenie w płaszczyźnie COO. **(c)** Schemat adsorpcji BPnCOOH/Ag(111), widok z góry. Sposób ułożenia molekuł wynika z uprzedniej analizy STM. Na niebiesko oznaczono pierścienie fenyłowe aromatycznych molekuł, formujące strukturę typu *herringbone*. Kolorem czerwonym oznaczono komórkę elementarną niewspółmiernej struktury tworzonej przez molekuły, o wymiarach a i b , kącie ostrym Θ , zrotowaną o kąt $\phi = 5^\circ$ lub 10° w stosunku do kierunków wysokiej symetrii $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ na powierzchni Ag(111). Kolorem zielonym oznaczono najbardziej zbliżoną do niej współmierną strukturę (4×2) , o porównywalnych wymiarach a i b oraz kącie ostrym α .²

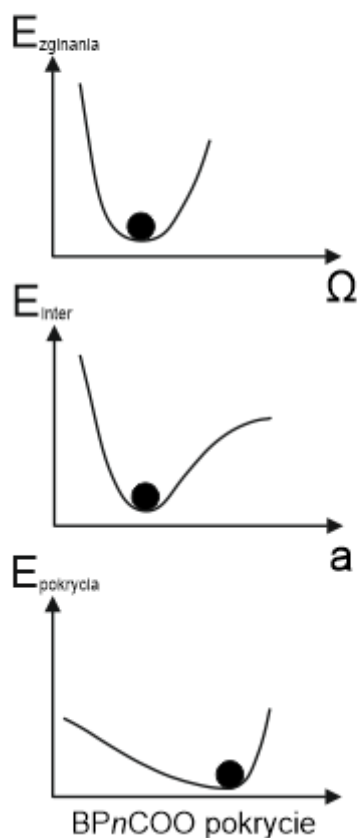
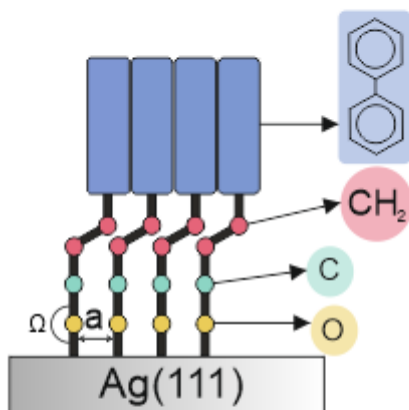
Zupełnie odmienną strukturę ujawniają monowarstwy z nieparzystą liczbą $n = 1$ lub 3 , które jedynie na niewielkich obszarach formują niestabilną kwazi-uporządkowaną fazę β , natomiast zdecydowana większość ich powierzchni pokryta jest przez nieuporządkowaną, ciekłą fazę α . Wynik ten jest zaskakujący, biorąc pod uwagę dotychczas znane efekty parzystości wśród aromatycznych SAMów na przykładzie np. monowarstw

BPnSe(S)/Au(111),^{7,145} w których widoczna była jedynie zmiana typu struktury krystalicznej tworzonej przez monowarstwę. W przypadku monowarstw BPnCOO/Ag efekt parzystości jest znacznie silniejszy i prowadzi nie tyle do zmiany struktury krystalicznej układu, co wprost decyduje o tym czy taka stabilna struktura w ogóle powstaje czy też nie.

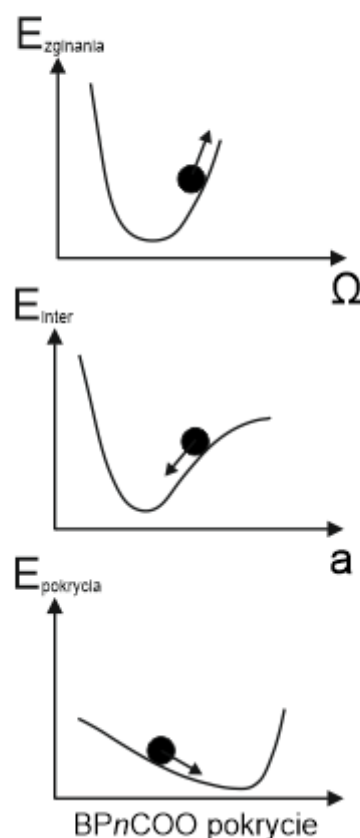
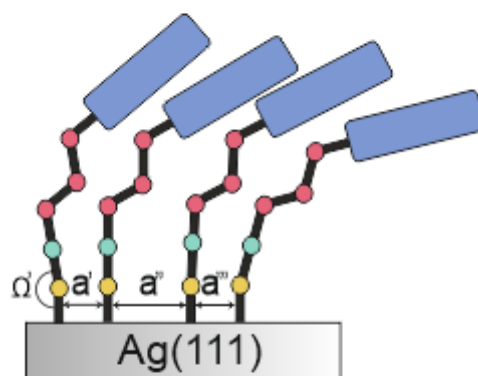
Silny wpływ parzystości parametru n na stabilność monowarstwy można powiązać z jej strukturą, wykorzystując przy tym prosty, fenomenologiczny model, w którym energetyka monowarstwy jest zdeterminowana przez trzy podstawowe czynniki takie jak: (i) gęstość upakowania molekuł na powierzchni, która determinuje gęstość wiązań chemicznych O–Ag pomiędzy molekułami i podłożem; (ii) kąt wiązania Ag–O–C molekuly do powierzchni oraz (iii) oddziaływania pomiędzy molekułami.⁷¹ Jak pokazano schematycznie na **Rysunku 56** dla monowarstw z parzystą wartością parametru n obserwujemy, że wszystkie trzy czynniki mogą być jednocześnie zoptymalizowane ze względu na wysoką gęstość upakowania zwiększając ilość wiązań chemicznych Ag–O na jednostkę powierzchni oraz zmniejszając dystans pomiędzy molekułami, tym samym zwiększając oddziaływania międzymolekularne. Taka kooperatywna relacja wszystkich trzech czynników strukturalnych prowadzi do powstania stabilnej struktury dla parzystych członków serii BPnCOO/Ag. Dla nieparzystych przedstawicieli utrzymanie możliwie wysokiej gęstości upakowania molekuł, a co za tym idzie wysokiej gęstości wiązania do powierzchni i wydajnych oddziaływań międzymolekularnych jest możliwe jedynie poprzez zmniejszenie kąta Ag–O–C, to znaczy kosztem porzucenia optymalnej geometrii wiązania molekuly do powierzchni. W ten sposób pojawia się konkurencja pomiędzy czynnikami warunkującymi energetykę monowarstwy, co prowadzi do zmniejszenia stabilności układu.

Seria BPnCOO/Ag(111)

Układ kooperatywny
 $n = 2, 4$



Układ konkurencyjny
 $n = 1, 3$



Rysunek 56. Schematyczna ilustracja pokazująca jak różne czynniki, w ramach współpracy (układ kooperatywny) lub współzawodnictwa (układ konkurencyjny), wpływają na energię układów SAM typu BPnCOO/Ag(111). E_{zginania} —energia zmiany kąta wiązania Ag-O-C (inaczej kąt Ω); E_{inter} —energia oddziaływań między molekułami; a —średnia odległość pomiędzy cząsteczkami; E_{cov} —koszt energetyczny układu związany z pokryciem powierzchni. Więcej informacji w tekście.

Analiza STM ujawniła, że poza parzystością również długość samego łańcucha alifatycznego ma istotny wpływ na BPnCOO/Ag, co powoduje, że w obrębie monowarstw parzystych i nieparzystych widoczne są różnice w ich strukturze. I tak, dla parzysto numerowanych struktur można wyróżnić zmianę o połowę kąta rotacji struktury względem podłoża oraz redukcję o około połowę wielkości domen rotacyjnych wraz ze wzrostem liczby grup CH₂ z $n = 2$ do $n = 4$. O ile zmiana kąta rotacji wskazuje na nieco różną strukturę krystaliczną obu monowarstw i pewną zmianę w gęstości upakowania o tyle zmiana wielkości struktur domenowych wskazuje na zmniejszenie wydajności dyfuzji cząsteczek na podłożu Ag(111) dla $n = 4$, co może wynikać po prostu ze zwiększenia oddziaływań międzymolekularnych dla dłuższych molekuł. Co ciekawe, również dla monowarstw z nieparzystym parametrem n obserwowana jest silna zależność mobilności molekuł od długości łańcucha z tym, że większy poziom mobilności wykazują monowarstwy z większą wartością liczby $n = 3$, w przypadku których podczas skanowania STM nie tylko następuje roztopianie quasi-uporządkowanej fazy β w fazę α (tak jak dla monowarstw z $n = 1$), ale możliwy jest także wydajny transport atomów podłoża. To zachowanie mogłoby wskazywać na zwiększenie możliwości interakcji ostrza z analizowanym układem wynikające ze zmniejszenia przewodnictwa w przypadku dłuższych molekuł dla zadanej wartości prądu tunelowania. Takie wytłumaczenie jest jednak mało prawdopodobne z uwagi na to, że efekt ten nie jest obserwowany dla najdłuższej molekuł z $n = 4$, która jest analizowana w tym eksperymencie i wykazuje znakomitą stabilność podczas analizy STM przy tych samych parametrach obrazowania. Dlatego zwiększoną mobilność dla większych nieparzystych wartości parametru n można wyjaśnić na gruncie przedstawionego wcześniej modelu. Wystarczy zauważyć, że w przypadku układu z nieparzystą wartością liczby n zwiększanie długości łańcucha alifatycznego zwiększa dystans pomiędzy molekułami, a więc i dystorsję kąta wiązania molekuł do powierzchni, co najprawdopodobniej jeszcze bardziej destabilizuje układ prowadząc do łatwiejszej dyfuzji zarówno molekuł jak i kompleksów molekula-atom podłoża. W tym punkcie warto zaznaczyć, że nasz prosty model energetyki układów SAM nie zawiera wkładu związanego z podłożem Ag i jego relaksacją w trakcie formowania się monowarstwy. Efekty takich procesów są widoczne w uzyskanych danych STM w postaci dodatkowych zmian kontrastu w obrębie domen rotacyjnych. Niezależnie jednak od tego ograniczenia, eksperymentalnie obserwowano, że mobilność atomów podłoża jest skorelowana z mobilnością molekuł SAM na powierzchni i jest szczególnie wydajna dla warstw które tworzą „ciekle”

nieuporządkowane struktury.^{213,220,221,227} Wpływ długości łańcucha alkilowego jest także widoczny w procesie termicznej desorpcji monowarstw BPnCOO/Ag ($n = 1-4$). Wraz ze wzrostem długości łańcucha widoczny jest wzrost stabilności termicznej układu, który potwierdza rosnąca energia desorpcji. Po gwałtownym skoku pomiędzy $n = 1$ oraz $n = 2$ proces ten ma najwyraźniej charakter nasycający się dla wartości $n = 3$ oraz $n = 4$. Wzrost długości łańcucha zmienia również charakter procesu desorpcji z dwuetapowego dla $n = 1$ i 2 do jednoetapowego dla $n = 3$ i 4 . Proces termicznej desorpcji eliminuje z powierzchni grupę wiążącą, co wskazuje że jej wiązanie do powierzchni Ag(111) nie jest bardziej stabilne od najsłabszego wiązania chemicznego w obrębie reszty molekuly, którym na podstawie wcześniejszych obliczeń DFT¹⁹⁹ jest wiązanie C–C pomiędzy grupą karboksylową, a resztą molekuly.

Efekt parzystości w badanym zakresie zmiany parametru $n = 1-4$ jest widoczny jedynie pośrednio w procesie desorpcji termicznej poprzez zmianę intensywności emisji jonu wtórnego związanego z grupą wiążącą w funkcji temperatury wykazując szybsze zmiany dla uporządkowanych układów parzystych, których struktura krystaliczna może ulegać zniszczeniu pod wpływem rosnącej temperatury układu, a przez to mieć wpływ na emisję jonu związanego z grupą wiążącą molekuly do powierzchni. Proces termicznej stabilności monowarstw BPnCOO/Ag(111) zostanie szerzej przedyskutowany w **Rozdziale 9**, gdzie analizie poddano znacznie szerszy zakres parametru $n = 0-6$, a także przeanalizowano wyniki dla czysto alifatycznych monowarstw z tiolową i karboksylową grupą wiążącą.

8. Analiza Porównawcza Aromatycznych Monowarstw BP0COO/Ag i BP0S/Ag

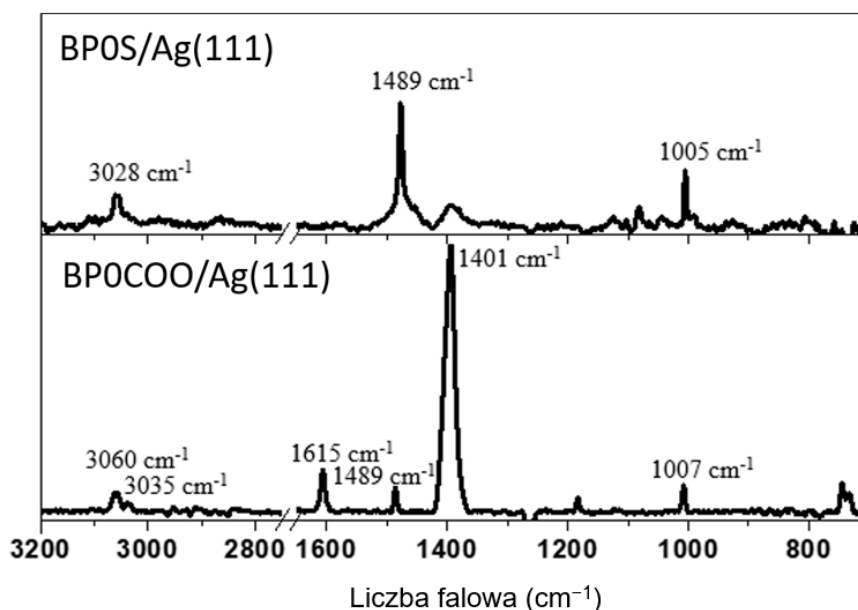
W tej części niniejszej pracy doktorskiej autorka postara się odpowiedzieć na pytanie, jaki jest wpływ braku łącznika alifatycznego pomiędzy aromatyczną częścią molekuly, a karboksylową grupą wiążącą do podłoża Ag(111), na strukturę i stabilność termiczną takich układów SAM. W ramach tej analizy doświadczalnej wykorzystano dwa rodzaje czysto aromatycznych molekuł, będących swoimi analogami chemicznymi i różniącymi się jedynie grupą wiążącą – tiolową lub karboksylową. W celu przeprowadzenia analizy strukturalnej tych monowarstw w kolejnych podrozdziałach wykonano serię badań spektroskopowych (XPS, IRRAS) oraz mikroskopowych (STM). Analizę stabilności termicznej przeprowadzono wykorzystując technikę TP-SIMS. Uzyskane wyniki porównano z wynikami prezentowanymi we wcześniejszych rozdziałach dla hybrydowych monowarstw alifatyczno-aromatycznych. Zawartość tego rozdziału jest przygotowywana obecnie do publikacji.³

8.1 Wybór Molekuł i Przygotowanie Monowarstw SAM

Do eksperymentów w tym doświadczeniu użyto układów czysto aromatycznych, zbudowanych z dwóch pierścieni fenylowych i kotwiczącej grupy karboksylowej (-COOH) lub tiolowej (-SH). Jak już wcześniej wspomniano, są one szczególnie interesujące ze względu na wysokie przewodnictwo związane z częścią aromatyczną, a także łatwy dostęp ze względu na nieskomplikowaną syntezę. Proces adsorpcji molekuł do podłoża metalicznego następuje dokładnie tak samo, jak opisano to w **Rozdziale 6**. Również przygotowanie monowarstwy tiolowej BP0SH oraz karboksylowej BP0COO/Ag wykonano analogicznie do analizowanych wcześniej monowarstw BP2S/Ag i BP2COO/Ag. Użyto tych samych podłoży Ag(111), stężeń oraz rozpuszczalników, szczegółowo opisanych w **Rozdziale 6**.

8.2 Analiza Spektroskopowa IRRAS

W pierwszym kroku monowarstwy BP0S/Ag oraz BP0COO/Ag poddano analizie spektroskopowej z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni wykorzystując technikę IRRAS. Wyniki zaprezentowano w postaci dwóch widm na **Rysunku 57**, na których zaznaczono najistotniejsze pasma absorpcyjne. Szczegółową analizę obserwowanych widm, tak jak w poprzednich rozdziałach, przeprowadzono w oparciu o prace zawierające tablice korelacji spektralno-strukturalnych.^{5,65,190,191}



Rysunek 57. Widma IRRAS monowarstw SAM odpowiednio dla BP0S/Ag i BP0COO/Ag.³

Przegląd widma otrzymanego dla monowarstwy BP0S/Ag wskazuje na obecność charakterystycznych pasm absorpcyjnych przy:

- ~1005 cm⁻¹ (drgania zginające C-H w pierścieniach aromatycznych);
- ~1489 cm⁻¹ (drgania symetryczne C-C z aromatycznej części molekuly);
- ~3028 cm⁻¹ (drgania rozciągające C-H w pierścieniach aromatycznych).

Porównując otrzymane widma z tymi, jakie analizowano w **Rodziale 6** dla monowarstwy BP2S/Ag, widoczny jest naturalny brak pasm związanych z grupami CH₃ (~2862 cm⁻¹, ~1380 cm⁻¹) oraz CH₂ (~2920 cm⁻¹), które nie występują w tych strukturach oraz

brak pasma $\sim 1615\text{ cm}^{-1}$ związanego z aromatyczną częścią molekuly, którego zazwyczaj niska intensywność zależy od orientacji grupy bifenylovej względem podłoża.

Przegląd widma otrzymanego dla monowarstwy BP0COO/Ag analogicznie wskazuje na obecność charakterystycznych pasm absorpcyjnych przy:

$\sim 1007\text{ cm}^{-1}$ (drgania zginające typu C-H będące w płaszczyźnie bifenyłu cząsteczki).

$\sim 1401\text{ cm}^{-1}$ (symetryczne drgania rozciągające grupy karboksylowej);

$\sim 1489\text{ cm}^{-1}$ (drgania symetryczne C-C części aromatycznej molekuly);

$\sim 1615\text{ cm}^{-1}$ (drgania symetryczne rozciągające C=C);

$\sim 3060\text{ cm}^{-1}$ (drgania rozciągające wiązania C-H w pierścieniach aromatycznych);

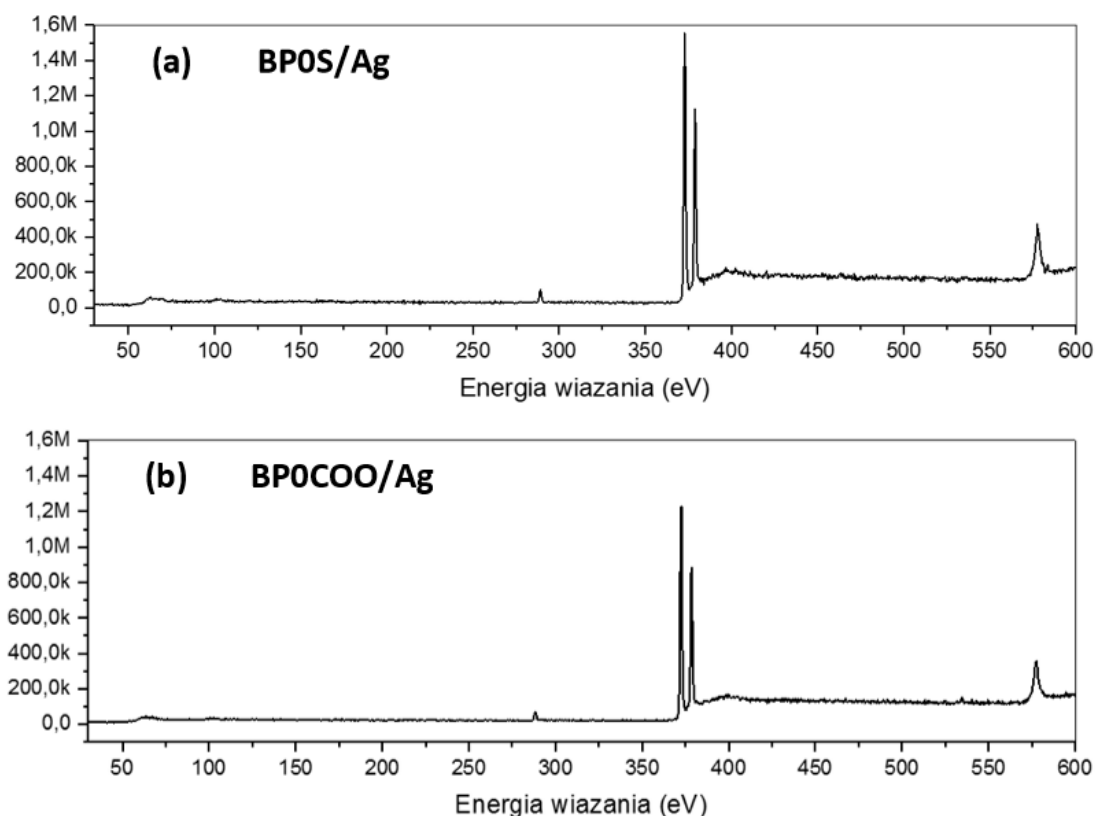
$\sim 3035\text{ cm}^{-1}$ (drgania rozciągające wiązania C-H w pierścieniach aromatycznych).

Porównując otrzymane widma IRRAS z analizowanymi w **Rodziale 6** widmami dla monowarstwy BP2COO/Ag, widoczna jest dodatkowa obecność słabego pasma przy $\sim 1615\text{ cm}^{-1}$, które jak podkreślono powyżej, jest związane z częścią bifenylową, a jego ewentualna obecność w widmie zależy od ustawienia tej grupy względem podłoża.

Podsumowując, uzyskane widma IRRAS potwierdzają utworzenie monowarstw na powierzchni Ag(111) dla obu molekuł, w tym obecność silnego pasma $\sim 1401\text{ cm}^{-1}$ dla BP0COO/Ag potwierdza symetryczne, podwójne wiązanie się tej molekuly do podłoża Ag(111), jak dyskutowano to szerzej w **Rozdziale 6**.

8.3 Analiza Spektroskopowa XPS

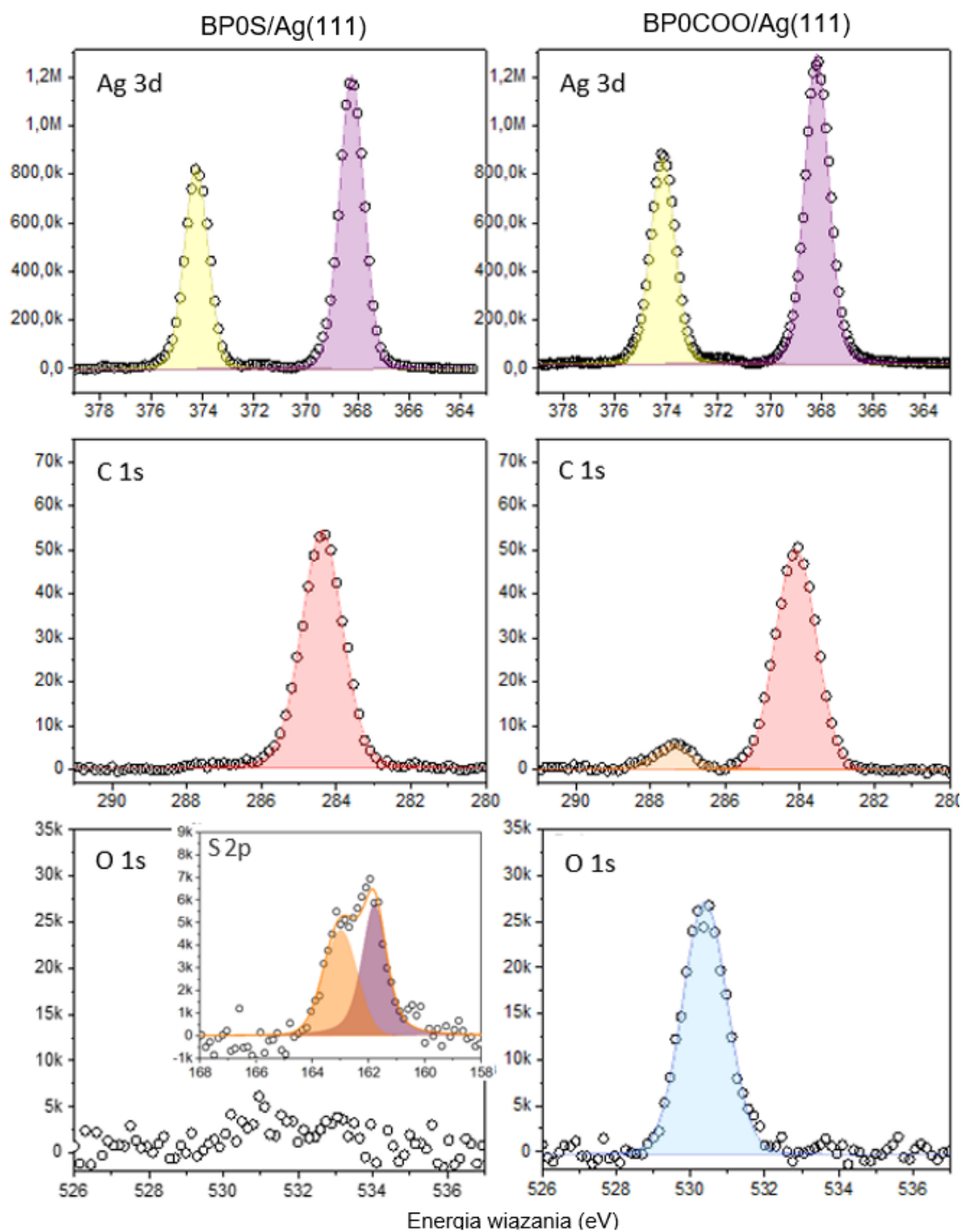
W drugim etapie zostały wykonane pomiary za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów. Przeglądowe widma XPS dla obu próbek wykonano w standardowym zakresie energii od 25–600 eV i przedstawiono na **Rysunku 58**. Szczegółowe widma XPS dla BP0S/Ag oraz BP0COO/Ag w zakresie sygnałów Ag 3d, C 1s, O 1s, a także S 2p (wyłącznie dla monowarstwy tiolowej) zaprezentowano na **Rysunku 59**, po uprzednim odcięciu nieelastycznego tła dopasowanego metodą Shirley'a.¹⁸⁸



Rysunek 58. Widmo przeglądowe XPS dla **(a)** BP0S i **(b)** BP0COO/Ag(111).³

Jak wspomniano w poprzednich rozdziałach dotyczących analizy XPS, również w tym przypadku dla obu rodzajów monowarstw skala energii wiązania analizowanych widm została skalibrowana poprzez pik Ag 3d_{5/2}, którego położenie przyjęto przy 368.2 eV. Dla obu monowarstw zarówno rozszczepienie energetyczne ($\Delta E = 6.0$ eV) jak i stosunek pola powierzchni (Ag 3d_{5/2} : Ag 3d_{3/2} = 3:2) składowych sygnału Ag 3d pokrywa się z danymi literaturowymi ($\Delta E = 6.01$ eV, Ag 3d_{5/2} : Ag 3d_{3/2} = 3:2).¹⁹³

Dla monowarstwy BP0S/Ag widmo C 1s wykazało pojedynczy pik z maksimum w okolicy ~284.5 eV, co odpowiada głównie aromatycznej części molekuly i jest zgodne ze wcześniejszymi pomiarami HR XPS¹⁹⁴ wykonanymi dla tej monowarstwy na powierzchni Ag(111). Sygnał S 2p widoczny w przypadku BP0S/Ag składał się wyłącznie z pojedynczego dubletu S 2p_{3/2,1/2} (~163.0 eV; ~161.8 eV; $\Delta E = 1.2$ eV, S 2p_{3/2} : S 2p_{1/2} = 2:1) zgodnie ze wcześniejszymi pomiarami HR XPS dla BP0S/Ag.¹⁹⁴ Charakter obu sygnałów świadczy o uformowaniu czystej, nieutlenionej monowarstwy.



Rysunek 59. Oryginalne widma XPS monowarstw SAM odpowiednio dla BP0S/Ag(111) (lewa kolumna) i BP0COO/Ag(111) (prawa kolumna). Składowe dopasowane do widm oznaczono kolorami. Wszystkie widma zaprezentowano w wersji po odcięciu nieelastycznego tła metodą Shirley’a.³

Dla monowarstwy BP0COO/Ag również zgodnie z oczekiwaniami, sygnał C 1s składa się z dwóch części: dominującego pikę (~284.0 eV) związanego z aromatyczną

częścią monowarstwy oraz drugiego znacznie mniejszego (~ 287.3 eV), który jest charakterystyczny dla węgla z grupy COO^- , powstającej w trakcie wiązania molekuly do powierzchni Ag poprzez oba atomy tlenu (przy jednoczesnej redukcji wodoru).^{46,187,195} Również w tym przypadku brak jest sygnału charakterystycznego dla emisji z kompletnej grupy COOH (~ 288.5 eV).¹⁹⁵ Podobnie jak dla pozostałych monowarstw z szeregu homologicznego BPnCOO/Ag również w tym przypadku położenie dominującego pików C 1s (~ 284.0 eV) jest przesunięte o ~ 0.5 eV w stosunku do pozycji tego sygnału dla BP0S/Ag (~ 284.5 eV), co najprawdopodobniej wynika z efektu elektrostatycznego wywołanego przez uformowanie wiązań O-Ag, tak jak to dyskutowano w **Rozdziale 6.4**. Ten sposób wiązania do powierzchni potwierdza także położenie symetrycznego pików sygnału tlenu przy $\sim 530,6$ eV. Jego kształt jest także dowodem na skuteczną preparatykę i utworzenie czystej monowarstwy na nieznacznie utlenionym podłożu Ag(111).

8.4 Analiza Grubości Monowarstw

Otrzymane wyniki spektroskopowe wyraźnie wskazują, że proces formowania zarówno monowarstwy BP0S/Ag , jak i BP0COO/Ag , prowadzi do powstawania dobrze zdefiniowanych i czystych chemicznie monowarstw organicznych, dzięki temu możliwe jest także określenie ich grubości.

Grubość D monowarstw BP0S/Ag oraz BP0COO/Ag wyznaczono analogicznie jak w poprzednich rozdziałach, rozwiązując graficznie Równanie (20).

Uzyskane w ten sposób wartości wyniosły:

$$D_{\text{BP0S/Ag}} = 1.07 \pm 0.1 \text{ nm}$$

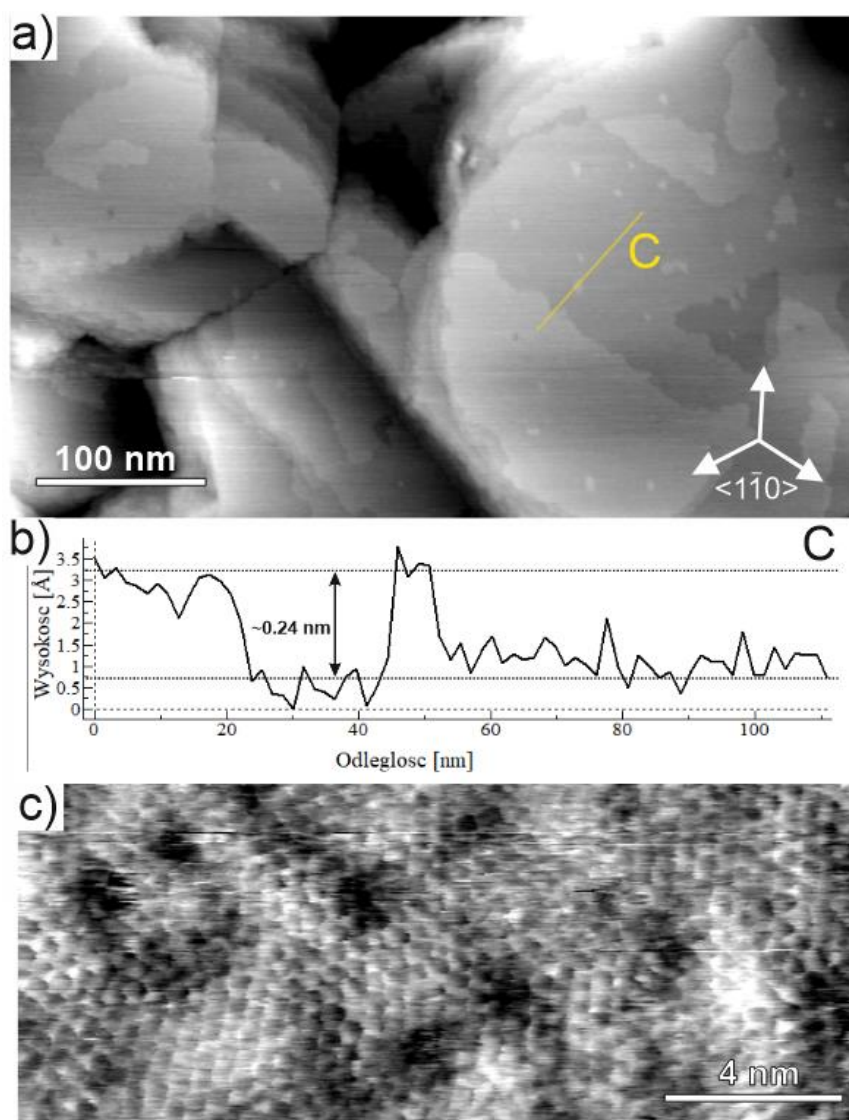
$$D_{\text{BP0COO/Ag}} = 1.19 \pm 0.2 \text{ nm}.$$

Biorąc pod uwagę dokładność prowadzonych obliczeń można stwierdzić, analogicznie jak w przypadku porównania BP2S i BP2COO , że otrzymane wyniki są bardzo zbliżone i wskazują na niemal identyczną grubość otrzymanych monowarstw. Jeśli weźmiemy pod uwagę podobną geometryczną długość obydwu molekuł (dla BP0S/Ag ~ 1.16 nm; dla BP0COO/Ag ~ 1.28 nm) to można przypuszczać, że średnia gęstość upakowania obu monowarstw również będzie bardzo zbliżona.

8.5 Analiza Obrazów STM

8.5.1 BP0S/Ag

Analizę STM monowarstwy BP0S/Ag otrzymanej w procesie 24 godzinnej inkubacji w temperaturze pokojowej przedstawiono na **Rysunku 60**.



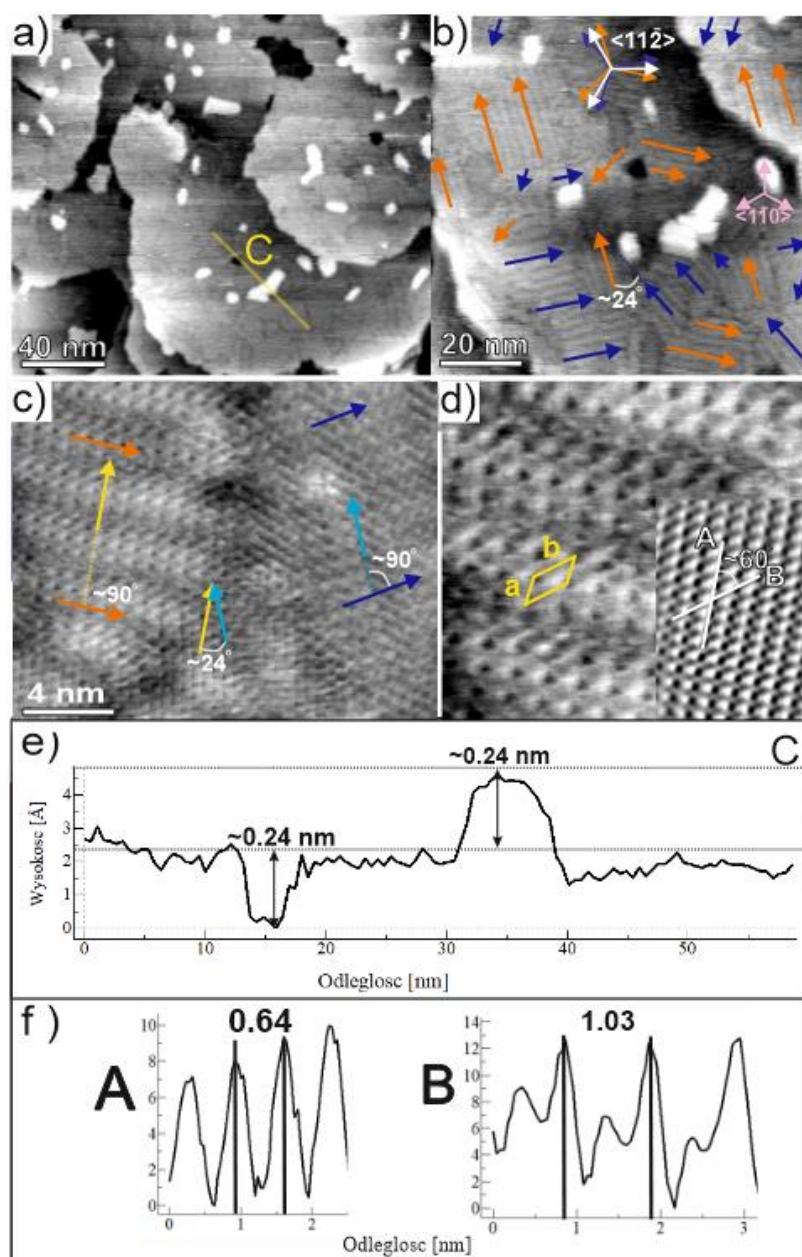
Rysunek 60. Przegląd obrazów STM dla BP0S/Ag SAM przygotowanej w temperaturze pokojowej w różnym powiększeniu (**a,c**). W (**b**) przedstawiono przekrój C wykonany w miejscu żółtej linii na obrazku (**a**).³

Podobnie jak w przypadku BP2S/Ag, analiza przeprowadzona w rozdzielczości molekularnej ujawniła niski poziom organizacji molekuł, tworzących na powierzchni srebra

domeny o średniej wielkości $\sim 2\text{--}4$ nm. Także w tym przypadku związane jest to z dużą koncentracją defektów, które obejmują podłoże (monoatomowe depresje) i strukturę molekularną. Na powierzchni widoczne są także liczne wyspy, których wysokość pokrywa się z wysokością monoatomowych tarasów podłoża Ag(111). Przykładowy przekrój przez taras oraz wyspę zaprezentowano na **Rysunku 60b**. Wskazuje on na podobną wysokość obydwu struktur wynoszącą ~ 0.24 nm.

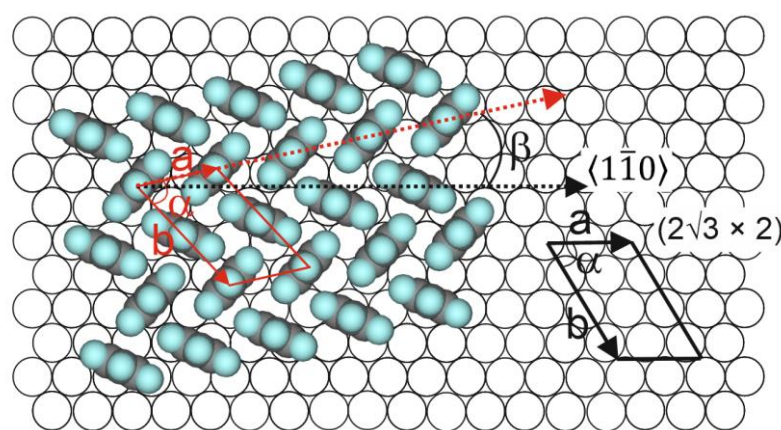
W kolejnym etapie pomiarów, analogicznie do przypadku monowarstwy BP2S/Ag, podniesiono temperaturę inkubacji próbek do 60°C . Zgodnie z oczekiwaniami, poskutkowało to zdecydowaną poprawą stopnia uporządkowania monowarstwy, widoczną w szczególności w rozmiarach obserwowanych struktur domenowych ($\sim 15\text{--}30$ nm, **Rysunek 61**). W porównaniu do temperatury pokojowej, domeny zwiększyły swoją średnicę około pięciokrotnie. Zdjęcia w dużej skali ujawniły obecność zarówno depresji jak i znacznie liczniejszych wysp, których przekrój C (wykonany w miejscu oznaczonym żółtą linią na **Rysunku 61a**) pokazano na **Rysunku 61e**. Przekrój ten potwierdza, że głębokość i wysokość tych defektów pokrywa się z wysokością tarasów srebra (~ 0.24 nm). Zgromadzone dane STM ujawniły także obecność periodycznych zmian kontrastu w postaci dość dobrze uporządkowanych pasów tworzących wyraźne domeny rotacyjne. Analiza orientacji tych domen (zaznaczonych za pomocą niebieskich i pomarańczowych strzałek) wskazuje na sześć różnych kierunków orientacji. Kierunki te są bliskie kierunkom do sąsiada na powierzchni Ag(111) tj. $\langle 11\bar{2} \rangle$, które oznaczono białymi strzałkami na tym samym rysunku. Dokładna analiza danych pokazała, że sześć kierunków obserwowanych struktur domenowych odpowiada dwóm zrotowanym względem siebie o kąt $\sim 24^\circ$ trójkrotnym symetriom (zaznaczonymi granatowymi i pomarańczowymi strzałkami), będących swoim lustrzanym odbiciem względem kierunków $\langle 11\bar{2} \rangle$. Pokazane na **Rysunku 61c** obrazy STM wykonane w obszarze pojedynczych domen rotacyjnych ujawniły wyraźnie widoczną strukturę gęsto upakowanych rzędów molekularnych, których kierunek (zaznaczony żółtymi i błękitnymi strzałkami) w ramach danej domeny jest w przybliżeniu prostopadły do analizowanej wcześniej struktury pasów, co dodatkowo potwierdza kąt $\sim 24^\circ$ pomiędzy kierunkami tych rzędów w dwóch domenach rotacyjnych zaznaczonych na tym rysunku. Oznacza to, że obserwowane rzędy molekularne tworzą, podobnie jak struktura pasów, sześć kierunków domen rotacyjnych. W tym przypadku są one jednak wynikiem odbicia nie wokół kierunków $\langle 11\bar{2} \rangle$, lecz prostopadłych do nich kierunków do

najbliższego sąsiada na podłożu Ag(111) tj. kierunków $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, oznaczonych różowymi strzałkami na **Rysunku 61c**.



Rysunek 61. Przegląd (a–d) i analiza (e,f) obrazów STM dla próbki BP0S/Ag SAM przygotowanej w temperaturze 60 °C. (a) Zaznaczono przekrój C pokazany w (e). (b) Pomarańczowymi i granatowymi strzałkami oznaczono kierunki regularnej struktury zmiany kontrastu w formie pasów. Białe strzałki pokazują kierunki $\langle 11\bar{2} \rangle$. Różowe strzałki pokazują kierunki $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. (c) Żółtymi i błękitnymi strzałkami zaznaczono kierunki rzędów molekularnych, które występują pod kątem około 90° od kierunku modulacji kontrastu w formie pasów, których kierunki występowania zaznaczono pomarańczowymi i granatowymi strzałkami. (d) Na żółto zaznaczono komórkę elementarną oraz w obrazie odfiltrowanym stanowiącym część tego panelu, przekroje A i B (przecinające się pod kątem ok. 60°), których zmierzone profile przedstawiono w (f).³

Zatem struktura rzędów molekularnych monowarstwy BP0S/Ag, podobnie jak w analizowanym wcześniej przypadku BP2S/Ag, jest skrzywiona w stosunku do kierunków $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Jest to jednak nieco większy kąt wynoszący około $\pm 24^\circ/2 = \pm 12^\circ$. Zaprezentowany na **Rysunku 61d**, obraz STM wykonany w skali molekularnej, przedstawia (w oknie pokazującym obraz uzyskany po filtrowaniu FFT) zaznaczoną na żółto komórkę elementarną tej struktury o wymiarach $a = 0.64 \pm 0.03$ nm i $b = 1.03 \pm 0.05$ nm, zmierzonych na podstawie przekrojów A i B zaznaczonych białymi liniami przecinającymi się pod kątem $\sim 60^\circ$. Biorąc pod uwagę dwie molekuly na komórkę elementarną otrzymano powierzchnię na molekulę wynoszącą ~ 0.285 nm². Struktura o tych wymiarach jest bliska niewspółmiernej strukturze $(2\sqrt{3} \times 2)$ zrotowanej o kąt 12° (przedstawionej na **Rysunku 62**), która ma nieco większą ($\sim 13\%$) gęstość upakowania od zrotowanej o kąt 10° struktury (4×2) obserwowanej dla BP2S/Ag (**Rysunek 35, Rozdział 6.7**).



Rysunek 62. Model adsorpcji BP0S/Ag(111), widok z góry. Analogicznie jak w Rozdziale 6.7, na niebiesko oznaczono pierścienie fenylowe aromatycznych molekuł. Kolorem czerwonym oznaczono wynikającą z uprzedniej analizy STM komórkę elementarną niewspółmiernej struktury tworzonej przez molekuly, o wymiarach a i b , kącie ostrym α , zrotowaną o kąt $\beta = 12^\circ$ w stosunku do kierunków wysokiej symetrii $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ na powierzchni Ag(111) oznaczonych czarną linią przerywaną. Po prawej, kolorem czarnym oznaczono najbardziej zbliżoną do niej współmierną strukturę $(2\sqrt{3} \times 2)$, o zbliżonych wymiarach a i b oraz kącie $\alpha = 60^\circ$.³

Obserwowana modulacja kontrastu w formie pasów nie jest naszym zdaniem efektem tworzenia większej komórki elementarnej (superstruktury) ale, tak jak dyskutowaliśmy to już w poprzednich rozdziałach analizując monowarstwy BP n COO/Ag, wynika z relaksacji naprężeń występujących w monowarstwie. W tym przypadku jednak z uwagi na brak elastycznego łącznika pomiędzy sztywną grupą bifenyłową i wiążącą do powierzchni

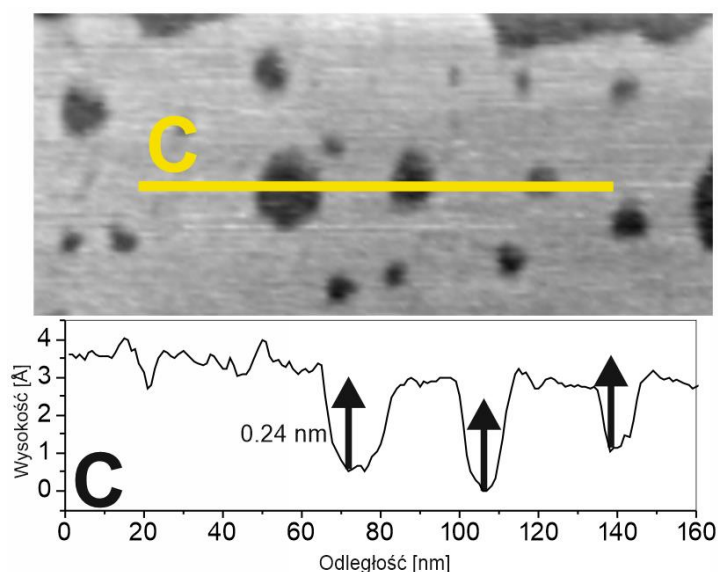
grupą tiolową relaksacja ta (schematycznie przedstawiona na **Rysunku 34** w **Rozdziale 6.6.2.**) jest wynikiem wyłącznie zmian miejsca lub konfiguracji adsorpcji molekuly na powierzchni Ag(111). Ponieważ struktura tej modulacji jest dość dobrze uporządkowana w postaci pasów zmian kontrastu w kierunku prostopadłym do kierunku rzędów molekularnych, to wskazuje ona na naprężenia i relaksujące je przemieszczenia molekuł wzdłuż tych rzędów (kierunek *a* komórki elementarnej).

Wyniki przeprowadzonej analizy STM dla BP0S/Ag warto odnieść do pracy Azam et al.²²⁵, w której analizowano monowarstwy tworzone na powierzchni Au(111) przez bardzo podobną molekulę ($\text{CH}_3\text{-(C}_6\text{H}_4)_2\text{-SH}$), która różni się od BP0S jedynie metylową grupą funkcyjną. Analiza STM prowadzona dla różnych czasów inkubacji monowarstwy (4 min, 3,6,12 i 17 h) w temperaturze 60 °C pozwoliła zaobserwować autorom wiele różnych faz upakowania molekuł w zależności od czasu inkubacji monowarstwy. Jednakże dopiero po najdłuższym czasie inkubacji zaobserwowano monowarstwy zbudowane wyłącznie przez gęsto upakowane „stojące” molekuly o powierzchni przypadającej na molekulę $\sim 0.215 \text{ nm}^2$. Należy podkreślić, że wielkość domen, jakie obserwowano w tych eksperymentach, dla długich czasów inkubacji była bardzo niewielka (pomimo podwyższonej temperatury roztworu) tj. na poziomie kilku nanometrów, dlatego jakość analizy STM była stosunkowo niska. W tym kontekście należy również podkreślić, że zmiana podłoża z Au(111) na Ag(111) wyraźnie zwiększa rozmiar domen rotacyjnych zmniejszając koncentrację defektów w aromatycznych monowarstwach na bazie bifenyli z tiolową grupą wiążącą.

8.5.2 BP0COO/Ag

Mikroskopowa analiza powierzchni monowarstwy BP0COO/Ag inkubowanej przez 5 min w temperaturze pokojowej została zestawiona na **Rysunkach 63 i 64**. Zdjęcia wykonane w dużej skali (a,b) doskonale uwidoczniły, gładkie, pozbawione wysp tarasy z nielicznymi monoatomowymi depresjami o średnicach $\sim 5\text{--}15 \text{ nm}$. Zaznaczony na żółto przekrój C na **Rysunku 63** pokazuje, że głębokość obserwowanych depresji pokrywa się z wysokością monoatomowych tarasów podłoża Ag(111) i w przybliżeniu jest równa $\sim 0.24 \text{ nm}$, wskazując na omawiane wcześniej typowe defekty podłoża związane z

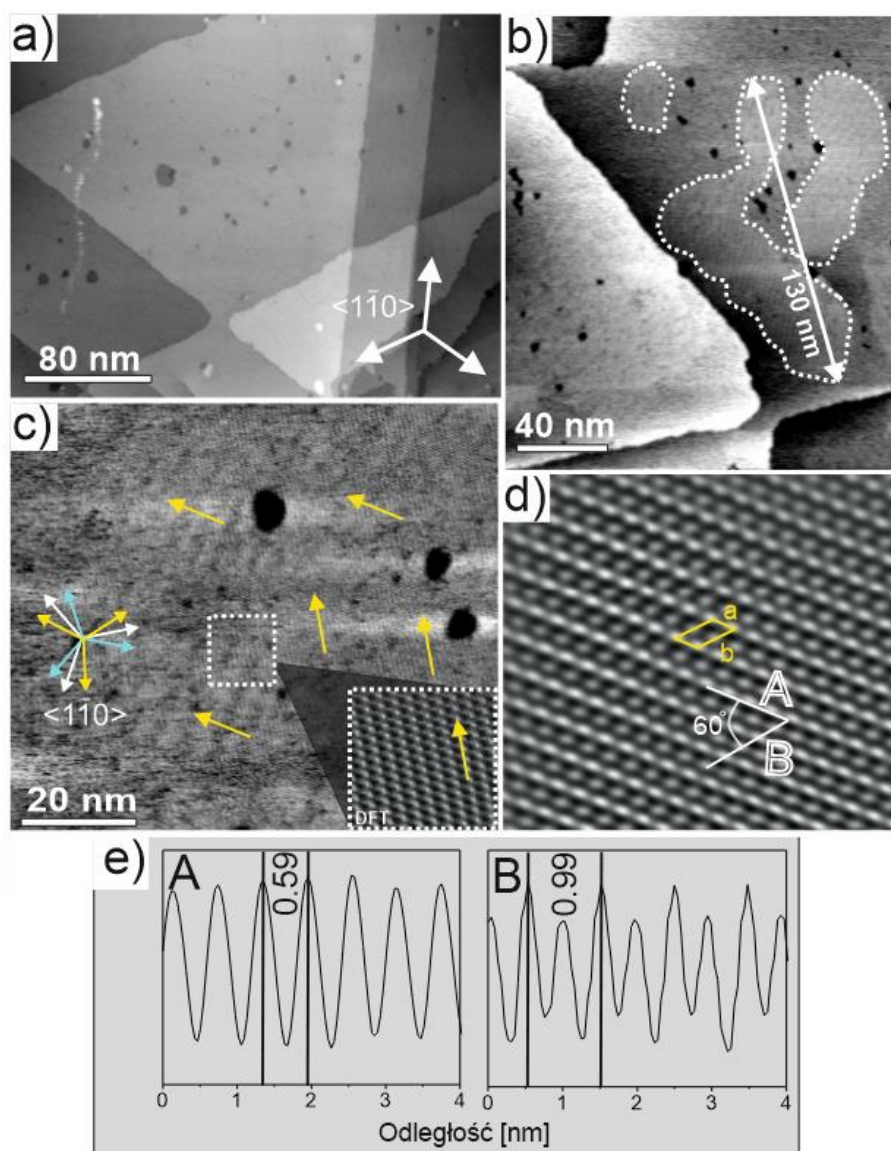
chemisorpcją monowarstwy. Jak zaznaczono na **Rysunku 64** obserwowane domeny rotacyjne przyjmują rozmiary w zakresie $\sim 50\text{--}130$ nm, co pozwala nawet na obrazie uzyskanym w dość dużej skali, takim jak przedstawiony na **Rysunku 64c**, obserwować uporządkowanie molekularne tego układu. Wielkość struktur domenowych dla monowarstw BP0COO/Ag jest podobna lub znacznie większa, od tych jakie obserwowano odpowiednio w przypadku monowarstw BP2COO/Ag oraz BP4COO/Ag. Obserwacja ta potwierdza bardzo wysoką mobilność znacznie krótszych molekuł BP0COO na powierzchni Ag(111), która najwyraźniej kompensuje brak elastycznego łącznika pomiędzy grupą wiążącą, a grupą bifenylową (tak jak ma to miejsce w przypadku dłuższych, hybrydowych molekuł BP2COO oraz BP4COO), pozwalając na wydajną relaksację naprężeń w tym układzie, co prowadzi do powstania dużych struktur domenowych. Szczegółowa analiza orientacji domen rotacyjnych dla BP0COO/Ag ujawniła wyraźne odchylenie kierunków wyznaczonych przez rzędy molekularne od kierunków $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ podłoża Ag(111), co biorąc pod uwagę występowanie domen lustrzanych, prowadzi do utworzenia w sumie sześciu orientacji domen rotacyjnych (oznaczonych żółtymi i błękitnymi strzałkami na **Rysunku 64c**), analogicznie jak to obserwowano dla parzystych układów BP n COO/Ag. W tym przypadku jednak odchylenie to wynosi około $\pm 21^\circ$ (jak zaznaczono na **Rysunku 64c**) i jest ponad dwukrotnie większe, niż w przypadku monowarstwy BP2COO/Ag ($\pm 10^\circ$) i aż czterokrotnie większe niż w przypadku monowarstwy BP4COO/Ag ($\pm 5^\circ$). Analiza struktury molekularnej tworzonej przez BP0COO/Ag została przedstawiona na **Rysunku 64d** i wskazuje (na podstawie przekrojów A i B) na uformowanie skośnej, zawierającej dwie molekuly, komórki elementarnej o wymiarach $a = 0.59 \pm 0.02$ nm i $b = 0.99 \pm 0.04$ nm i kącie $\sim 60^\circ$. Struktura ta, z gęstością upakowania odpowiadającą powierzchni na molekułę równą ~ 0.253 nm² jest analogicznie jak dla monowarstwy BP0S/Ag, bliska niewspółmiernej strukturze $(2\sqrt{3} \times 2)$ zrotowanej w tym przypadku o prawie dwukrotnie większy kąt. Wobec czego model adsorpcji BP0COO/Ag(111) jest niemal identyczny do modelu przedstawionego na **Rysunku 62**, różniąc się jedynie orientacją komórki elementarnej, która jest zrotowana o kąt $\beta = 21^\circ$, w stosunku do kierunków wysokiej symetrii $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ na powierzchni Ag(111) i w zakresie precyzji pomiarów STM.



Rysunek 63. Przekrój przez powierzchnię monowarstwy BP0COO/Ag(111) uwzględniający występujące depresje. Miejsce wykonania przekroju C oznaczono żółtą linią i przedstawiono na wykresie zależności wysokości od odległości. Wysokość czarnych strzałek jest równa wysokości stopnia atomowego srebra (~ 0.24 nm). Szerokość stochastycznie rozmieszczonych depresji wynosi $\sim 5\text{--}15$ nm.³

Uzyskane wyniki można porównać z wcześniejszymi pomiarami STM wykonanymi dla tych samych molekuł osadzonych na podłożu dwuwarstwy Ag osadzonej elektrochemicznie na podłożu Au(111), które ujawniły powstawanie polimorficznej struktury zbudowanej z dwóch faz opisywanych przez współmierne struktury ($5 \times \sqrt{3}$) oraz ($8 \times 2\sqrt{3}$) o gęstości upakowania odpowiadającej powierzchni na molekułę wynoszącej, odpowiednio, ~ 0.240 oraz ~ 0.230 nm².¹¹ Należy podkreślić, że poza różnicami w wymiarach, kształcie komórek elementarnych oraz gęstości upakowania, struktury te nie są zrotowane w stosunku do podłoża Ag(111), tak jak w przypadku analizowanych tutaj monowarstw, dla której rotacja ta jest szczególnie dobrze widoczna i wynosi $\sim 21^\circ$. Te fundamentalne różnice strukturalne dla tej samej monowarstwy organicznej mogą wynikać z faktu, że wcześniejsze wyniki zostały uzyskane dla dwuwarstwy Ag, a nie dla litego podłoża Ag(111), oraz że wykorzystano w nich inny rozpuszczalnik do przygotowania tych monowarstw tj. H₂O. W naszym przekonaniu szczególnie pierwszy z tych czynników tj. podłoże może mieć bardzo istotny wpływ na uzyskane struktury biorąc pod uwagę, że procesy relaksacji monowarstwy są ściśle powiązane z podłożem metalicznym, szczególnie na

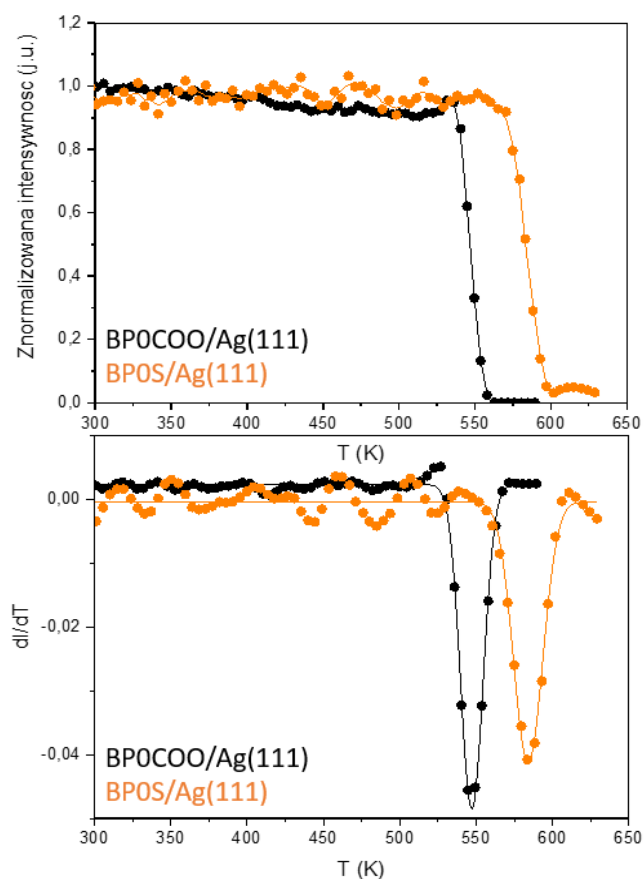
poziomie pierwszych dwóch monowarstw atomowych materiału, które w tym przypadku stanowią całą grubość warstwy Ag na podłożu innego metalu.



Rysunek 64. (a–d) Przegląd zdjęć STM dla BP0COO/Ag SAM przygotowanej w temperaturze pokojowej w czasie 5 min. **(b)** Białą linią przerywaną oznaczono obserwowane domeny rotacyjne; **(c)** Żółtymi i błękitnymi strzałkami oznaczono 6 różnych kierunków obserwowanych domen rotacyjnych, będących konsekwencją ich rotacji o $\sim \pm 21^\circ$ w stosunku do zaznaczonych na białe kierunków $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ na powierzchni Ag(111). Odfiltrowaną wersję zdjęcia w skali molekularnej zaprezentowano w **(d)**, gdzie na żółto zaznaczono komórkę elementarną o wymiarach $a \sim 0.59$ nm i $b \sim 0.99$ nm, zmierzonych na podstawie przekrojów A i B, zaznaczonych na białe i przedstawionych w **(e)**.³

8.6 Analiza Termiczna TP-SIMS

Ostatnim etapem obejmującym charakterystykę porównywanych monowarstw BP0COO oraz BP0S na Ag(111) była analiza ich stabilności termicznej przy użyciu techniki TP-SIMS. Sygnał SIMS w funkcji narastającej temperatury próbki monitorowano w identyczny sposób jak w poprzednich eksperymentach przedstawianych w tej pracy, tj. przy wzroście temperatury w tempie $\beta = 3.75$ K/min., od temperatury pokojowej do ok. 600 K. Uzyskane wyniki zaprezentowano na **Rysunku 65** w postaci wykresów bezpośrednio porównujących stabilność termiczną badanych monowarstw SAM w funkcji znormalizowanej intensywności emisji charakterystycznego klastra $[M]^-$ z powierzchni srebra.



Rysunek 65. Analiza stabilności termicznej na podstawie danych TP-SIMS. **(a)** Wykres przedstawiający znormalizowaną intensywność emisji klastrów $[M]^-$ w funkcji zmieniającej się temperatury, kolejno dla BP0COO/Ag(111) (czarny) i BP0S/Ag(111) (pomarańczowy). **(b)** Wykres punktowy przedstawiający pochodną danych z wykresu **(a)**. Linia ciągłą zaznaczono dopasowane funkcje Gaussa, których maksima wyznaczyły temperatury desorpcji (T_D).³

Wykorzystując formułę Redhead’a (21) obliczono energię desorpcji dla każdej z monowarstw. Wyniki przedstawiono w **Tabeli 6**.

Tabela 6. Zestawienie otrzymanych temperatur desorpcji (T_D) oraz obliczonych dla nich energii desorpcji (E_D) dla obydwu mierzonych monowarstw SAM.³

Warstwa	T_D [K]	E_D [eV]
BP0S/Ag(111)	584 ± 10	1.78 ± 0.03
BP0COO/Ag(111)	547 ± 7	1.67 ± 0.02

Profil temperaturowy otrzymany dla BP0S/Ag wskazuje, że kompletna desorpcja monowarstwy nastąpiła w dobrze określonej temperaturze ~ 584 K. Krzywa przebiegu procesu emisji klastra $[M]^-$ ma wyraźny, jednoetapowy przebieg w przeciwieństwie do dwuetapowego procesu desorpcji obserwowanego wcześniej dla monowarstwy BP2S/Ag w zdecydowanie niższych temperaturach tj. ~ 462 K dla pierwszego etapu oraz ~ 505 K dla drugiego etapu desorpcji. Ponieważ obie monowarstwy tworzą uporządkowane struktury o bardzo podobnej strukturze i gęstości upakowania to radykalny wzrost temperatury desorpcji (o około 122 K!) dla monowarstwy BP0S/Ag w stosunku do BP2S/Ag wynika najprawdopodobniej z braku łącznika alifatycznego pomiędzy grupą wiążącą, a częścią aromatyczną molekuly. Warto podkreślić, że jednoetapowość procesu desorpcji, może być w tym przypadku również konsekwencją bezpośredniego połączenia pomiędzy tiolową grupą wiążącą, a pierścieniem aromatycznym, ponieważ taki jednoetapowy proces desorpcji był obserwowany również w analogicznych eksperymentach dla czysto aromatycznych monowarstw tioli na podłożu Ag(111) opartych na naftalenie.¹³⁶

Profil temperaturowy monowarstwy zbudowanej z molekuł z BP0COOH również jednoznacznie wskazuje na jednoetapowy proces desorpcji o bardzo dobrze określonej temperaturze desorpcji ~ 547 K. Desorpcja monowarstwy karboksylowej nastąpiła w temperaturze o około 39 K niższej w porównaniu do analogicznej monowarstwy BP0S/Ag z tiolową grupą wiążącą. Należy podkreślić, że wyższa stabilność termiczna układu z tiolową grupą wiążącą może być zaskakująca, biorąc pod uwagę przeciwny wynik, jaki uzyskano porównując stabilność termiczną monowarstw BP2COO/Ag i BP2S/Ag, opisanych w **Rozdziale 6**. Co ciekawe wyższa stabilność monowarstw tiolowych w porównaniu do karboksylowych była obserwowana także wcześniej dla czysto aromatycznych monowarstw SAM opartych na naftalenie,¹³⁶ co wskazuje na ogólność tej relacji dla

monowarstw, w których obie grupy wiążące są bezpośrednio powiązane z pierścieniem aromatycznym. W **Tabeli 6.** przedstawiono oszacowane wartości energii desorpcji dla zmierzonej pary monowarstw.

8.7. Dyskusja Uzyskanych Wyników oraz Wnioski

W tym rozdziale przedstawiono porównanie monowarstw tworzonych przez czysto aromatyczne molekuly BP0SH i BP0COOH na powierzchni Ag(111). Podstawowym celem tej analizy było określenie wpływu grupy wiążącej (tiolowej lub karboksylowej) oraz braku łącznika alifatycznego na strukturę i stabilność termiczną monowarstw na bazie bifenylu. Przedstawione w pierwszej kolejności badania spektroskopowe IRRAS oraz XPS dostarczyły informacji o tworzeniu się czystych i gęsto upakowanych monowarstw BP0S/Ag oraz BP0COO/Ag. Następnie na podstawie danych XPS obliczono ich grubość. Kolejno wykonano mikroskopowe badania STM i przeprowadzono analizę strukturalną, która potwierdziła formowanie się uporządkowanych monowarstw w obydwu przypadkach. Określono wymiary komórek elementarnych, a także obliczono gęstości upakowania molekuł w tworzonych przez nie strukturach. Kolejny raz pokazano także skuteczność podgrzewania roztworu–jako metody optymalizacji struktur tworzonych przez monowarstwy z tiolową grupą wiążącą. Na końcu przeprowadzono analizę stabilności termicznej za pomocą spektrometrii TP-SIMS. Wyznaczono profile temperaturowe, określono temperatury desorpcji, a także oszacowano odpowiadające im energie desorpcji.

Otrzymane dane uwypukliły kilka istotnych różnic w strukturze i właściwościach tworzonych monowarstw. Analogicznie jak w przypadku porównania monowarstw BP2COO/Ag i BP2S/Ag, także dla BP0COO/Ag widoczne jest przesunięcie głównej składowej C 1s w kierunku niższej energii wiązania w stosunku do monowarstwy BP0S/Ag, o ~0.5 eV. Najprawdopodobniej jest to, wcześniej wspomniany w niniejszej pracy, efekt działania pola elektrostatycznego,¹⁹⁷ którego głównym źródłem jest powierzchniowa monowarstwa dipolowa powstająca w trakcie wiązania się molekuł BP0COOH do powierzchni Ag i utworzenia dwóch spolaryzowanych wiązań jonowych O–Ag.^{135,198} Bardziej szczegółowa dyskusja na ten temat została przedstawiona w **Rozdziale 6.4.** Zmiana grupy wiążącej z tiolowej na karboksylową dała bardzo widoczne rezultaty w jakości i

wielkości otrzymanych struktur domenowych. W temperaturze pokojowej dla monowarstwy BP0COO/Ag otrzymano nawet 10-krotnie większe domeny w porównaniu do monowarstwy BP0S/Ag. Co więcej, ta pierwsza została otrzymana w 300-krotnie krótszym czasie. Dodatkowo, pomimo podgrzania roztworu z molekułami i otrzymania około 3 krotnie większych domen rotacyjnych dla monowarstwy BP0S/Ag, w dalszym ciągu nie dorównały one wielkością tym dla monowarstwy BP0COO/Ag otrzymanej w temperaturze pokojowej. Struktury molekularne tworzone przez oba typy molekuł są bardzo podobne, jednakże nie są identyczne, na co wskazuje znacząco różny kąt ich rotacji względem podłoża, co z kolei wskazuje na odmienne wartości stałych sieciowych. Zestawienie wszystkich omawianych w tym akapicie struktur przedstawiono w **Tabeli 7**.

Tabela 7. Porównanie wartości otrzymanych podczas analizy strukturalnej dla par monowarstw BP0S/COO oraz BP2S/COO na podłożu Ag(111).

SAM na Ag(111)	Średni rozmiar domen	Struktura	Gęstość pow. [nm ²]	Grubość [nm]
BP0S	@ RT 2–4 nm @ 60 °C 15–30 nm	$(2\sqrt{3} \times 2) \beta \pm 12^\circ$ a = 0.64 nm b = 1.03 nm	0.285	10.7
BP2S	@ RT 3–5 nm @ 60 °C 15–20 nm	$(4 \times 2) \beta \pm 10^\circ$ a = 0.64 nm b = 1.03 nm	0.288	14.3
BP0COO	50–130 nm	$(2\sqrt{3} \times 2) \beta \pm 21^\circ$ a = 0.59 nm b = 0.99 nm	0.253	11.9
BP2COO	50–90 nm	$(4 \times 2) \beta \pm 10^\circ$ a = 0.64 nm b = 1.03 nm	0.283	13.8

Bardzo podobna gęstość upakowania obu monowarstw jest szczególnie istotna w kontekście możliwości wiarygodnego porównania ich stabilności termicznej, która wykazuje w obu przypadkach jednoetapowy proces desorpcji zachodzący w różnych temperaturach. W porównaniu do analizowanych wcześniej monowarstw BP2S/Ag oraz BP2COO/Ag wyniki uzyskane dla BP0S/Ag oraz BP0COO/Ag są dość zaskakujące, ponieważ wskazują na odwrotną zależność, w której to monowarstwa z tiolową grupą wiążącą wykazała się większą stabilnością termiczną, desorbując w temperaturze o ok. 39 K wyższej. Uzyskane wyniki wskazują zatem na różnicę w energii desorpcji wynoszącą ~0.11 eV, co przekłada się na wyraźnie lepszą stabilność termiczną monowarstwy BP0S/Ag ($E_D \sim 1.78$

eV) w porównaniu do BP0COO/Ag ($E_D \sim 1.67$ eV). Tak jak wspomniano wcześniej większa stabilność termiczna monowarstw z tiolową grupą wiążącą w stosunku do karboksylowej grupy wiążącej była obserwowana wcześniej także dla aromatycznych monowarstw opartych na naftalenie z tym, że obie uzyskane w tym samym układzie doświadczalnym wartości energii desorpcji były wyraźnie niższe i wynosiły odpowiednio 1.69 eV oraz 1.52 eV odpowiednio dla monowarstwy z tiolową i karboksylową grupą wiążącą. Należy podkreślić, że wartości energii desorpcji otrzymane dla analizowanych tutaj monowarstw na bazie bifenylu są rekordowo wysokie, a w szczególności wyraźnie wyższe od większości uważanych za ultrastabilne monowarstw SAM na bazie karbenów, dla których wartość ta zazwyczaj nie przekraczała 1.64 eV na podłożu Au(111)²²⁸ oraz 1.58 eV na Cu(111).²²⁹ Ultra wysoka stabilność termiczna analizowanych tutaj monowarstw w połączeniu z ich wysokim przewodnictwem elektrycznym charakterystycznym dla krótkich, czysto aromatycznych monowarstw, wskazują na szerokie możliwości zastosowania szczególnie w obszarze elektroniki molekularnej i organicznej wykorzystującej elektrody srebrne.

9. Analiza Stabilności Termicznej Alifatycznych Monowarstw $C_{16}H_{33}COO/Ag$ i $C_{16}H_{33}S/Ag$ oraz Hybrydowych Monowarstw $BP5COO/Ag$ i $BP6COO/Ag$ —Podsumowanie Stabilności Termicznej dla Serii $BPnCOO/Ag$ dla $n = 0–6$

W ramach rozszerzenia analizy stabilności termicznej monowarstw z karboksylową grupą wiążącą przedstawioną w **Rozdziale 7** przeanalizowano dodatkowo dwie kolejne monowarstwy homologicznej serii $BPnCOO/Ag$ dla wartości parametru $n = 5$ i 6 tj. monowarstwy $BP5COO/Ag(111)$ oraz $BP6COO/Ag(111)$. Ponadto, aby lepiej zrozumieć wpływ długości łącznika alifatycznego na stabilność termiczną monowarstw z karboksylową grupą wiążącą zbadano także stabilność czysto alifatycznych monowarstw $C_{16}H_{33}COO/Ag(111)$ i $C_{16}H_{33}S/Ag(111)$, jako przypadków granicznych tej analizy.

Szczegółowy opis syntezy związków $BP5COOH$ oraz $BP6COO$, jak również sposób przygotowania odpowiednich monowarstw na powierzchni $Ag(111)$, można znaleźć w materiałach dodatkowych (*supporting information*) pracy Wróbel et al.¹⁴ W pracy tej przedstawiono także analizę spektroskopową tych monowarstw ($BP5COO/Ag$ oraz $BP6COO/Ag$) w zakresie wykorzystania spektroskopii XPS oraz IRRAS. W skrócie, pomiary IRRAS i XPS przeprowadzone analogicznie jak w **Rozdziale 7** jednoznacznie potwierdziły w obu przypadkach formowanie się dobrze zdefiniowanych monowarstw organicznych na bazie karboksyli z symetrycznym wiązaniem do podłoża poprzez oba atomy tlenu.¹⁴ Analiza IRRAS potwierdziła także, że analizowany w **Rozdziale 7** dla serii $n = 1–4$ efekt parzystości jest wyraźnie widoczny także dla serii rozszerzonej o $n = 5$ i 6 w zakresie orientacji karboksylowej grupy wiążącej oraz grupy bifenylowej.¹⁴ Z kolei pomiary XPS potwierdziły kontynuację efektu parzystości dla rozszerzonej serii zarówno w zakresie grubości monowarstwy, jak i gęstości upakowania molekuł na powierzchni $Ag(111)$.¹⁴ W pracy Wróbel et al.¹⁴ analizowano głównie stabilność wiązań chemicznych wewnątrz struktury monowarstwy (oscylacja stabilności kolejnych wiązań chemicznych wzdłuż molekuł) na podstawie analizy pomiarów SIMS oraz obliczeń DFT, natomiast nie przeprowadzono analizy stabilności termicznej, która jest przedmiotem zainteresowania

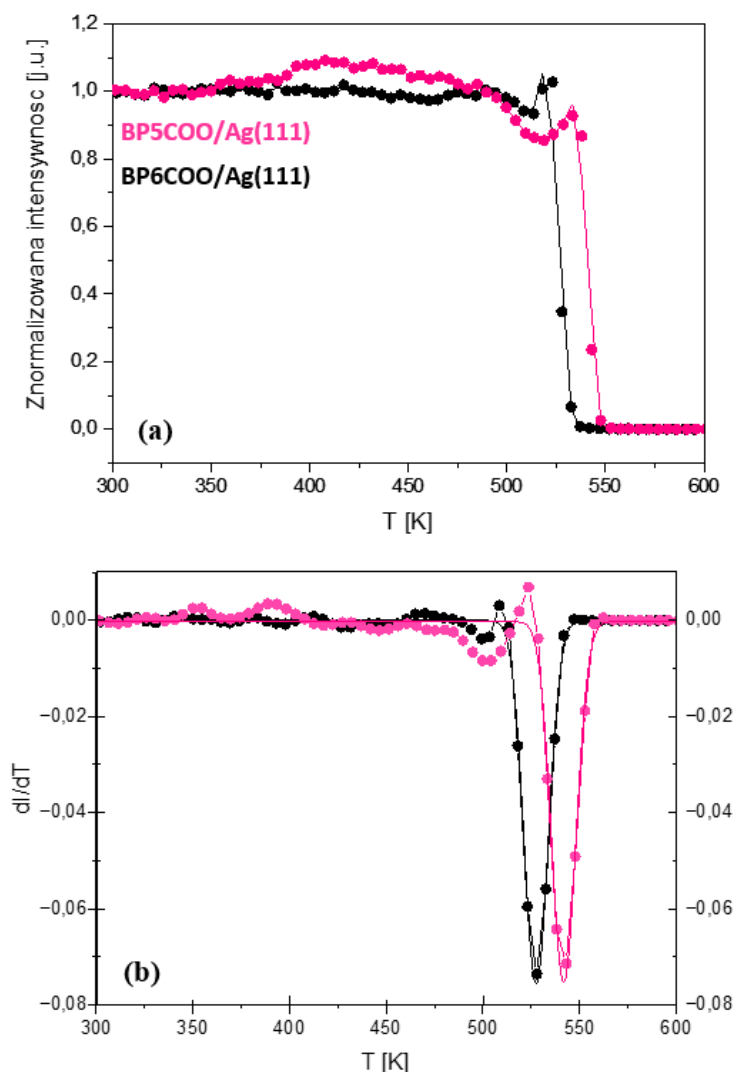
w kontekście badań prowadzonych w niniejszej pracy i która zostanie wkrótce opublikowana.⁴

Związek $C_{16}H_{33}COOH$ jest dostępny komercyjnie i został zakupiony w firmie Sigma Aldrich (czystość $\geq 99.0\%$) i wykorzystany bezpośrednio w eksperymentach. Proces formowania monowarstwy przebiegał z wykorzystaniem odtlenionego roztworu EtOH, koncentracji 1mM, w czasie 5 minut, w temperaturze pokojowej. Strukturę, analizę spektroskopową (IRRAS), pomiary elipsometryczne oraz pomiary kąta zwilżania monowarstwy utworzonej z tego związku można także znaleźć w literaturze.¹⁹⁸

Związek $C_{16}H_{33}SH$ został również zakupiony w firmie Sigma Aldrich (czystość $\geq 99.0\%$). Proces formowania monowarstwy przebiegał identycznie jak dla $C_{16}H_{33}COOH$, z użyciem tego samego rozpuszczalnika, ale wydłużeniem czasu inkubacji do 24 h. Rozszerzoną analizę spektroskopową (IRRAS, XPS) związku $C_{16}H_{33}S$ na podłożu Ag(111) (a także na Cu i Au), można znaleźć w literaturze.²³⁰

W celu analizy termicznej wszystkich analizowanych w tym rozdziale monowarstw monitorowano sygnał SIMS w warunkach identycznych jak w poprzednich eksperymentach, tj. przy wzroście temperatury w tempie $\beta = 3.75$ K/min., od temperatury pokojowej do ok. 600 K. Uzyskane wyniki zaprezentowano na **Rysunkach 66 i 67** w postaci wykresów bezpośrednio porównujących stabilność termiczną badanych monowarstw SAM, w funkcji znormalizowanej intensywności emisji charakterystycznego klastra [M]⁺ z powierzchni srebra. Wykorzystując formułę Redhead'a (21) obliczono energię desorpcji. Wyniki przedstawiono w **Tabeli 8**.

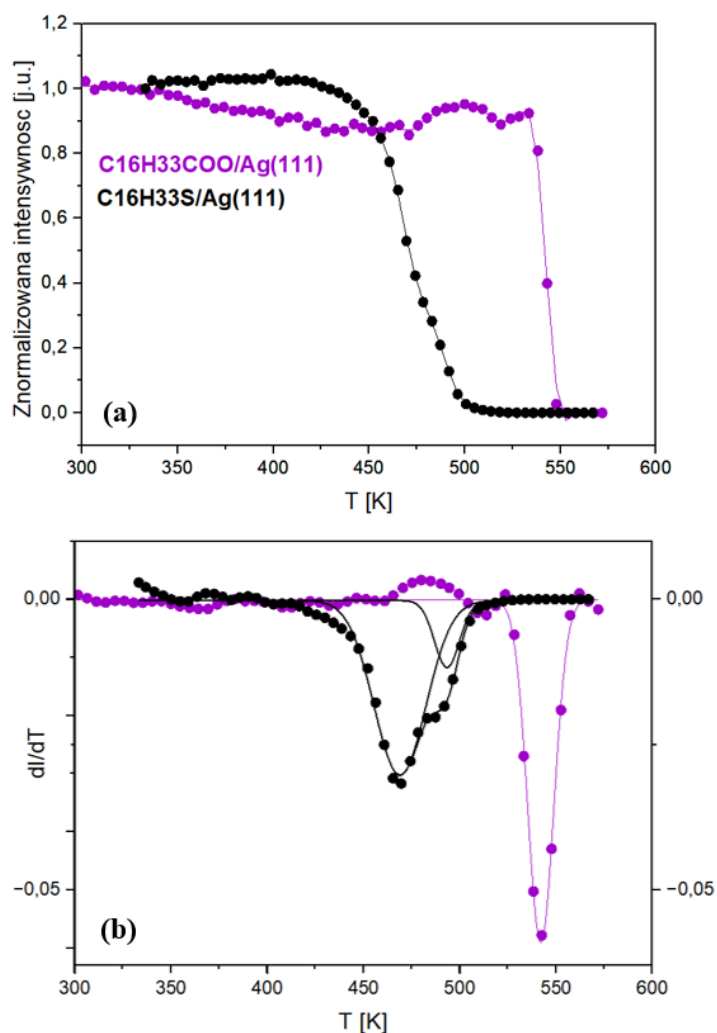
Profil temperaturowy monowarstwy zbudowanej z molekuł BP5COOH na powierzchni Ag(111) jednoznacznie wskazuje na jednoetapowy proces desorpcji o bardzo dynamicznym przebiegu. Dopasowana funkcja Gaussa wskazała ekstremum przy ~ 541 K. Analogiczna analiza temperaturowa dla monowarstwy BP6COO/Ag(111) również wskazuje na wyraźnie jednoetapowy proces desorpcji zachodzącej przy nieco niższej temperaturze wynoszącej ~ 528 K.



Rysunek 66. Analiza stabilności termicznej na podstawie danych TP-SIMS. **(a)** Wykres przedstawiający znormalizowaną intensywność emisji klastrow $[M]^-$ w funkcji zmieniającej się temperatury, kolejno dla BP5COO/Ag(111) (różowy) i BP6COO/Ag(111) (czarny) **(b)** Wykres punktowy przedstawiający pochodną danych z wykresu górnego. Linią ciągłą zaznaczono dopasowane funkcje Gaussa, których maksima wyznaczyły temperatury desorpcji (T_D).⁴

Podobnym przebiegiem charakteryzuje się także czysto alifatyczną monowarstwę $C_{16}H_{33}COO/Ag(111)$, której profil temperaturowy również jednoznacznie wskazał na jednoetapowy proces desorpcji z temperaturą desorpcji wynoszącą ~ 543 K. W przypadku alifatycznej monowarstwy $C_{16}H_{33}S/Ag(111)$ desorpcja nastąpiła dwuetapowo, osiągając pierwsze maksimum przy ~ 469 K, po czym kompletna desorpcja monowarstwy nastąpiła dla nieco wyższej temperatury ~ 493 K. Przy wspomnianym już wcześniej założeniu, że zmiana intensywności sygnału SIMS jest proporcjonalna do pokrycia powierzchni

molekułami, podczas pierwszej fazy desorpcji pokrycie powierzchni zmniejszyło się o ok. 50%. Zatem proces desorpcji $C_{16}H_{33}S/Ag(111)$ następuje w temperaturze niższej o ~ 74 K w porównaniu do monowarstwy $C_{16}H_{33}COO/Ag(111)$.

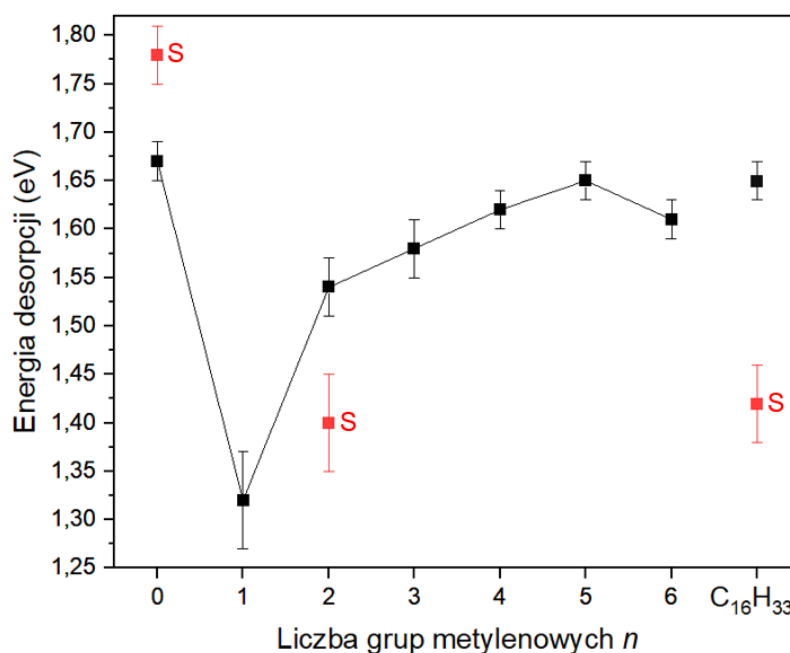


Rysunek 67. Analiza stabilności termicznej na podstawie danych TP-SIMS. **(a)** Wykres przedstawiający znormalizowaną intensywność emisji klastrow $[M]^-$ w funkcji zmieniającej się temperatury, kolejno dla monowarstwy $C_{16}H_{33}COO/Ag(111)$ (oznaczonej kolorem fioletowym) oraz $C_{16}H_{33}S/Ag(111)$ (oznaczonej kolorem czarnym). **(b)** Wykres punktowy przedstawiający pochodną danych z wykresu górnego. Linia ciągłą zaznaczono dopasowane funkcje Gaussa, których maksima wyznaczyły temperatury desorpcji (T_D).⁴

Tabela 8. Zestawienie otrzymanych temperatur desorpcji (T_D) oraz obliczonych dla nich energii desorpcji (E_D) dla omawianych w tym rozdziale monowarstw SAM.⁴

Warstwa	T_D [K]	E_D [eV]
BP5COO/Ag(111)	541 ± 6	1.65 ± 0.02
BP6COO/Ag(111)	528 ± 6	1.61 ± 0.02
C ₁₆ H ₃₃ COO/Ag(111)	543 ± 7	1.65 ± 0.02
C ₁₆ H ₃₃ S/Ag(111) ¹	469 ± 13	1.42 ± 0.04
C ₁₆ H ₃₃ S/Ag(111) ²	493 ± 7	1.50 ± 0.02

W formie podsumowania wszystkich przeprowadzonych badań spektrometrycznych TP-SIMS zebrane dane zestawiono na **Rysunku 68** przedstawiającym wykres zależności energii desorpcji od liczby grup metylenowych n , odpowiednio dla monowarstw z karboksylową grupą wiążącą (oznaczoną na czarno) oraz z tiolową (oznaczoną na czerwono).



Rysunek 68. Wykres przedstawiający zależność obliczonej na podstawie danych TP-SIMS energii desorpcji (dla niższej temperatury w przypadku dwóch pików) od liczby grup metylenowych n w łańcuchu alifatycznym dla serii BP n COO/Ag(111) ($n = 0-6$) (oznaczonej kolorem czarnym), serii BP n S/Ag(111) ($n = 0$ i 2) (oznaczonej kolorem czerwonym) oraz pary C₁₆H₃₃COO/Ag(111) i C₁₆H₃₃S/Ag(111) (również na czerwono), wraz z niepewnościami.⁴

Dane przedstawione w ten sposób pokazują szereg ważnych obserwacji łączących budowę molekuł SAM z ich stabilnością termiczną. Pierwszym, bardzo wyraźnym efektem, jaki możemy zaobserwować w obrębie serii BP n COO/Ag ($n = 1-6$) jest wpływ długości

łańcucha alifatycznego oddzielającego grupę wiążącą od aromatycznej części molekuly na proces desorpcji termicznej, czyli wpływ parametru n . Dla niewielkich wartości tego parametru tj. $n = 1$ i 2 wyraźnie widoczny jest skokowy wzrost stabilności termicznej układu dla przejścia z $n = 1$ do $n = 2$ odpowiadający drastycznemu zwiększeniu energii desorpcji, aż o ~ 0.25 eV. Następnie przy dalszym, dwukrotnym, zwiększeniu wartości tego parametru z $n = 2$ do $n = 4$ wzrost energii desorpcji jest o ponad połowę mniejszy tj. na poziomie ~ 0.1 eV. Dalszy wzrost tego parametru do $n = 6$ nie wpływa już na zwiększenie stabilności termicznej układu BPnCOO/Ag, osiągając wartość nasycenia. Ten efekt nasycenia wzrostu stabilności termicznej jest jednoznacznie potwierdzony poprzez pomiar termiczny dla monowarstwy alifatycznej z $n = 15$ (CH₃-(CH₂)₁₅-COO/Ag), który pokazuje (w granicy dokładności pomiaru) podobną stabilność termiczną, jak monowarstwy BPnCOO/Ag z $n = 4-6$. Obserwowana zależność stabilności termicznej od parametru n prowadzi do dwóch istotnych wniosków. Pierwszym z nich jest to, że efekt wzrostu stabilności termicznej z parametrem n określającym długość łańcucha alifatycznego nie jest związany bezpośrednio ze zwiększaniem się oddziaływań między-molekularnych w wyniku wydłużania molekuly, co pokazuje wyraźny efekt bardzo szybkiego nasycenia tego wzrostu z długością łańcucha alifatycznego, zamiast proporcjonalnego wzrostu stabilności termicznej. Drugim wnioskiem jest to, że gwałtowny wzrost stabilności termicznej przy zmianie parametru od wartości $n = 1$ do $n = 2$ jest wynikiem bardzo silnej zależności stabilności wiązań chemicznych na interfejsie molekula-metal od tego, jak połączona jest karboksylowa grupa wiążąca z resztą molekuly. Zależność ta jest związana najprawdopodobniej z efektem parzystości, który, jak pokazały nasze badania, bardzo silnie wpływa na konformację grupy wiążącej. Taką interpretację potwierdza dramatyczny wzrost stabilności termicznej o ~ 0.35 eV, obserwowany dla serii BPnCOO/Ag przy zmianie parametru n od wartości $n = 1$ do wartości $n = 0$, szczególnie biorąc pod uwagę, że monowarstwa BP0COO/Ag tworzy gęsto upakowaną i dobrze uporządkowaną strukturę podobną do tej, jaka powstaje dla monowarstw z parzystą wartością parametru n ($n = 2, 4$ i 6). Zwiększoną stabilność termiczną parzystych monowarstw można próbować wyjaśnić, biorąc pod uwagę zaproponowany wcześniej model (**Rysunek 56**), w którym struktura tych monowarstw jest wynikiem kooperatywnej relacji trzech głównych czynników, mających wpływ na stabilność układu tj. konfiguracji wiązania molekuł do powierzchni, gęstości upakowania oraz oddziaływań między-molekularnych. Ta kooperatywna relacja dla monowarstw parzystych, w odróżnieniu od mającej konkurencyjny charakter relacji

dla monowarstw nieparzystych, może być źródłem większej stabilności termicznej tych pierwszych. Efekt ten jest silny, ale widoczny jedynie dla wartości $n = 0, 1$ i 2 i najwyraźniej ulega szybkiej saturacji dla większych wartości parametru n , zwłaszcza biorąc pod uwagę ograniczoną precyzję z jaką śledzimy ten parametr eksperymentalnie.

Należy pamiętać, że stabilność termiczna nie jest zależna od najsilniejszego wiązania w układzie, ale od wiązania najsłabszego. Wcześniejsze obliczenia DFT dla monowarstw BP n COO/Ag analizujące energię wiązań chemicznych w obrębie łańcucha węglowodorowego pokazały,¹⁴ że najsłabszym energetycznie elementem tej części molekuly, jest wiązanie pomiędzy grupą karboksylową, a pierwszym atomem tego łańcucha. Gdyby to wiązanie było najsłabszym elementem całego układu można by się spodziewać, że grupa karboksylowa pozostawałaby na powierzchni po procesie desorpcji, co jest sprzeczne z wynikami naszych pomiarów, które wskazują, że grupa ta jest usuwana z powierzchni w procesie desorpcji monowarstwy (**Rysunek 53**). Ten wynik sugeruje, że czynnikiem decydującym o stabilności termicznej monowarstwy jest wiązanie jonowe pomiędzy grupą karboksylową, a powierzchnią srebra, co może tłumaczyć obserwowaną tutaj korelację stabilności termicznej z efektem parzystości, który wpływa na konfigurację tego wiązania, a przez to na jego stabilność.

Kolejnych wniosków na temat stabilności termicznej dostarcza porównanie wyników, jakie zostały uzyskane dla monowarstw z tiolową i karboksylową grupą wiążącą. I tak dla układów czysto aromatycznych BP0S/Ag oraz BP0COO/Ag, większa stabilność termiczna cechuje układ z tiolową grupą wiążącą, podczas gdy dla układów czysto alifatycznych CH₃-(CH₂)₁₅-S/Ag oraz CH₃-(CH₂)₁₅-COO/Ag, większą stabilność wykazuje układ z karboksylową grupą wiążącą. Podobnie porównanie hybrydowych układów BP2S/Ag oraz BP2COO/Ag również pokazuje większą stabilność termiczną monowarstw z karboksylową grupą wiążącą. Wyniki te dość jednoznacznie wskazują, że nie można udzielić prostej odpowiedzi na pytanie która z tych grup wiążących (tiolowa czy karboksylowa) zapewnia większą stabilność termiczną monowarstwy SAM. Przeprowadzone badania ujawniają, że względna stabilność tych układów zmienia się w zależności nie tylko od tego czy molekula jest aromatyczna czy alifatyczna, ale również zależą od tego, jak połączona jest część aromatyczna molekuly z grupą wiążącą tj. czy jest ona podłączona bezpośrednio w układzie czysto aromatycznym, czy też pośrednio, w układzie hybrydowym, gdzie obie części układu oddziela krótki alifatyczny łącznik.

W sumie przeprowadzona analiza wskazuje, że stabilność termiczna układów SAM na danym podłożu nie jest prostą funkcją zastosowanej grupy wiążącej i że może być ona w znacznie większym stopniu kontrolowana, nie tyle przez wybór tej grupy, co poprzez odpowiednie jej połączenie z resztą molekuly. Ta obserwacja ma najprawdopodobniej charakter ogólny i może być traktowana jako nowa strategia formowania stabilnych termicznie monowarstw SAM.

10. Podsumowanie Pracy i Perspektywy Dalszych Badań

Podstawowym celem niniejszej pracy doktorskiej było zbadanie możliwości tworzenia i optymalizacja struktury oraz stabilności samoorganizujących się monowarstw organicznych zbudowanych z hybrydowych molekuł alifatyczno-aromatycznych z karboksylową grupą wiążącą na podłożu srebrnym. Kluczowym aspektem prowadzonych badań było porównanie otrzymanych struktur z ich analogami chemicznymi formowanymi przez monowarstwy SAM z najbardziej rozpowszechnioną grupą wiążącą tj. grupą tiolową. W celu określenia wpływu łącznika alifatycznego na tworzone monowarstwy, przedstawiono także analizę przypadków granicznych to jest odpowiednich monowarstw czysto aromatycznych oraz monowarstw czysto alifatycznych wytworzonych z wykorzystaniem obydwu porównywanych grup wiążących.

W pierwszym etapie badań (**Rozdział 6**) dokonano porównania dwóch modelowych układów hybrydowych na powierzchni Ag(111) zawierających grupę bifenylową połączoną z karboksylową (BP2COO/Ag) lub tiolową (BP2S/Ag) grupą wiążącą poprzez krótki łańcuch alkanowy ($n = 2$). Szczegółowa analiza oparta na badaniach spektroskopowych (IRRAS, XPS) dostarczyła informacji o tworzeniu się czystych chemicznie i gęsto upakowanych monowarstw BP2S oraz BP2COO na podłożu Ag(111). Z kolei obserwacje mikroskopowe (STM) potwierdziły w obu przypadkach formowanie się uporządkowanych struktur o wysokiej gęstości upakowania i podobnej komórce elementarnej, ale zasadniczo różnym stopniu uporządkowania oraz czasie formowania. I tak monowarstwy BP2COO/Ag mają około 10 razy niższą koncentrację defektów (10 razy większe struktury domenowe) pomimo tego, że powstają w około 300 razy krótszym czasie od analogicznych monowarstw BP2S/Ag. Podobna struktura upakowania obu typów monowarstw umożliwiła wiarygodne porównanie ich stabilności termicznej. Przeprowadzone pomiary spektrometryczne (TP-SIMS), monowarstwy BP2COO/Ag wykazały znacznie wyższą energię desorpcji, w porównaniu do analogów tiolowych (o około 0.25 eV), co w warunkach przeprowadzonych pomiarów zwiększa temperaturę desorpcji o około 80 K. Wysoka stabilność monowarstw BP2COO/Ag została dodatkowo potwierdzona brakiem istotnych zmian ich struktury molekularnej nawet po okresie 12 miesięcy ekspozycji na warunki laboratoryjne.

W kolejnym kroku (**Rozdział 7**) badania hybrydowych monowarstw z karboksylową grupą wiążącą znacznie rozszerzono analizując homologiczną serię typu BP_nCOOH , dla $n = 1-4$ na podłożu $\text{Ag}(111)$. Połączona analiza spektroskopowa (XPS, IRRAS) i mikroskopowa (STM) ujawniła, że zarówno ustawienie molekuł w warstwie, konformacja grupy wiążącej, jak również gęstość upakowania wykazują niezwykle silny efekt parzystości ze względu na parametr n prowadzący dla monowarstw parzystych do tworzenia struktur krystalicznie uporządkowanych, a dla monowarstw nieparzystych do struktur nieuporządkowanych tzw. kwazi-ciekłych. Analiza zmian strukturalnych towarzyszących efektowi parzystości w monowarstwach $\text{BP}_n\text{COO}/\text{Ag}$ wskazała, że jest on wynikiem kooperacyjnego (dla parzystych) lub konkurencyjnego (dla nieparzystych) sposobu w jaki wpływają na siebie podstawowe czynniki kształtujące energetykę tych układów tj. gęstość upakowania, oddziaływania między-molekularne oraz geometria wiązania molekula-metal. W przypadku monowarstw parzystych taka kooperacja czynników kształtujących energetykę układu prowadzi do tworzenia gęściej upakowanych i wysoce uporządkowanych struktur w przeciwieństwie do nieuporządkowanych i mniej stabilnych monowarstw nieparzystych, będących wynikiem ich konkurencji. Termiczna analiza spektrometryczna (TP-SIMS) tych monowarstw ujawniła bardzo silny, ale szybko nasycający się, wpływ długości łańcucha alifatycznego na stabilność termiczną tych układów.

Aby lepiej zrozumieć wpływ łańcucha alkanowego oraz grupy wiążącej na strukturę i stabilność termiczną hybrydowych monowarstw $\text{BP}_n\text{COO}/\text{Ag}$ w następnej części rozprawy (**Rozdział 8**) przeanalizowano czysto aromatyczne monowarstwy $\text{BP}_0\text{S}/\text{Ag}$ oraz $\text{BP}_0\text{COO}/\text{Ag}$. Badania spektroskopowe (IRRAS, XPS) ujawniły możliwość wytwarzania czystych chemicznie i gęsto upakowanych czysto aromatycznych monowarstw $\text{BP}_0\text{S}/\text{Ag}$ oraz $\text{BP}_0\text{COO}/\text{Ag}$, które posiadają podobną gęstość upakowania oraz grubość. Z kolei analiza mikroskopowa (STM) pokazała w obu przypadkach formowanie wysoce uporządkowanej struktury o podobnej komórce elementarnej i gęstości upakowania z tym, że podobnie jak dla porównywanych wcześniej monowarstw hybrydowych $\text{BP}_2\text{S}/\text{Ag}$ oraz $\text{BP}_2\text{COO}/\text{Ag}$, monowarstwy na bazie grupy karboksylowej powstają 300 razy szybciej i charakteryzują się około 10-krotnie mniejszą koncentracją defektów. Kolejną istotną różnicę pomiędzy tymi dwoma typami monowarstw aromatycznych wykazała spektrometryczna (TP-SIMS) analiza stabilności termicznej ujawniając wyraźnie większą stabilność termiczną monowarstw na bazie tioli, czyli odwrotną relację stabilności termicznej do tej,

jaką obserwowano wcześniej w przypadku porównywania hybrydowych monowarstw BP2S/Ag i BP2COO/Ag.

Te ostatnie wyniki były inspiracją powstania ostatniej części pracy, którą poświęcono na poszerzenie analizy wpływu łańcucha alkanowego łączącego grupę wiążącą z częścią aromatyczną molekuly na stabilność termiczną monowarstw SAM (**Rozdział 9**). W tej części pracy zestawiono wszystkie otrzymane w pracy wyniki analiz termicznych z dodatkowymi pomiarami stabilności termicznej dla (i) dwóch kolejnych monowarstw z analizowanej homologicznej serii BP n COO/Ag tj. dla $n = 5$ i 6 oraz (ii) dla czysto alifatycznych monowarstw C₁₆H₃₃COO/Ag(111) i C₁₆H₃₃S/Ag(111). Przeprowadzone pomiary pozwoliły na wysunięcie kilku bardzo istotnych wniosków. Po pierwsze uzyskane wyniki pokazały, że stabilność termiczna karboksyli i tioli oraz względna stabilność tych układów ulega radykalnej zmianie w zależności od tego, czy grupa wiążąca jest połączona z resztą molekuly przez grupę aromatyczną czy alifatyczną. Po drugie, stabilność termiczna tych układów nie zależy bezpośrednio od długości molekuł, a w ten sposób od oddziaływań między-molekularnych, lecz jest kontrolowana przede wszystkim poprzez stabilność najsłabszego wiązania na interfejsie molekula-metal. Ponadto, w układach hybrydowych połączenie grupy wiążącej poprzez łańcuch alifatyczny do części aromatycznej wykazuje bardzo silny i szybko tłumiony efekt parzystości w stabilności termicznej układu, będący najprawdopodobniej pochodną wpływu strukturalnego efektu parzystości na konformację wiązania molekuly do podłoża metalu, które to wiązanie jest prawdopodobnie najsłabszym ogniwem tego układu kontrolującym proces jego desorpcji termicznej.

Podsumowując zbiorczo uzyskane w tej pracy wnioski możemy stwierdzić, że monowarstwy SAM osadzone na podłożu Ag z wykorzystaniem karboksylowej grupy wiążącej dają możliwość tworzenia bardzo dobrze zdefiniowanych i stabilnych nanostruktur organicznych, których kinetyka formowania jest 2–3 rzędy szybsza, w porównaniu do tradycyjnych monowarstw opartych na tiolach. Przedstawiony w pracy strukturalny efekt parzystości dla monowarstw hybrydowych pozwala w prosty sposób kontrolować tworzenie albo układów wysoce uporządkowanych (istotnych dla elektroniki molekularnej) albo układów nieuporządkowanych (kwazi-ciekłych), które są optymalne do zastosowań biotechnologicznych (dopasowanie ciekłej/mobilnej struktury monowarstwy do amorficznych struktur biologicznych). Ponadto jak pokazano, efekt parzystości pozwala także

kontrolować stabilność termiczną tych układów w zakresie większym, niż nawet zmiana samej grupy wiążącej, co pozwala wyznaczać nowy kierunek optymalizacji monowarstw SAM. Te wnioski wskazują na bardzo szerokie możliwości aplikacyjne układów SAM uformowanych na podłożu Ag. Wyznaczając perspektywę takich potencjalnych zastosowań warto podkreślić, że wyniki tej pracy doktorskiej już zapoczątkowały nowy kierunek badawczy prowadzony we współpracy grupy Prof. Cyganika oraz grupy Prof. Turchanina (Uniwersytet w Jenie) nad wykorzystaniem monowarstw szeregu BPnCOO/Ag do formowania specyficznych nanomembran węglowych (z ang. *Carbon Nano-Membrane*, CNM) na drodze naświetlania monowarstw BPnCOO/Ag wiązką elektronową.^{12,13} Membrany typu CNM będąc niezwykle atrakcyjnymi technologicznie materiałami 2D, mogą być wykorzystywane w procesie ultrafiltracji oraz do formowania nanobiosensorów.^{86,231,232} Jak pokazano, zastosowanie monowarstw szeregu BPnCOO/Ag, w przeciwieństwie do typowo stosowanych monowarstw SAM na bazie tioli, pozwala z jednej strony na tworzenie czystych chemicznie nanomembran CNM, a z drugiej na kontrolowanie porowatości tych układów, co ma fundamentalne znaczenie w procesach ultrafiltracji.

11. Bibliografia

- (1) Krzykawska, A.; Ossowski, J.; Zaba, T.; Cyganik, P. Binding Groups for Highly Ordered SAM Formation: Carboxylic Versus Thiol. *Chem. Commun.* **2017**, 53 (42), 5748–5751. <https://doi.org/10.1039/c7cc01939d>.
- (2) 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). *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122 (1). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10806>.
- (3) Krzykawska, A.; Wróbel, M.; Cyganik, P. Thin, Thermally Stable and Highly Ordered Aromatic SAMs on Ag(111). *Publ. w przygotowaniu* **2022**.
- (4) Wróbel, M.; Krzykawska, A.; Cyganik, P. Optimization of SAMs Thermal Stability - Fatty Acids on Ag(111). *Publ. w przygotowaniu* **2022**.
- (5) Schlotter, N. E.; Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L. Formation and Structure of a Spontaneously Adsorbed Monolayer of Arachidic on Silver. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 132 (1).
- (6) Shaporenko, A.; Cyganik, P.; Buck, M.; Terfort, A.; Zharnikov, M. Self-Assembled Monolayers of Aromatic Selenolates on Noble Metal Substrates. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 13630–13638.
- (7) Cyganik, P.; Szelagowska-Kunstman, K.; Terfort, A.; Zharnikov, M. Odd-Even Effect in Molecular Packing of Biphenyl-Substituted Alkaneselenolate Self-Assembled Monolayers on Au(111): Scanning Tunneling Microscopy Study. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112 (39), 15466–15473. <https://doi.org/10.1021/jp805303r>.
- (8) Ossowski, J.; Wächter, T.; Silies, L.; Kind, M.; Noworolska, A.; Blobner, F.; Gnatek, D.; Rysz, J.; Bolte, M.; Feulner, P.; Terfort, A.; Cyganik, P.; Zharnikov, M. Thiolate versus Selenolate: Structure, Stability, and Charge Transfer Properties. *ACS Nano* **2015**, 9 (4), 4508–4526. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b01109>.
- (9) Cyganik, P.; Buck, M.; Azzam, W.; Wöll, C. Self-Assembled Monolayers of ω -Biphenylalkanethiols on Au(111): Influence of Spacer Chain on Molecular Packing. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108 (16), 4989–4996. <https://doi.org/10.1021/jp037307f>.
- (10) Cyganik, P.; Buck, M.; Wilton-Ely, J.; Wöll, C. Stress in Self-Assembled Monolayers: ω -Biphenyl Alkane Thiols on Au(111). *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109 (21), 10902–10908. <https://doi.org/10.1021/jp051378s>.
- (11) Aitchison, H.; Lu, H.; Hogan, S. W. L.; Früchtl, H.; Cebula, I.; Zharnikov, M.; Buck, M. Self-Assembled Monolayers of Oligophenylenecarboxylic Acids on Silver Formed at the Liquid-Solid Interface. *Langmuir* **2016**, 32 (37), 9397–9409. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01773>.
- (12) Neumann, C.; Szwed, M.; Frey, M.; Tang, Z.; Koziół, K.; Cyganik, P.; Turchanin, A. Preparation of Carbon Nanomembranes without Chemically Active Groups. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 31176–31181.
- (13) Kruk, M.; Neumann, C.; Frey, M.; Koziół, K.; Turchanin, A.; Cyganik, P. Odd-Even Effect in Electron Beam Irradiation of Hybrid Aromatic–Aliphatic Self-Assembled Monolayers of Fatty Acid. *J. Phys. Chem. C* **2021**, 125 (17), 9310–9318. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c01857>.
- (14) Wróbel, M.; Ossowski, J.; Krawiec, M.; Koziół, K.; Dąbczyński, P.; Cyganik, P.

- Supplementary Material: Oscillation in the Stability of Consecutive Chemical Bonds at the Molecule-Metal Interface-the Case of Ionic Bonding. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, 21 (25), 13411–13414. <https://doi.org/10.1039/c9cp02061f>.
- (15) Encyklopedia Britannica, . "Self-Assembly". <http://www.britannica.com/> (dostęp 11 marca, 2022)
 - (16) Dodziuk, H. *Wstęp Do Chemii Supramolekularnej*; Świat Nanotechnologii, 2019.
 - (17) Misteli, T. The Concept of Self-Organization in Cellular Architecture. *J. Cell Biol.* **2001**, 155 (2), 181–185. <https://doi.org/10.1083/jcb.200108110>.
 - (18) Chorąży, M. Zjawisko Samoorganizacji Jako Element Ewolucji Życia. *Rocz. Teol. Katol.* **2014**, 13 (1), 35–57. <https://doi.org/10.15290/rtk.2014.13.1.02>.
 - (19) Whitesides, G. M.; Mathias, J. P.; Seto, C. T. Molecular Self-Assembly and Nanochemistry: A Chemical Strategy for the Synthesis of Nanostructures. *Science* (80-.). **1991**, 254 (5036), 1312–1319.
 - (20) Talapin, D. V; Engel, M.; Braun, P. V. Functional Materials and Devices by Self-Assembly. *MRS Bull.* **2020**, 45, 799–806.
 - (21) Repp, J.; Meyer, G. STM Manipulation of Single Atoms and Molecules on Insulating Films. In *Frontiers of Nanoscience*; Elsevier Ltd., 2011; Vol. 2, pp 17–49.
 - (22) Kühnle, A. Self-Assembly of Organic Molecules at Metal Surfaces. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2009**, 14 (2), 157–168. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2008.01.001>.
 - (23) Yokoyama, T.; Yokoyama, S.; Kamikado, T. Selective Assembly on a Surface of Supramolecular Aggregates with Controlled Size and Shape. *Nature* **2001**, 413 (October), 619–621.
 - (24) Ulman, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*; Academic Press, INC.: Rochester, New York, 1991.
 - (25) Chidsey, C. E. D.; Loiacono, D. N. Chemical Functionality in Self-Assembled Monolayers: Structural and Electrochemical Properties. *Langmuir* **1990**, 6 (3), 682–691. <https://doi.org/10.1021/la00093a026>.
 - (26) Arima, Y.; Iwata, H. Effect of Wettability and Surface Functional Groups on Protein Adsorption and Cell Adhesion Using Well-Defined Mixed Self-Assembled Monolayers. *Biomaterials* **2007**, 28 (20), 3074–3082. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.03.013>.
 - (27) Chaki, N. K.; Vijayamohanan, K. Self-Assembled Monolayers as a Tunable Platform for Biosensor Applications. *Biosens. Bioelectron.* **2002**, 17 (1–2), 1–12. [https://doi.org/10.1016/S0956-5663\(01\)00277-9](https://doi.org/10.1016/S0956-5663(01)00277-9).
 - (28) Zojer, E.; Taucher, T. C.; Hofmann, O. T. The Impact of Dipolar Layers on the Electronic Properties of Organic/Inorganic Hybrid Interfaces. *Adv. Mater. Interfaces* **2019**, 6 (14). <https://doi.org/10.1002/admi.201900581>.
 - (29) Gao, P.; Weaver, M. J.; Moskovits, M.; Hülse, J. E. Frequency Shifts in the Spectra of Molecules Adsorbed on Metals, with Emphasis on the Infrared Spectrum of Adsorbed CO. *J. Phys. Chem.* **1989**, 78 (16), 6205–6211. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(78\)90088-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(78)90088-2).
 - (30) Dannenberger, O.; Weiss, K.; Himmel, H. J.; Jäger, B.; Buck, M.; Wöll, C. An Orientation Analysis of Differently Endgroup-Functionalised Alkanethiols Adsorbed on Au Substrates. *Thin Solid Films* **1997**, 307 (1–2), 183–191. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00280-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00280-0).
 - (31) Hong, J. P.; Park, A. Y.; Lee, S.; Kang, J.; Shin, N.; Yoon, D. Y. Tuning of Ag Work Functions by Self-Assembled Monolayers of Aromatic Thiols for an

- Efficient Hole Injection for Solution Processed Triisopropylsilylethynyl Pentacene Organic Thin Film Transistors. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92 (14), 2006–2009. <https://doi.org/10.1063/1.2907691>.
- (32) Asyuda, A.; Ortiz, R.; Morena, D.; Sauter, E.; Turner, K.; McDonald, K.; Buck, M.; Zharnikov, M. Electron-Induced Modification of Self-Assembled Monolayers of Aromatic Carboxylic Acids. *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124 (45), 25107–25120. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07577>.
- (33) Zharnikov, M.; Grunze, M. Modification of Thiol-Derived Self-Assembling Monolayers by Electron and x-Ray Irradiation: Scientific and Lithographic Aspects. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2002**, 20 (5), 1793–1807. <https://doi.org/10.1116/1.1514665>.
- (34) 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*. April 2005, pp 1103–1169. <https://doi.org/10.1021/cr0300789>.
- (35) Hoepfner, S.; Maoz, R.; Cohen, S. R.; Chi, L. F.; Fuchs, H.; Sagiv, J. Metal Nanoparticles, Nanowires, and Contact Electrodes Self-Assembled on Patterned Monolayer Templates - A Bottom-up Chemical Approach. *Adv. Mater.* **2002**, 14 (15), 1036–1041. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20020805\)14:15<1036::AID-ADMA1036>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020805)14:15<1036::AID-ADMA1036>3.0.CO;2-J).
- (36) Maoz, R.; Frydman, E.; Cohen, S. R.; Sagiv, J. Constructive Nanolithography: Site-Defined Silver Self-Assembly on Nanoelectrochemically Patterned Monolayer Templates. *Adv. Mater.* **2000**, 12 (6), 424–429. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(200003\)12:6<424::AID-ADMA424>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200003)12:6<424::AID-ADMA424>3.0.CO;2-S).
- (37) Pflaum, J.; Bracco, G.; Schreiber, F.; Colorado, R.; Shmakova, O. E.; Lee, T. R.; Scoles, G.; Kahn, A. Structure and Electronic Properties of CH₃- and CF₃-Terminated Alkanethiol Monolayers on Au(111): A Scanning Tunneling Microscopy, Surface X-Ray and Helium Scattering Study. *Surf. Sci.* **2002**, 498, 89–104. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01495-9](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01495-9).
- (38) Casalini, S.; Bortolotti, C. A.; Leonardi, F.; Biscarini, F. Self-Assembled Monolayers in Organic Electronics. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46 (1), 40–71. <https://doi.org/10.1039/c6cs00509h>.
- (39) Brothers, M. C.; Moore, D.; Lawrence, M. S.; Harris, J.; Joseph, R. M.; Ratcliff, E.; Ruiz, O. N.; Glavin, N.; Kim, S. S. Impact of Self-Assembled Monolayer Design and Electrochemical Factors on Impedance-Based Biosensing. *Sensors* **2020**, 20 (2246). <https://doi.org/10.3390/s20082246>.
- (40) Ulman, A. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1533–1554.
- (41) Käfer, D.; Witte, G.; Cyganik, P.; Terfort, A.; Wöll, C. A Comprehensive Study of Self-Assembled Monolayers of Anthracenethiol on Gold: Solvent Effects, Structure, and Stability. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (5), 1723–1732. <https://doi.org/10.1021/ja0571592>.
- (42) Yamada, R.; Sakai, H.; Uosaki, K. Solvent Effect on the Structure of the Self-Assembled Monolayer of Alkanethiol. *Chem. Lett.* **1999**, No. 7, 667–668. <https://doi.org/10.1246/cl.1999.667>.
- (43) Schreiber, F. Self-Assembled Monolayers: From “simple” Model Systems to Biofunctionalized Interfaces. *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, 16 (28), 881–900. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/28/R01>.
- (44) Schreiber, F. Structure and Growth of Self-Assembling Monolayers. *Prog. Surf. Sci.* **2000**, 65, 151–256. [https://doi.org/10.1016/S0079-6816\(00\)00024-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6816(00)00024-1).

- (45) Leung, T. Y. B.; Schwartz, P.; Scoles, G.; Schreiber, F.; Ulman, A. Structure and Growth of 4-Methyl-4'-Mercaptobiphenyl Monolayers on Au(111): A Surface Diffraction Study. *Surf. Sci.* **2000**, *458* (1), 34–52. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(00\)00385-X](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(00)00385-X).
- (46) 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. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (12), 4455–4464. <https://doi.org/10.1039/c3sc52137k>.
- (47) Aitchison, H.; Lu, H.; Zharnikov, M.; Buck, M. Monolayers of Biphenyl-3,4',5-Tricarboxylic Acid Formed on Cu and Ag from Solution. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (25), 14114–14125. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01176>.
- (48) Shaporenko, A.; Cyganik, P.; Buck, M.; Ulman, A.; Zharnikov, M. Self-Assembled Monolayers of Semifluorinated Alkaneselenolates on Noble Metal Substrates. *Langmuir* **2005**, *21* (18), 8204–8213. <https://doi.org/10.1021/la050535b>.
- (49) Xia, Y.; Zhao, X. M.; Whitesides, G. M. Pattern Transfer: Self-Assembled Monolayers as Ultrathin Resists. *Microelectron. Eng.* **1996**, *32*, 255–268. [https://doi.org/10.1016/0167-9317\(95\)00174-3](https://doi.org/10.1016/0167-9317(95)00174-3).
- (50) Leonard, D.; Pond, K.; Petroff, P. M. Critical Layer Thickness for Self-Assembled InAs Islands on GaAs. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 11687–11692. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.11687>.
- (51) Aswal, D. K.; Lenfant, S.; Guerin, D.; Yakhmi, J. V.; Vuillaume, D. Self Assembled Monolayers on Silicon for Molecular Electronics. *Anal. Chim. Acta* **2006**, *568*, 84–108. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.10.027>.
- (52) Dubey, M.; Weidner, T.; Gamble, L. J.; Castner, D. G. Structure and Order of Phosphonic Acid-Based Self-Assembled Monolayers on Si(100). *Langmuir* **2010**, *26* (18), 14747–14754. <https://doi.org/10.1021/la1021438>.
- (53) Flink, S.; Van Veggel, F. C. J. M.; Reinhoudt, D. N. Sensor Functionalities in Self-Assembled Monolayers. *Adv. Mater.* **2000**, *12* (18), 1315–1328. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200009\)12:18<1315::AID-ADMA1315>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200009)12:18<1315::AID-ADMA1315>3.0.CO;2-K).
- (54) Flink, S.; Van Veggel, F. C. J. M.; Reinhoudt, D. N. Functionalization of Self-Assembled Monolayers on Glass and Oxidized Silicon Wafers by Surface Reactions. *J. Phys. Org. Chem.* **2001**, *14* (7), 407–415. <https://doi.org/10.1002/poc.372>.
- (55) Gao, W.; Dickinson, L.; Grozinger, C.; Morin, F. G.; Reven, L. Self-Assembled Monolayers of Alkylphosphonic Acids on Metal Oxides. *Langmuir* **1996**, *12* (26), 6429–6435. <https://doi.org/10.1021/la9607621>.
- (56) Folkers, J. P.; Gorman, C. B.; Laibinis, P. E.; Buchholz, S.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G. Self-Assembled Monolayers of Long-Chain Hydroxamic Acids on the Native Oxides of Metals. *Langmuir* **1995**, *11*, 813–824. <https://doi.org/10.1021/la00003a024>.
- (57) Szelągowska-Kunstman, K.; Cyganik, P.; Schüpbach, B.; Terfort, A. Relative Stability of Thiol and Selenol Based SAMs on Au(111) - Exchange Experiments. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *17*, 4400–4406. <https://doi.org/10.1039/b923274p>.
- (58) Ossowski, J.; Rysz, J.; Terfort, A.; Cyganik, P. Relative Stability of Thiolate and Selenolate SAMs on Ag(111) Substrate Studied by Static SIMS. Oscillation in Stability of Consecutive Chemical Bonds. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 459–470. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10762>.
- (59) Haensch, C.; Hoeppener, S.; Schubert, U. S. Chemical Modification of Self-

- Assembled Silane Based Monolayers by Surface Reactions. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39 (6), 2323–2334. <https://doi.org/10.1039/b920491a>.
- (60) Spencer, N. D.; Zürcher, S.; Doris M Spori, Nagaiyanallur V Venkataraman, Samuele G P Tosatti, Firat Durmaz, N. D. Influence of Alkyl Chain Length on Phosphate Self-Assembled Monolayers. *Surf. Sci.* **2007**, 23, 8053–8060. <https://doi.org/10.1021/la700474v>.
- (61) Bain, C. D.; Whitesides, G. M. Formation of Monolayers by the Coadsorption of Thiols on Gold. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111 (18), 7155–7164.
- (62) Jadhav, S. A. Self-Assembled Monolayers (SAMs) of Carboxylic Acids: An Overview. *Cent. Eur. J. Chem.* **2011**, 9 (3), 369–378. <https://doi.org/10.2478/s11532-011-0024-8>.
- (63) Dou, R. F.; Ma, X. C.; Xi, L.; Yip, H. L.; Wong, K. Y.; Lau, W. M.; Fan, X. L.; Jia, J. F.; Xue, Q. K.; Yang, W. S.; Ma, H.; Jen, A. K. Y. Stability and Flexibility of Self-Assembled Monolayers of Thiols Consisting of a Horizontal Large π -System and a Vertical Spacer. *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, 20 (31), 1–7. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/31/315012>.
- (64) Zharnikov, M.; Frey, S.; Rong, H.; Yang, Y. J.; Heister, K.; Buck, M.; Grunze, M. The Effect of Sulfur-Metal Bonding on the Structure of Self-Assembled Monolayers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2 (15), 3359–3362. <https://doi.org/10.1039/b004232n>.
- (65) Rong, H. T.; Frey, S.; Yang, Y. J.; Zharnikov, M.; Buck, M.; Wühn, M.; Wöll, C.; Helmchen, G. On the Importance of the Headgroup Substrate Bond in Thiol Monolayers: A Study of Biphenyl-Based Thiols on Gold and Silver. *Langmuir* **2001**, 17 (5), 1582–1593. <https://doi.org/10.1021/la0014050>.
- (66) Zharnikov, M.; Grunze, M.; Zharnikov, M., Grunze, M. Spectroscopic Characterization of Thiol-Derived Self-Assembling Monolayers. *J. Phys. Condens. Matter* **2001**, 13, 11333–11365. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/49/314>.
- (67) Tao, Y. T.; Wu, C. C.; Eu, J. Y.; Lin, W. L.; Wu, K. C.; Chen, C. H. Structure Evolution of Aromatic-Derivatized Thiol Monolayers on Evaporated Gold. *Langmuir* **1997**, 13 (15), 4018–4023. <https://doi.org/10.1021/la9700984>.
- (68) Chang, S. C.; Chao, I.; Tao, Y. T. Structures of Self-Assembled Monolayers of Aromatic-Derivatized Thiols on Evaporated Gold and Silver Surfaces: Implication on Packing Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6792–6805. <https://doi.org/10.1021/ja00094a038>.
- (69) Norman L. Allinger, Young H. Yuh, and J.-H. L. Molecular Mechanics. The MM3 Force Field for Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111 (23), 8551–8555. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.3235>.
- (70) Dou, R. F.; Ma, X. C.; Xi, L.; Yip, H. L.; Wong, K. Y.; Lau, W. M.; Jia, J. F.; Xue, Q. K.; Yang, W. S.; Ma, H.; Jen, A. K. Y. Self-Assembled Monolayers of Aromatic Thiols Stabilized by Parallel-Displaced π - π Stacking Interactions. *Langmuir* **2006**, 22 (7), 3049–3056. <https://doi.org/10.1021/la052987u>.
- (71) Cyganik, P.; Buck, M.; Strunskus, T.; Shaporenko, A.; Wilton-Ely, J. D. E. T.; Zharnikov, M.; Wöll, C. Competition as a Design Concept: Polymorphism in Self-Assembled Monolayers of Biphenyl-Based Thiols. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13868–13878. <https://doi.org/10.1021/ja0640647>.
- (72) Frey, S.; Rong, H. T.; Heister, K.; Yang, Y. J.; Buck, M.; Zharnikov, M. Response of Biphenyl-Substituted Alkanethiol Self-Assembled Monolayers to Electron Irradiation: Damage Suppression and Odd-Even Effects. *Langmuir* **2002**, 18, 3142–3150. <https://doi.org/10.1021/la011288o>.

- (73) Vervaecke, F.; Wyczawska, S.; Cyganik, P.; Bastiaansen, J.; Postawa, Z.; Silverans, R. E.; Vandeweert, E.; Lievens, P. Odd-Even Effects in Ion-Beam-Induced Desorption of Biphenyl-Substituted Alkanethiol Self-Assembled Monolayers. *ChemPhysChem* **2011**, *12* (1), 140–144. <https://doi.org/10.1002/cphc.201000610>.
- (74) Dendzik, M.; Terfort, A.; Cyganik, P. Odd-Even Effect in the Polymorphism of Self-Assembled Monolayers of Biphenyl-Substituted Alkaneselenolates on Au(111). *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 19535–19542. <https://doi.org/10.1021/jp3051998>.
- (75) Thom, I.; Buck, M. Electrochemical Stability of Self-Assembled Monolayers of Biphenyl Based Thiols Studied by Cyclic Voltammetry and Second Harmonic Generation. *Surf. Sci.* **2005**, *581*, 33–46. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.02.029>.
- (76) Felgenhauer, T.; Rong, H. T.; Buck, M. Electrochemical and Exchange Studies of Self-Assembled Monolayers of Biphenyl Based Thiols on Gold. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *550–551*, 309–319. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(03\)00139-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(03)00139-6).
- (77) Weidner, T.; Shaporenko, A.; Müller, J.; Schmid, M.; Cyganik, P.; Terfort, A.; Zharnikov, M. Effect of the Bending Potential on Molecular Arrangement in Alkaneselenolate Self-Assembled Monolayers. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (32), 12495–12506. <https://doi.org/10.1021/jp8044077>.
- (78) Shaporenko, A.; Ulman, A.; Terfort, A.; Zharnikov, M. Self-Assembled Monolayers of Alkaneselenolates on (111) Gold and Silver. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (9), 3898–3906. <https://doi.org/10.1021/jp045052f>.
- (79) Smith, R. K.; Lewis, P. A.; Weiss, P. S. Patterning Self-Assembled Monolayers. *Prog. Surf. Sci.* **2004**, *75* (1–2), 1–68. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2003.12.001>.
- (80) Heister, K.; Zharnikov, M.; Grunze, M.; Johansson, L. S. O.; Ulman, A. Characterization of X-Ray Induced Damage in Alkanethiolate Monolayers by High-Resolution Photoelectron Spectroscopy. *Langmuir* **2001**, *17* (1), 8–11. <https://doi.org/10.1021/la001101d>.
- (81) Xia, Y.; Whitesides, G. M. Soft Lithography. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **1998**, *37* (5), 550–575. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-3773\(19980316\)37:5<550::aid-anie550>3.3.co;2-7](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-3773(19980316)37:5<550::aid-anie550>3.3.co;2-7).
- (82) 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* **2000**, *16* (6), 2697–2705. <https://doi.org/10.1021/la991034r>.
- (83) Kumar, A.; Biebuyck, H. A.; Abbott, N. L.; Whitesides, G. M. The Use of Self-Assembled Monolayers and a Selective Etch To Generate Patterned Gold Features. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *3* (4), 9188–9189.
- (84) Schmaltz, T.; Sforazzini, G.; Reichert, T.; Frauenrath, H. Self-Assembled Monolayers as Patterning Tool for Organic Electronic Devices. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (18). <https://doi.org/10.1002/adma.201605286>.
- (85) Singh, M.; Kaur, N.; Comini, E. The Role of Self-Assembled Monolayers in Electronic Devices. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (12), 3938–3955. <https://doi.org/10.1039/d0tc00388c>.
- (86) Zheng, Z.; Nottbohm, C. T.; Turchanin, A.; Muzik, H.; Beyer, A.; Heilemann, M.; Sauer, M.; Götzhäuser, A. Janus Nanomembranes: A Generic Platform for Chemistry in Two Dimensions. **2010**, *49*, 8493–8497.

- <https://doi.org/10.1002/anie.201004053>.
- (87) Piner, R. D.; Zhu, J.; Xu, F.; Hong, S.; Mirkin, C. A. "Dip-Pen" Nanolithography. *Science* (80-.). **1999**, 283 (5402), 661–663. <https://doi.org/10.1126/science.283.5402.661>.
 - (88) Ginger, D. S.; Zhang, H.; Mirkin, C. A. The Evolution of Dip-Pen Nanolithography. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2004**, 43 (1), 30–45. <https://doi.org/10.1002/anie.200300608>.
 - (89) Tseng, Ampere A., Tian Tian, Zorabel M. LeJeune, W. K. S.; Jing-Jiang Yu, and J. C. G. *Tip-Based Nanofabrication. Fundamentals Adn Applications*; Springer: New York, 2011.
 - (90) Wadu-Mesthrige, K.; Amro, N. A.; Garino, J. C.; Xu, S.; Liu, G. Y. Fabrication of Nanometer-Sized Protein Patterns Using Atomic Force Microscopy and Selective Immobilization. *Biophys. J.* **2001**, 80 (4), 1891–1899. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(01\)76158-9](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(01)76158-9).
 - (91) El Zubir, O.; Barlow, I.; Leggett, G. J.; Williams, N. H. Fabrication of Molecular Nanopatterns at Aluminium Oxide Surfaces by Nanoshaving of Self-Assembled Monolayers of Alkylphosphonates. *Nanoscale* **2013**, 5 (22), 11125–11131. <https://doi.org/10.1039/c3nr04701f>.
 - (92) Ladnorg, T.; Welle, A.; Heißler, S.; Wöll, C.; Gliemann, H. Site-Selective Growth of Surface-Anchored Metal-Organic Frameworks on Self-Assembled Monolayer Patterns Prepared by AFM Nanografting. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2013**, 4 (1), 638–648. <https://doi.org/10.3762/bjnano.4.71>.
 - (93) Kelley, A. T.; Ngunjiri, J. N.; Serem, W. K.; Lawrence, S. O.; Yu, J. J.; Crowe, W. E.; Garino, J. C. 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* **2010**, 26 (5), 3040–3049. <https://doi.org/10.1021/la9026128>.
 - (94) Ortiz, R.; Morena, D.; Asyuda, A.; Lu, H.; Aitchison, H.; Turner, K.; Francis, S. M.; Buck, M. Shape Controlled Assembly of Carboxylic Acids : Formation of a Binary Monolayer by Intercalation into Molecular Nanotunnels †. *Phys. Chem. Chem. Phys* **2020**, 22, 4205–4215. <https://doi.org/10.1039/c9cp06724h>.
 - (95) Wang, J.; Ye, D.; Meng, Q.; Di, C. an; Zhu, D. Advances in Organic Transistor-Based Biosensors. *Adv. Mater. Technol.* **2020**, 5 (7), 1–17. <https://doi.org/10.1002/admt.202000218>.
 - (96) Vilan, A.; Cahen, D. Chemical Modification of Semiconductor Surfaces for Molecular Electronics. *Chem. Rev.* **2017**, 117 (5), 4624–4666. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00746>.
 - (97) 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. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102 (2), 426–436. <https://doi.org/10.1021/jp972635z>.
 - (98) Migliorini, E.; Weidenhaupt, M.; Picart, C. Practical Guide to Characterize Biomolecule Adsorption on Solid Surfaces (Review). *Biointerphases* **2018**, 13 (6), 1–18. <https://doi.org/10.1116/1.5045122>.
 - (99) Guo, Y.; Li, M.; Mylonakis, A.; Han, J.; MacDiarmid, A. G.; Chen, X.; Lelkes, P. I.; Wei, Y. Electroactive Oligoaniline-Containing Self-Assembled Monolayers for Tissue Engineering Applications. *Biomacromolecules* **2007**, 8 (10), 3025–3034. <https://doi.org/10.1021/bm070266z>.
 - (100) Metzger, R. M. Quo Vadis, Unimolecular Electronics? *Nanoscale* **2018**, 10 (22),

- 10316–10332. <https://doi.org/10.1039/c8nr01905c>.
- (101) Metzger, R. M. Unimolecular Electronics. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 5056–5115. <https://doi.org/10.1021/cr500459d>.
 - (102) Jeong, H.; Kim, D.; Xiang, D.; Lee, T. High-Yield Functional Molecular Electronic Devices. *ACS Nano* **2017**, *11*, 6511–6548. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b02967>.
 - (103) An, D.; Liu, H.; Wang, S.; Li, X. Modification of ITO Anodes with Self-Assembled Monolayers for Enhancing Hole Injection in OLEDs. *Appl. Phys. Lett.* **2019**, *114* (15). <https://doi.org/10.1063/1.5086800>.
 - (104) Kim, H. R.; Kim, T. W.; Park, S. G. Effective Hole-Injection Characteristics of Organic Light-Emitting Diodes Due to Fluorinated Self-Assembled Monolayer Embedded as a Buffer Layer. *Polym. Int.* **2019**, *68* (8), 1478–1483. <https://doi.org/10.1002/pi.5853>.
 - (105) Lenz, T.; Schmaltz, T.; Novak, M.; Halik, M. Self-Assembled Monolayer Exchange Reactions as a Tool for Channel Interface Engineering in Low-Voltage Organic Thin-Film Transistors. *Langmuir* **2012**, *28* (39), 13900–13904. <https://doi.org/10.1021/la3027978>.
 - (106) Facchetti, A.; Yoon, M. H.; Marks, T. J. Gate Dielectrics for Organic Field-Effect Transistors: New Opportunities for Organic Electronics. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (14), 1705–1725. <https://doi.org/10.1002/adma.200500517>.
 - (107) Stefano Casalini,†a Carlo Augusto Bortolotti, ab F. L. and F. B. Self-Assembled Monolayers in Organic Electronics. *Chem. Rev.* **2016**, *13* (7), 2061–2069. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00680>.
 - (108) Heimel, G.; Romaner, L.; Brédas, J. L.; Zojer, E. Interface Energetics and Level Alignment at Covalent Metal-Molecule Junctions: π -Conjugated Thiols on Gold. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96* (19), 2–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.196806>.
 - (109) Ma, H.; Acton, O.; Hutchins, D. O.; Cernetic, N.; Jen, A. K. Y. Multifunctional Phosphonic Acid Self-Assembled Monolayers on Metal Oxides as Dielectrics, Interface Modification Layers and Semiconductors for Low-Voltage High-Performance Organic Field-Effect Transistors. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (41), 14110–14126. <https://doi.org/10.1039/c2cp41557g>.
 - (110) Jäger, C. M.; Schmaltz, T.; Novak, M.; Khassanov, A.; Vorobiev, A.; Hennemann, M.; Krause, A.; Dietrich, H.; Zahn, D.; Hirsch, A.; Halik, M.; Clark, T. Improving the Charge Transport in Self-Assembled Monolayer Field-Effect Transistors: From Theory to Devices. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (12), 4893–4900. <https://doi.org/10.1021/ja401320n>.
 - (111) Vilan, A.; Aswal, D.; Cahen, D. Large-Area, Ensemble Molecular Electronics: Motivation and Challenges. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (5), 4248–4286. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00595>.
 - (112) 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 Lett.* **2007**, *7* (4), 932–940. <https://doi.org/10.1021/nl0629106>.
 - (113) Beebe, J. M.; Kushmerick, J. G. Nanoscale Switch Elements from Self-Assembled Monolayers on Silver. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 83117. <https://doi.org/10.1063/1.2696653>.
 - (114) Kronemeijer, A. J.; Akkerman, H. B.; Kudernac, T.; Van Wees, B. J.; Feringa, B. L.; Blom, P. W. M. Reversible Conductance Switching in Molecular Devices. *Adv.*

- Mater.* **2008**, *20*, 1467–1473. <https://doi.org/10.1002/adma.200800053>.
- (115) Asadi, K.; Gholamrezaie, F.; Smits, E. C. P.; Blom, P. W. M.; De Boer, B. Manipulation of Charge Carrier Injection into Organic Field-Effect Transistors by Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17* (19), 1947–1953. <https://doi.org/10.1039/b617995a>.
- (116) Dibeneditto, S. A.; Facchetti, A.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. Molecular Self-Assembled Monolayers and Multilayers for Organic and Unconventional Inorganic Thin-Film Transistor Applications. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1407–1433. <https://doi.org/10.1002/adma.200803267>.
- (117) Wang, B.; Huang, W.; Chi, L.; Al-Hashimi, M.; Marks, T. J.; Facchetti, A. High- k Gate Dielectrics for Emerging Flexible and Stretchable Electronics. *Chem. Rev.* **2018**, *118* (11), 5690–5754. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00045>.
- (118) Smits, E. C. P.; Mathijssen, S. G. J.; Van Hal, P. A.; Setayesh, S.; Geuns, T. C. T.; Mutsaers, K. A. H. A.; Cantatore, E.; Wondergem, H. J.; Werzer, O.; Resel, R.; Kemerink, M.; Kirchmeyer, S.; Muzafarov, A. M.; Ponomarenko, S. A.; De Boer, B.; Blom, P. W. M.; De Leeuw, D. M. Bottom-up Organic Integrated Circuits. *Nature* **2008**, *455* (7215), 956–959. <https://doi.org/10.1038/nature07320>.
- (119) Parry, A. V. S.; Lu, K.; Tate, D. J.; Urasinska-Wojcik, B.; Caras-Quintero, D.; Majewski, L. A.; Turner, M. L. Trichlorosilanes as Anchoring Groups for Phenylene-Thiophene Molecular Monolayer Field Effect Transistors. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24* (42), 6677–6683. <https://doi.org/10.1002/adfm.201401392>.
- (120) Cernetic, N.; Weidner, T.; Baio, J. E.; Lu, H.; Ma, H.; Jen, A. K. Y. Enhanced Performance of Self-Assembled Monolayer Field-Effect Transistors with Top-Contact Geometry through Molecular Tailoring, Heated Assembly, and Thermal Annealing. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25* (33), 5376–5383. <https://doi.org/10.1002/adfm.201501263>.
- (121) Zheng, C.; Tong, T.; Hu, Y.; Gu, Y.; Wu, H.; Wu, D.; Meng, H.; Yi, M.; Ma, J.; Gao, D.; Huang, W. Charge-Storage Aromatic Amino Compounds for Nonvolatile Organic Transistor Memory Devices. *Small* **2018**, *14* (25), 1–12. <https://doi.org/10.1002/smll.201800756>.
- (122) Park, S.; Yoon, H. J. New Approach for Large-Area Thermoelectric Junctions with a Liquid Eutectic Gallium-Indium Electrode. *Nano Lett.* **2018**, *18* (12), 7715–7718. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b03404>.
- (123) Campbell, I.; Rubin, S.; Zawodzinski, T.; Kress, J.; Martin, R.; Smith, D.; Barashkov, N.; Ferraris, J. Controlling Schottky Energy Barriers in Organic Electronic Devices Using Self-Assembled Monolayers. *Phys. Rev. B* **1996**, *54* (20), R14321–R14324. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.R14321>.
- (124) Liu, D.; Miao, Q. Recent Progress in Interface Engineering of Organic Thin Film Transistors with Self-Assembled Monolayers. *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2* (1), 11–21. <https://doi.org/10.1039/c7qm00279c>.
- (125) Horowitz, G. Organic Thin Film Transistors: From Theory to Real Devices. *J. Mater. Res.* **2004**, *19* (7), 1946–1962. <https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0266>.
- (126) Chen, H.; Fraser Stoddart, J. From Molecular to Supramolecular Electronics. *Nat. Rev. Mater.* **2021**, *6* (9), 804–828. <https://doi.org/10.1038/s41578-021-00302-2>.
- (127) Xin, N.; Guan, J.; Zhou, C.; Chen, X.; Gu, C.; Li, Y.; Ratner, M. A.; Nitzan, A.; Stoddart, J. F.; Guo, X. Concepts in the Design and Engineering of Single-Molecule Electronic Devices. *Nat. Rev. Phys.* **2019**, *1* (3), 211–230. <https://doi.org/10.1038/s42254-019-0022-x>.
- (128) Tomfohr, J. K.; Sankey, O. F. Complex Band Structure, Decay Lengths, and Fermi

- Level Alignment in Simple Molecular Electronic Systems. *Phys. Rev. B* **2002**, 65 (24), 1–12. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.245105>.
- (129) Baghbanzadeh, M.; Bowers, C. M.; Rappoport, D.; Žaba, T.; Gonidec, M.; Al-Sayah, M. H.; Cyganik, P.; Aspuru-Guzik, A.; Whitesides, G. M. Charge Tunneling along Short Oligoglycine Chains. *Angew. Chemie* **2015**, 127 (49), 14956–14960. <https://doi.org/10.1002/ange.201507271>.
- (130) Sepunaru, L.; Refaely-Abramson, S.; Lovrinčić, R.; Gavrilov, Y.; Agrawal, P.; Levy, Y.; Kronik, L.; Pecht, I.; Sheves, M.; Cahen, D. Electronic Transport via Homopeptides: The Role of Side Chains and Secondary Structure. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (30), 9617–9626. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b03933>.
- (131) Guo, C.; Yu, X.; Refaely-Abramson, S.; Sepunaru, L.; Bendikov, T.; Pecht, I.; Kronik, L.; Vilan, A.; Sheves, M.; Cahen, D. Tuning Electronic Transport via Hepta-Alanine Peptides Junction by Tryptophan Doping. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2016**, 113 (39), 10785–10790. <https://doi.org/10.1073/pnas.1606779113>.
- (132) Chen, X.; Salim, T.; Zhang, Z.; Yu, X.; Volkova, I.; Nijhuis, C. A. Large Increase in the Dielectric Constant and Partial Loss of Coherence Increases Tunneling Rates across Molecular Wires. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12 (40), 45111–45121. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c11106>.
- (133) Baghbanzadeh, M.; Bowers, C. M.; Rappoport, D.; Žaba, T.; Yuan, L.; Kang, K.; Liao, K. C.; Gonidec, M.; Rothmund, P.; Cyganik, P.; Aspuru-Guzik, A.; Whitesides, G. M. Anomalous Rapid Tunneling: Charge Transport across Self-Assembled Monolayers of Oligo(Ethylene Glycol). *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139 (22), 7624–7631. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b02770>.
- (134) Xiang, D.; Wang, X.; Jia, C.; Lee, T.; Guo, X. Molecular-Scale Electronics: From Concept to Function. *Chem. Rev.* **2016**, 116 (7), 4318–4440. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00680>.
- (135) Bowers, C. M.; Liao, K. C.; Zaba, T.; Rappoport, D.; Baghbanzadeh, M.; Breiten, B.; Krzykawska, A.; Cyganik, P.; Whitesides, G. M. Characterizing the Metal-SAM Interface in Tunneling Junctions. *ACS Nano* **2015**, 9 (2), 1471–1477. <https://doi.org/10.1021/nn5059216>.
- (136) Wróbel, M.; Žaba, 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. *Adv. Electron. Mater.* **2021**, 7 (38), 1–13. <https://doi.org/10.1002/aelm.202000947>.
- (137) Lang, P.; Mottaghi, D.; Lacaze, P. C. On the Relationship between the Structure of Self-Assembled Carboxylic Acid Monolayers on Alumina and the Organization and Electrical Properties of a Pentacene Thin Film. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, 365, 364–375. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.104>.
- (138) Kim, S.; Ha, T.; Yoo, S.; Ka, J. W.; Kim, J.; Won, J. C.; Choi, D. H.; Jang, K. S.; Kim, Y. H. Metal-Oxide Assisted Surface Treatment of Polyimide Gate Insulators for High-Performance Organic Thin-Film Transistors. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19 (23), 15521–15529. <https://doi.org/10.1039/c7cp01535f>.
- (139) Sun, S.; Lan, L.; Xiao, P.; Chen, Z.; Lin, Z.; Li, Y.; Xu, H.; Xu, M.; Chen, J.; Peng, J.; Cao, Y. High Mobility Flexible Polymer Thin-Film Transistors with an Octadecyl-Phosphonic Acid Treated Electrochemically Oxidized Alumina Gate Insulator. *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3 (27), 7062–7066. <https://doi.org/10.1039/c5tc01474c>.
- (140) Binnig, G.; Rohrer, H. Scanning Tunneling Microscopy. *Surf. Sci.* **1983**, 126 (1–3), 236–244. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(83\)90716-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(83)90716-1).

- (141) Yu, M.; Woodruff, D. P.; Satterley, C. J.; Jones, R. G.; Dhanak, V. R. Structure of the Pentythiolate Self-Assembled Monolayer on Ag(111). *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10040–10048. <https://doi.org/10.1021/jp072019v>.
- (142) Van De Leemput, L. E. C.; Van Kempen, H. Scanning Tunnelling Microscopy. *Reports Prog. Phys.* **1992**, *55* (8), 1165–1240. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/55/8/002>.
- (143) Hasegawa, Y.; Avouris, P. Manipulation of the Reconstruction of the Au(111) Surface with the STM. *Science* (80-.). **1992**, *258* (5089), 1763–1765. <https://doi.org/10.1126/science.258.5089.1763>.
- (144) Hla, S.-W. Scanning Tunneling Microscopy Single Atom/Molecule Manipulation and Its Application to Nanoscience and Technology. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **2005**, *23* (4), 1351. <https://doi.org/10.1116/1.1990161>.
- (145) Azzam, W.; Cyganik, P.; Witte, G.; Buck, M.; Wöll, C. Pronounced Odd-Even Changes in the Molecular Arrangement and Packing Density of Biphenyl-Based Thiol SAMs: A Combined STM and LEED Study. *Langmuir* **2003**, *19* (20), 8262–8270. <https://doi.org/10.1021/la030165w>.
- (146) Hertz, H. G.; Doncel, M. G. Heinrich Hertz's Laboratory Notes of 1887. *Arch. Hist. Exact Sci.* **1995**, *49*, 197–270. <https://doi.org/10.1007/BF00376092>.
- (147) Encyklopedia Britannica, "Photoelectric Effect". <http://www.britannica.com/> (do-step 11 marca, 2022)
- (148) Einstein, A. Concerning an Heuristic Point of View Toward the Emission and Transformation of Light. *Am. J. Physics*, **1905**, *17*, 1–16.
- (149) Azoulay, J. Photoelectron Spectroscopy-Principles and Applications. *Vacuum* **1983**, *33* (4), 211–213. [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(83\)90056-8](https://doi.org/10.1016/0042-207X(83)90056-8).
- (150) Holmes, J. Photoelectron Spectroscopy. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*; 2016; pp 1831–1839. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00355-1>.
- (151) Fahlman, Anders, Carl Nordling, and K. S. *Esca : Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*; Uppsala : Almqvist and Wiksell, 1967.
- (152) Shard, A. G. Detection Limits in XPS for More than 6000 Binary Systems Using Al and Mg K α X-Rays. *Surf. Interface Anal.* **2014**, *46* (3), 175–185. <https://doi.org/10.1002/sia.5406>.
- (153) Shard, A. G. Characterization of Nanoparticles: Measurement Processes for Nanoparticles. In *X-ray photoelectron spectroscopy*; Elsevier Inc., 2019; pp 349–371. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814182-3.00019-5>.
- (154) Francis, S. A.; Ellison, A. H. Infrared Spectra of Monolayers on Metal Mirrors. *J. Opt. Soc. Am.* **1959**, *49* (2), 131.
- (155) Picrering, L.; Eckstrom, C. Heterogeneous Reaction Studies by Infrared Absorption. *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 512–518.
- (156) Hannah, R. W. An Optical Accessory for Obtaining the Infrared Spectra of Very Thin Films. *Appl. Spectrosc.* **1963**, *17* (1), 23–24.
- (157) Greenler, R. G. Infrared Study of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces by Reflection Techniques. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 310–315. <https://doi.org/10.1063/1.1726462>.
- (158) Greenler, R. G. Reflection Method for Obtaining the Infrared Spectrum of a Thin Layer on a Metal Surface. *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 1963–1968. <https://doi.org/10.1063/1.1671315>.

- (159) Greenler, R. G. Infrared Study of the Adsorption of Methanol and Ethanol on Aluminum Oxide. *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 2094–2100. <https://doi.org/10.1063/1.1733430>.
- (160) Greenler, R. G. Design of a Reflection–Absorption Experiment for Studying the Ir Spectrum of Molecules Adsorbed on a Metal Surface. *J. Vac. Sci. Technol.* **1975**, *12*, 1410–1417. <https://doi.org/10.1116/1.568552>.
- (161) Tolstoy, V. P.; Chernyshova, I. V.; Skryshevsky, V. A. *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films*; John Wiley & Sons, Inc., 2003. <https://doi.org/10.1002/047123432x>.
- (162) Stuart, B. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons, Ltd, 2005; Vol. 8. <https://doi.org/10.1002/0470011149>.
- (163) Greenler, R. G.; Snider, D. R.; Witt, D.; Sorbello, R. S. The Metal-Surface Selection Rule for Infrared Spectra of Molecules Adsorbed on Small Metal Particles. *Surf. Sci.* **1982**, *118* (3), 415–428. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(82\)90197-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(82)90197-2).
- (164) Schaepe, K.; Jungnickel, H.; Heinrich, T.; Tentschert, J.; Luch, A.; Unger, W. E. S. *Characterization of Nanoparticles: Measurement Processes for Nanoparticles*; Elsevier Inc., 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814182-3.00025-0>.
- (165) D. Briggs. *Surface Analysis of Polymers by XPS and Static SIMS*; Professor D.R. Clarke, Professor S. Suresh, Professor I.M.Ward FRS, Eds.; Cambridge Solid State Science Series, 2005.
- (166) Paul van der Heide. *Secondary Ion Mass Spectrometry - An Introduction to Principles and Practices*; John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2014.
- (167) Stevie, F. A. Secondary Ion Mass Spectrometry: Applications for Depth Profiling and Surface Characterization. In *Materials Characterization and Analysis Collection*; Brundle, C. R., Ed.; Momentum Press Engineering: New York, 2015; p 262.
- (168) Hagenhoff, B.; Benninghoven, A.; Spinke, J.; Liley, M.; Knoll, W. Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry Investigations of Self-Assembled Monolayers of Organic Thiols, Sulfides, and Disulfides on Gold Surfaces. *Langmuir* **1993**, *9* (7), 1622–1624. <https://doi.org/10.1021/la00031a004>.
- (169) Tarlov, M. J.; John, G. Static Secondary Ion Mass Spectrometry of Self-Assembled Alkanethiol Monolayers on Gold. *Langmuir* **1992**, *8* (5), 1398–1405. <https://doi.org/10.1021/la00041a026>.
- (170) Hutt, D. A.; Leggett, G. J. Static Secondary Ion Mass Spectrometry Studies of Self-Assembled Monolayers: Electron Beam Degradation of Alkanethiols on Gold. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9* (4), 923–928. <https://doi.org/10.1039/a808257j>.
- (171) Ossowski, J.; Rysz, J.; Krawiec, M.; Maciazek, D.; Postawa, Z.; Terfort, A.; Cyganik, P. Oscillations in the Stability of Consecutive Chemical Bonds Revealed by Ion-Induced Desorption. *Angew. Chemie* **2015**, *54* (4), 1336–1340. <https://doi.org/10.1002/anie.201406053>.
- (172) Krzykawska, A.; Wróbel, M.; Kozieł, K.; Cyganik, P. N-Heterocyclic Carbenes for the Self-Assembly of Thin and Highly Insulating Monolayers with High Quality and Stability. *ACS Nano* **2020**, *14* (5), 6043–6057. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c01733>.
- (173) Rading, D.; Kersting, R.; Benninghoven, A. Secondary Ion Emission from Molecular Overlayers: Thiols on Gold. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2000**, *18* (2), 312–319. <https://doi.org/10.1116/1.582185>.
- (174) Robert J. Cotter. *Time-of-Flight Mass Spectrometry: Instrumentation and*

- Applications in Biological Research*; ACS Professional Reference Books: Washington, DC, 1998; Vol. 9. [https://doi.org/10.1016/s1044-0305\(98\)00094-4](https://doi.org/10.1016/s1044-0305(98)00094-4).
- (175) Ulman, A. *Organic Thin Films and Surfaces: Directions for the Nineties*; Academic Press, INC.: Brooklyn, New York, 1995.
- (176) Sellers, H.; Ulman, A.; Shnidman, Y.; Eilers, J. E. Structure and Binding of Alkanethiolates on Gold and Silver Surfaces: Implications for Self-Assembled Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (21), 9389–9401. <https://doi.org/10.1021/ja00074a004>.
- (177) Otaívaro, D.; Veening, T.; Brocks, G. Self-Assembled Monolayer Induced Au(111) and Ag(111) Reconstructions: Work Functions and Interface Dipole Formation. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 28. <https://doi.org/10.1021/jp300512k>.
- (178) Krüger, D.; Fuchs, H.; Rousseau, R.; Marx, D.; Parrinello, M. Interaction of Short-Chain Alkane Thiols and Thiolates with Small Gold Clusters: Adsorption Structures and Energetics. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 4776–4786. <https://doi.org/10.1063/1.1386806>.
- (179) Taut, C.; Pertsin, A. J.; Grunze, M. Monte Carlo Studies of Self-Assembled Monolayers Using Simple Generalized Models. 1. Behavior of Headgroups in a Periodic Substrate Field. *Langmuir* **1996**, *12* (14), 3481–3489. <https://doi.org/10.1021/la950441+>.
- (180) Ulman, A.; Eilers, J. E.; Tillman, N. Packing and Molecular Orientation of Alkanethiol Monolayers on Gold Surfaces. *Langmuir* **1989**, *5* (5), 1147–1152. <https://doi.org/10.1021/la00089a003>.
- (181) Heinz, R.; Rabe, J. P. Scanning Tunneling Microscopy Investigation of Sulfide and Alkanethiolate Adlayers on Ag(111). *Langmuir* **1995**, *11*, 506–511.
- (182) Dhirani, A.; Hines, M. A.; Fisher, A. J.; Guyot-Sionnest, P.; Ismail, O.; Guyot-Sionnest, P. Structure of Self-Assembled Decanethiol on Ag(111): A Molecular Resolution Scanning Tunneling Microscopy Study. *Langmuir* **1995**, *11*, 2609–2614. <https://doi.org/10.1021/la00007a046>.
- (183) Long, Y. T.; Rong, H. T.; Buck, M.; Grunze, M. Odd-Even Effects in the Cyclic Voltammetry of Self-Assembled Monolayers of Biphenyl Based Thiols. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *524–525*, 62–67. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)00711-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)00711-8).
- (184) Cañas-Ventura, M. E.; Klappenberger, F.; Clair, S.; Pons, S.; Kern, K.; Brune, H.; Strunskus, T.; Wöll, C.; Fasel, R.; Barth, J. V. Coexistence of One- and Two-Dimensional Supramolecular Assemblies of Terephthalic Acid on Pd(111) Due to Self-Limiting Deprotonation. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125* (18), 184710. <https://doi.org/10.1063/1.2364478>.
- (185) Johnson, K. N.; Hurlock, M. J.; Zhang, Q.; Hipps, K. W.; Mazur, U. Balancing Noncovalent Interactions in the Self-Assembly of Nonplanar Aromatic Carboxylic Acid MOF Linkers at the Solution/Solid Interface: HOPG vs Au(111). *Langmuir* **2019**, *35* (15), 5271–5280. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00204>.
- (186) Baski, A. A.; Fuchs, H. Epitaxial Growth of Silver on Mica as Studied by AFM and STM. *Surf. Sci.* **1994**, *313* (3), 275–288. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(94\)90048-5](https://doi.org/10.1016/0039-6028(94)90048-5).
- (187) Cebula, I.; Shen, C.; Buck, M. Isophthalic Acid: A Basis for Highly Ordered Monolayers. *Angew. Chemie* **2010**, *49* (35), 6220–6223. <https://doi.org/10.1002/anie.201002082>.
- (188) Shirley, D. A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Phys. Rev. B* **1972**, *5*, 4709–4714.

- <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>.
- (189) Citrin, P. H.; Wertheim, G. K.; Baer, Y. Surface-Atom x-Ray Photoemission from Clean Metals: Cu, Ag, and Au. *Phys. Rev. B* **1983**, *27* (6), 3160–3175. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.3160>.
 - (190) Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*; John Wiley & Sons, Ltd, 2001.
 - (191) Coates, J. *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*; 2004. <http://www3.uma.pt/jrodrigues/disciplinas/QINO-II/Teorica/IR.pdf>.
 - (192) Smith, E. L.; Porter, M. D. Structure of Monolayers of Short Chain N-Alkanoic Acids (CH₃(CH₂)NCOOH, n = 0-9) Spontaneously Adsorbed from the Gas Phase at Silver as Probed by Infrared Reflection Spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97* (30), 8032–8038. <https://doi.org/10.1021/j100132a037>.
 - (193) Crist, B. V. The Elements and Native Oxides (for Ag-Au). In *Handbooks of Monochromatic XPS Spectra*; XPS International, LLC: 754 Leona Lane, Mountain View, California 94040, USA, 1999. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221980103>.
 - (194) Heister, K.; Rong, H.-T.; Buck, M.; Zharnikov, M.; Grunze, M.; Johansson, L. S. O. Odd-Even Effects at the S-Metal Interface and in the Aromatic Matrix of Biphenyl-Substituted Alkanethiol Self-Assembled Monolayers. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6888–6894. <https://doi.org/10.1021/jp010180e>.
 - (195) Shen, C.; Cebula, I.; Brown, C.; Zhao, J.; Zharnikov, M.; Buck, M. Structure of Isophthalic Acid Based Monolayers and Its Relation to the Initial Stages of Growth of Metal-Organic Coordination Layers. *Chem. Sci.* **2012**, *3* (6), 1858–1865. <https://doi.org/10.1039/c2sc20087b>.
 - (196) Gengenbach, T. R.; Major, G. H.; Linford, M. R.; Easton, C. D. Practical Guides for X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS): Interpreting the Carbon 1s Spectrum. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2021**, *39* (1), 013204. <https://doi.org/10.1116/6.0000682>.
 - (197) Taucher, T. C.; Hehn, I.; Hofmann, O. T.; Zharnikov, M.; Zojer, E. Understanding Chemical versus Electrostatic Shifts in X-Ray Photoelectron Spectra of Organic Self-Assembled Monolayers. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 3428–3437. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12387>.
 - (198) Tao, Y. T. Structural Comparison of Self-Assembled Monolayers of n-Alkanoic Acids on the Surfaces of Silver, Copper, and Aluminum. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (10), 4350–4358. <https://doi.org/10.1021/ja00063a062>.
 - (199) Wróbel, M.; Ossowski, J.; Krawiec, M.; Kozieł, K.; Da, P.; Cyganik, P. Oscillation in the Stability of Consecutive Chemical Bonds at the Molecule-Metal Interface- the Case of Ionic Bonding. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 13411. <https://doi.org/10.1039/c9cp02061f>.
 - (200) Canepa, M.; Maidecchi, G.; Toccafondi, C.; Cavalleri, O.; Prato, M.; Chaudhari, V.; Esaulov, V. A. Spectroscopic Ellipsometry of Self Assembled Monolayers: Interface Effects. The Case of Phenyl Selenide SAMs on Gold. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (27), 11559–11565.
 - (201) Spencer, N. D.; Zürcher, S. Influence of Alkyl Chain Length on Phosphate Self-Assembled Monolayers. *Surf. Sci.* **2007**, *23*, 8053–8060.
 - (202) Prato, M.; Moroni, R.; Bisio, F.; Rolandi, R.; Mattera, L.; Cavalleri, O.; Canepa, M. Optical Characterization of Thiolate Self-Assembled Monolayers on Au(111). *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3899–3906. <https://doi.org/10.1021/jp711194s>.
 - (203) Cygański, A. *Metody Spektroskopowe w Chemii Analitycznej*; PWN: Warszawa, 2017; Vol. 87.

- (204) Lamont, C. L. A.; Wilkes, J. Attenuation Length of Electrons in Self-Assembled Monolayers of n-Alkanethiols on Gold. *Langmuir* **1999**, *15* (6), 2037–2042. <https://doi.org/10.1021/la981168p>.
- (205) Cometto, F. P.; Macagno, V. A.; Patrino, E. M. Density Functional Theory Study of the Adsorption of Alkanethiols on Cu (111), Ag (111), and Au (111) in the Low and High Coverage Regimes. **2005**, *46* (109), 21737–21748.
- (206) Williams, J. *Crystal Engineering How Molecules Build Solids*; Morgan & Claypool Publishers, 2017. <https://doi.org/10.1088/978-1-6817-4625-8>.
- (207) Cyganik, P.; Buck, M.; Strunskus, T.; Shaporenko, A.; Witte, G.; Zharnikov, M.; Wöll, C. Influence of Molecular Structure on Phase Transitions: A Study of Self-Assembled Monolayers of 2-(Aryl)-Ethane Thiols. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (45), 16909–16919. <https://doi.org/10.1021/jp073979k>.
- (208) Dauselt, J.; Zhao, J.; Kind, M.; Binder, R.; Bashir, A.; Terfort, A.; Zharnikov, M. Compensation of the Odd-Even Effects in Aliphatic Self-Assembled Monolayers by Nonsymmetric Attachment of the Aromatic Part. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (6), 2841–2854. <https://doi.org/10.1021/jp1118647>.
- (209) Schoenfisch, M. H.; Pemberton, J. E. Air Stability of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers on Silver and Gold Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (18), 4502–5413. <https://doi.org/10.1021/ja974301t>.
- (210) Kong, G. D.; Yoon, H. J. Influence of Air-Oxidation on Rectification in Thiol-Based Molecular Monolayers. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163* (9), G115–G121. <https://doi.org/10.1149/2.0091609jes>.
- (211) Qiu, X.; Ivasyshyn, V.; Qiu, L.; Enache, M.; Dong, J.; Rousseva, S.; Portale, G.; Stöhr, M.; Hummelen, J. C.; Chiechi, R. C. Thiol-Free Self-Assembled Oligoethylene Glycols Enable Robust Air-Stable Molecular Electronics. *Nat. Mater.* **2020**, *19*, 330–337. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0587-x>.
- (212) Ohring, M. *The Materials Science of Thin Films*; Academic Press, INC.: Hoboken, New Jersey, 1992.
- (213) Poirier, G. E. Mechanism of Formation of Au Vacancy Islands in Alkanethiol Monolayers on Au(111). *Langmuir* **1997**, *13* (7), 2019–2026. <https://doi.org/10.1021/la960777z>.
- (214) Redhead, P. A. Thermal Desorption of Gases. *Vacuum* **1962**, *12* (5), 203–211. [https://doi.org/10.1016/0042-207x\(62\)90543-2](https://doi.org/10.1016/0042-207x(62)90543-2).
- (215) Lavrich, D. J.; Wetterer, S. M.; Bernasek, S. L.; Scoles, G. Physisorption and Chemisorption of Alkanethiols and Alkyl Sulfides on Au(111). *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (18), 3456–3465. <https://doi.org/10.1021/jp980047v>.
- (216) Ossowski, J.; Nascimbeni, G.; Zaba, T.; Verwüster, 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. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (50), 28031–28042. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09685>.
- (217) Rodríguez, L. M.; Gayone, J. E.; Sánchez, E. A.; Grizzi, O.; Blum, B.; Salvarezza, R. C. Room-Temperature Kinetics of Short-Chain Alkanethiol Film Growth on Ag(111) from the Vapor Phase. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (14), 7095–7097. <https://doi.org/10.1021/jp061319u>.
- (218) Lin, S. Y.; Tsai, T. K.; Lin, C. M.; Chen, C. H.; Chan, Y. C.; Chen, H. W. Structures of Self-Assembled Monolayers of n-Alkanoic Acids on Gold Surfaces Modified by Underpotential Deposition of Silver and Copper: Odd Even Effect. *Langmuir* **2002**, *18* (14), 5473–5478. <https://doi.org/10.1021/la0157364>.
- (219) Tao, Y. T.; Lee, M. T.; Chang, S. C. Effect of Biphenyl and Naphthyl Groups on

- the Structure of Self-Assembled Monolayers: Packing, Orientation, and Wetting Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (21), 9547–9555. <https://doi.org/10.1021/ja00074a020>.
- (220) Yang, G.; Liu, G. Y. New Insights for Self-Assembled Monolayers of Organothiols on Au(111) Revealed by Scanning Tunneling Microscopy. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8746–8759. <https://doi.org/10.1021/jp0219810>.
- (221) Poirier, G. E. Characterization of Organosulfur Molecular Monolayers on Au(111) Using Scanning Tunneling Microscopy. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1117–1127. <https://doi.org/10.1021/cr960074m>.
- (222) Monnell, J. D.; Stapleton, J. J.; Jackiw, J. J.; Dunbar, T.; Reinerth, W. A.; Dirk, S. M.; Tour, J. M.; Allara, D. L.; Welss, P. S. Ordered Local Domain Structures of Decaneselenolate and Dodecane-selenolate Monolayers on Au(111). *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (28), 9834–9841. <https://doi.org/10.1021/jp037728x>.
- (223) Zaba, T.; Noworolska, A.; Bowers, C. M.; Breiten, B.; Whitesides, G. M.; Cyganik, P. Formation of Highly Ordered Self-Assembled Monolayers of Alkynes on Au(111) Substrate. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11918–11921. <https://doi.org/10.1021/ja506647p>.
- (224) Azzaroni, O.; Vela, M. E.; Andreasen, G.; Carro, P.; Salvarezza, R. C. Electrodesorption Potentials of Self-Assembled Alkanethiolate Monolayers on Ag(111) and Au(111). An Electrochemical, Scanning Tunneling Microscopy and Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (47), 12267–12273. <https://doi.org/10.1021/jp0219653>.
- (225) Azzam, W.; Fuxen, C.; Birkner, A.; Rong, H. T.; Buck, M.; Woll, C. Coexistence of Different Structural Phases in Thioaromatic Monolayers on Au(111). *Langmuir* **2003**, *19* (12), 4958–4968. <https://doi.org/10.1021/la020868y>.
- (226) Duan, L.; Garrett, S. J. An Investigation of Rigid P-Methylterphenyl Thiol Self-Assembled Monolayers on Au(111) Using Reflection-Absorption Infrared Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (40), 9812–9816. <https://doi.org/10.1021/jp012123r>.
- (227) Poirier, G. E.; Tarlov, M. J. Molecular Ordering and Gold Migration Observed in Butanethiol Self-Assembled Monolayers Using Scanning Tunneling Microscopy. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10966–10970. <https://doi.org/10.1021/j100027a042>.
- (228) Crudden, C. M.; Horton, J. H.; Narouz, M. R.; Li, Z.; Smith, C. A.; Munro, K.; Baddeley, C. J.; Larrea, C. R.; Drevniok, B.; Thanabalasingam, B.; McLean, A. B.; Zenkina, O. V.; Ebralidze, I. I.; She, Z.; Kraatz, H. B.; Mosey, N. J.; Saunders, L. N.; Yagi, A. Simple Direct Formation of Self-Assembled N-Heterocyclic Carbene Monolayers on Gold and Their Application in Biosensing. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 1–7. <https://doi.org/10.1038/ncomms12654>.
- (229) Larrea, C. R.; Baddeley, C. J.; Narouz, M. R.; Mosey, N. J.; Horton, J. H.; Crudden, C. M. N-Heterocyclic Carbene Self-Assembled Monolayers on Copper and Gold: Dramatic Effect of Wingtip Groups on Binding, Orientation and Assembly. *ChemPhysChem* **2017**, *18* (24), 3536–3539. <https://doi.org/10.1002/cphc.201701045>.
- (230) Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M.; Aliara, D. L.; Tao, Y. T.; Parikh, A. N.; Nuzzo, R. G. Comparison of the Structures and Wetting Properties of Self-Assembled Monolayers of n-Alkanethiols on the Coinage Metal Surfaces, Cu, Ag, Au. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (19), 7152–7167. <https://doi.org/10.1021/ja00019a011>.
- (231) Turchanin, A. Synthesis of Molecular 2d Materials via Low-Energy Electron Induced Chemical Reactions. *Chimia (Aarau)*. **2019**, *73* (6), 473–479.

<https://doi.org/10.2533/chimia.2019.473>.

- (232) Turchanin, A.; Götzhäuser, A. Carbon Nanomembranes. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (29), 6075–6103. <https://doi.org/10.1002/adma.201506058>.

12. Dodatkowe Osiągnięcia

12.1 Publikacje

Związane z Pracą Doktorską:

1. **Krzykawska Anna**, Ossowski Jakub, Żaba Tomasz, Cyganik Piotr, Binding group for Highly Ordered SAMs Formation: Carboxylic versus Thiols, *Chemical Communications*, **53**, 5748–5751 (2017).
2. **Krzykawska Anna**, Szwed Monika, Ossowski Jakub, Cyganik Piotr, 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).
3. **Krzykawska Anna**, Wróbel Mateusz, Cyganik Piotr „*Thin, Thermally Stable and Highly Ordered Aromatic SAMs on Ag(111)*”, publikacja w przygotowaniu.
4. Wróbel Mateusz, **Krzykawska Anna**, Cyganik Piotr „*Optimization of SAMs Thermal Stability - Fatty Acids on Ag(111)*”, publikacja w przygotowaniu.

Pozostałe publikacje nie związane z pracą doktorską

1. Bowers, C. M.; Liao, K-C.; Zaba, T.; Rappoport, D.; Baghbanzadeh, M.; Breiten, B.; **Krzykawska, A.**; Cyganik, P.; Whitesides, G., Characterizing the Metal–SAM Interface in Tunneling Junctions, *ACS NANO*, **9**, 1471–1477 (2015).
2. **Krzykawska Anna**, Wróbel Mateusz, Kozieł Krzysztof, Cyganik Piotr, N-Heterocyclic Carbenes for the Self-Assembly of Thin and Highly Insulating Monolayers with High Quality and Stability, *ACS NANO*, **14**, 6043–6057 (2020).

12.2 Nagrody i Stypendia

Nazwa	Rok	Instytucja Finansująca
Stypendium dla zagranicznych studentów "Dorothy M. and Earl S. Hoffman Travel Grant"	2017, 2018	American Vacuum Society (AVS), USA
Stypendium Rektora Uniwersytetu Jagiellońskiego dla najlepszych doktorantów	2017/2018 2020/2021	Uniwersytet Jagielloński
Stypendium projakościowe	2017/2018 2020/2021	Uniwersytet Jagielloński
Stypendium Jagiellonian Interdisciplinary PhD Programme w ramach projektu ZintegrUJ	2018–2020	Program Rozwoju Uniwersytetu Jagiellońskiego, w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój, współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego

12.3 Wystąpienia Konferencyjne

Rok	Nazwa Konferencji	Miejsce, Kraj	Rodzaj Wystąpienia
2016	IX Seminarium Badań prowadzonych metodami skaningowej mikroskopii bliskich oddziaływań STM/AFM	Zakopane, Polska	Prezentacja ustna
2017	Doktoranckie Sympozjum Nanotechnologii NanoMat oraz VIII Krajowej Konferencji Nanotechnologii	Łódź, Polska	Prezentacja ustna
2017	American Vacuum Society (AVS) 64 th International Symposium & Exhibition	Floryda, USA	Prezentacja ustna
2018	American Vacuum Society (AVS) 65 th International Symposium & Exhibition	Kalifornia, USA	Prezentacja ustna
2018	X Seminarium Badań prowadzonych metodami skaningowej mikroskopii bliskich oddziaływań STM/AFM	Zakopane, Polska	Prezentacja ustna
2019	the 10 th International Conference of the African Materials Research Society (AMRS)	Arusha, Tanzania	Prezentacja ustna
2019	652 nd International Conference on Nanoscience, Nanotechnology and Advanced Materials (IC2NM)	Londyn, UK	Prezentacja ustna
2021	The 22 nd Material Research Society (MRS) Serbia Annual Conference YUCOMAT	Herceg Novi, Republika Czarnogóry	Prezentacja ustna