



Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej

Monika Kruk

Nr albumu: 1089905

**Modyfikacja Samoorganizujących się
Monowarstw Organicznych z
Karboksyłową Grupą Wiążącą za Pomocą
Niskoenergetycznej Wiązki Elektronowej**

Praca doktorska na kierunku Fizyka

Praca wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Piotra Cyganika
Zakład Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii

Kraków 2023

Chciałabym serdecznie podziękować mojemu Promotorowi prof. dr. hab. Piotrowi Cyganikowi, za zainteresowanie mnie tematyką Samoorganizujących się Monowarstw. Dziękuję za poświęcony czas, przekazaną wiedzę oraz, konstruktywne uwagi i wskazówki, podczas powstawiania niniejszej pracy doktorskiej.

Członkom naszej grupy Annie Krzykawskiej, Darii Cegielce, Agnieszce Grabarek, Kubie Ossowskiemu, Mateuszowi Wróbel i Tomkowi Żabie. Dziękuję za wszelką pomoc oraz wiele wspólnych godzin spędzonych podczas pomiarów i rozmów.

Mojemu mężowi Szczepanowi, synowi Ignasiowi, Rodzicom oraz Bliskim dziękuję za okazane wsparcie. Wasza nieustanna motywacja i cierpliwość sprawiły, że ta praca mogła powstać.

Oświadczenie

Ja, niżej podpisana Monika Kruk (nr indeksu: 1089905) doktorantka Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego oświadczam, że przedłożona przeze mnie rozprawa doktorska pt. „Modyfikacja samoorganizujących się monowarstw organicznych z karboksylową grupą wiążącą za pomocąiskoenergetycznej wiązki elektronowej” jest oryginalna i przedstawia wyniki badań wykonanych przeze mnie osobiście, pod kierunkiem prof. dr hab. 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 świadom, 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 doktoranta)

Praca została zrealizowana w ramach projektu finansowanego przez NCN 2015: „Samoorganizujące się monowarstwy organiczne z karboksylową grupą czołową - w kierunku nowego standardu SAM.” (2015/19/B/ST5/01636) pod kierownictwem prof. dr hab. Piotra Cyganika oraz w ramach Interdyscyplinarnych Studiów Doktoranckich (*Jagiellonian Interdisciplinary PhD Programme*) realizowanych, jako Działanie 5 projektu ZintegrUJ - Kompleksowy Program Rozwoju Uniwersytetu Jagiellońskiego, w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój, współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego (nr umowy POWR.03.05.00-00-Z309/17-00).



Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny



Fundusze Europejskie
Wiedza Edukacja Rozwój

Oznaczenia i skróty stosowane w pracy

AntCOO – molekula antracenu z karboksylową grupą czołową (wzór strukturalny: $C_{14}H_9-COO$)

AntS – molekula antracenu z tiolową grupą czołową (wzór strukturalny: $C_{14}H_9-S$)

AntSe – molekula antracenu z selenolową grupą czołową (wzór strukturalny: $C_{14}H_9-Se$)

Ag(111) – powierzchnia (111) srebra

Au(111) – powierzchnia (111) złota

BE – energia wiązania (ang. *binding energy*)

BPnCOO – molekula bifenyłu z karboksylową grupą czołową (wzór strukturalny: $(C_6H_4)_2-(CH_2)_n-COO$)

BP2S – molekula bifenyłu z tiolową grupą czołową (wzór strukturalny: $CH_3-(C_6H_4)_2-(CH_2)_2-S$)

BP2Se – molekula bifenyłu z selenolową grupą czołową (wzór strukturalny: $CH_3-(C_6H_4)_2-(CH_2)_2-Se$)

d – grubość monowarstwy

σ – przekrój czynny (ang. *cross section*)

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

SEM – Skaningowy Mikroskop Elektronowy (ang. *Scanning Electron Microscope*)

SIMS - Spektrometria Masowa Jonów Wtórnych (ang. *Secondary Ion Mass Spectrometry*)

STM – Skaningowy Mikroskop Tunelowy (ang. *Scanning Tunneling Microscope*)

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 – Spektroskopia Fotoelektronów w Zakresie Promieniowania X (ang. *X – Ray Photoelectron Spectroscopy*)

Spis treści

1. Motywacja i cele pracy	9
2. Samoorganizujące się Monowarstwy Organiczne (SAM)	14
2.1. Samoorganizujące się monowarstwy z tiolową grupą czołową	16
2.2. Samoorganizujące się monowarstwy z selenolową grupą czołową	21
2.3. Samoorganizujące się monowarstwy z karboksylową grupą czołową	23
2.4. Zastosowania SAM	26
2.4.1. Litografia	27
2.4.2. Elektronika organiczna	33
3. Wpływ wiązki elektronów na monowarstwy SAM – podstawowe mechanizmy i zastosowanie do wytwarzania nowych materiałów	39
4. Metody badawcze	47
4.1. Spektroskopia Fotoelektronów w Zakresie Promieniowania X – XPS	47
4.2. Skaningowa Mikroskopia Tunelowa – STM	50
4.3. Spektrometria Masowa Jonów Wtórnych – SIMS	53
5. Przygotowanie próbek oraz parametry zastosowanych układów pomiarowych.	57
5.1. Wybór i przygotowanie podłoża metalicznych	57
5.2. Wybór molekuł oraz warunki wytwarzania monowarstw na podłożu Ag(111)	59
5.3. Przygotowanie nanomembran węglowych	62
5.4. XPS – parametry układu i opis procedury pomiarowej	63
5.5. STM – parametry układu i opis procedury pomiarowej	64
5.6. TP-SIMS – parametry układu i opis procedury pomiarowej	64
6. Analiza procesu naświetlania wiązką elektronów monowarstw SAM na bazie bifenyli na podłożu Ag(111) w kontekście tworzenia nanomembran węglowych	65

6.1.	Wstęp.....	65
6.2.	Wpływ modyfikacji grupy czołowej ($S \rightarrow COO$) hybrydowych monowarstw SAM na podłożu Ag na proces ich modyfikacji wiązką elektronową – formowanie CNMs bez grup aktywnych.....	66
6.2.1.	Motywacja badań.....	66
6.2.2.	Analiza spektroskopowa XPS – porównanie wpływu naświetlania na monowarstwę BP2S/Ag oraz BP2COO/Ag	68
6.2.3.	Analiza grubości monowarstw/nanomembran.....	77
6.2.4.	Wnioski.....	79
6.3.	Wpływ modyfikacji długości łańcucha alifatycznego w hybrydowych monowarstwach BPnCOO/Ag na proces ich modyfikacji wiązką elektronową - efekt parzystości.....	80
6.3.1.	Motywacja badań.....	81
6.3.2.	Ogólny charakter zmian w widmach XPS monowarstw BPnCOO/Ag wywołany przez proces naświetlania wiązką elektronów o energii 50 eV.	87
6.3.3.	Zmiana efektywnej grubości monowarstw BPnCOO/Ag ($n = 2-6$) w funkcji dozy elektronów	89
6.3.4.	Analiza energii wiązania sygnału głównego C 1s	93
6.3.5.	Analiza szerokości połówkowej głównego sygnału C 1s.....	96
6.3.6.	Analiza koncentracji tlenu	99
6.3.7.	Wnioski.....	104
7.	Analiza struktury, stabilności termicznej oraz procesu modyfikacji wiązką elektronową dla monowarstw SAM na bazie antracenu na powierzchni Ag(111).....	106
7.1.	Motywacja badań	106
7.2.	Analiza spektroskopowa XPS natywnych monowarstw acenów na podłożu Ag(111).....	108
7.3.	Analiza mikroskopowa STM natywnych monowarstw acenów na podłożu Ag(111).....	112

7.3.1.	AntS/Ag(111).....	112
7.3.2.	AntSe/Ag(111).....	116
7.3.3.	AntCOO/Ag(111)	118
7.4.	Analiza TP-SIMS	134
7.5.	Ogólny charakter zmian w widmach XPS monowarstw Ant(S/Se/COO)/Ag(111) wywołany naświetlaniem wiązką elektronów o energii 50 eV	138
7.5.1.	Zmiana efektywnej grubości monowarstw Ant(S/Se/COO)/Ag(111) w funkcji dozy elektronów	144
7.5.2.	Analiza energii wiązania głównego sygnału C 1s	146
7.5.3.	Analiza szerokości połówkowej głównego sygnału C 1s	148
7.5.4.	Analiza koncentracji grupy wiążącej	150
7.6.	Wnioski	153
8.	Podsumowanie.....	156
9.	Bibliografia.....	161
10.	Dodatkowe osiągnięcia.....	181
10.1.	Publikacje	181
10.2.	Nagrody i stypendia.....	182
10.3.	Wystąpienia konferencyjne	182

1. Motywacja i cele pracy

Kontrola właściwości powierzchni w skalach mikroskopowych i makroskopowych jest ważnym zagadnieniem naukowym i technologicznym. Jedną z metod umożliwiającą osiągnięcie określonych parametrów jest wytworzenie funkcjonalnych nanostruktur molekularnych, takich jak samoorganizujące się monowarstwy (ang. *Self-Assembled Monolayer*, SAM). Właściwości fizyczne i chemiczne monowarstw typu SAM są zdeterminowane zarówno poprzez budowę tworzących je molekuł, rodzaj podłoża, na którym są one osadzone jak i warunki ich formowania. Z uwagi na złożoność tych nanostruktur, łączących materiały organiczne z nieorganicznymi podłożami, zależność ta jest jednak bardzo skomplikowana i uzyskanie określonych parametrów układu wymaga poznania jego struktury głównie na drodze badań eksperymentalnych łączących analizę mikroskopową i spektroskopową.

Samoorganizujące się monowarstwy organiczne to uporządkowane układy molekularne utworzone w wyniku spontanicznej adsorpcji na powierzchni nieorganicznego podłoża.¹⁻⁴ Pierwsze doniesienia literaturowe na temat tego typu układów sięgają 1946r, kiedy to Zisman opublikował opracowanie opisujące przygotowanie monomolekularnej warstwy zaadsorbowanej na powierzchni czystego metalu.⁵ Natomiast dopiero w latach 90 XX wieku rozpoczął się znaczny wzrost zainteresowania SAM-ami, co stało się m.in. dzięki pracom Sagiv'a,⁶ Allar'y & Nuzzo⁷ oraz Whitesades'a.⁸ Ogromny poziom zainteresowania, z jakim spotkały się te powstające na drodze samoorganizacji organiczne nanostruktury potwierdza otrzymanie w roku 2022 przez tych właśnie autorów nagrody Kavliego w dziedzinie nanotechnologii.⁹ Należy jednak podkreślić, że pomimo kluczowej roli, jaką odgrywają obecnie monowarstwy SAM w zakresie szeroko rozumianej funkcjonalizacji powierzchni oraz ponad trzech dekad badań na tymi układami pozostają one w nieznacznym stopniu poznane zwłaszcza w zakresie badań analizujących wpływ grupy wiążącej chemicznie molekuly do powierzchni na strukturę i własności powstałej monowarstwy.

Monowarstwy organiczne typu SAM mogą być tworzone przez wiele typów cząsteczek wykorzystując różne grupy wiążące w zależności od typu podłoża nieorganicznego. Większość zastosowań monowarstw SAM w zakresie tak kluczowych obszarów jak biotechnologia,¹⁰⁻¹⁴ mikro i nanolitografia¹⁵⁻¹⁹ oraz elektronika

molekularna i organiczna²⁰⁻²⁵ dotyczy formowania tych organicznych nanostruktur na podłożach metalicznych. W tym zakresie najczęściej wykorzystywaną grupą wiążącą do osadzania monowarstw SAM na podłożach metali szlachetnych jest grupa tiolowa (-SH)²⁶⁻³² lub znacznie rzadziej selenolowa (-SeH).^{30,33-37} Znacznie mniej analizowaną w tym kontekście jest grupa karboksylowa (-COOH), pomimo tego, że pierwsze doniesienia o formowaniu SAM z jej wykorzystaniem sięgają badań Schlotter'a opisywanych już w 1986r.³⁸ Dane literaturowe doskonale uwidoczniły jak przez kolejne trzy dekady to związki z siarką, a następnie z selenem, jako grupą wiążącą wiodły prym w zakresie analizy układów SAM na powierzchni metali w tym głównie złota, które z uwagi na niską reaktywność pozwala na stosunkowo łatwe formowanie czystych chemicznie monowarstw. Istotnym powodem nakierowania badań podstawowych, a w ślad za nimi zastosowań aplikacyjnych, monowarstw SAM na bazie tych grup wiążących były szczegółowe badania mikroskopowe ujawniające ich strukturę molekularną, a tym samym ułatwiające poznanie mechanizmów ich formowania. Taka analiza mikroskopowa pozostawała niedostępna dla monowarstw SAM na bazie karboksyli, co skutecznie ograniczyło rozwój badań i aplikacji z ich wykorzystaniem.

Ten stan rzeczy był zasadniczą motywacją podjęcia badań przedstawionych w niniejszej pracy doktorskiej, w której dokonano nie tylko charakterystyki monowarstw SAM na bazie grupy karboksylowej, ale przede wszystkim zbadano wpływ wykorzystania tej grupy na proces modyfikacji monowarstw SAM poprzez oddziaływanie z wiązką elektronową, które leży u podstaw zarówno zastosowań nanolitograficznych monowarstw SAM,³⁹⁻⁴⁴ jak i w ostatnich latach otwarło możliwość tworzenia nowych nanomateriałów węglowych w postaci nanomembran (ang. *carbon nanomembrane*, CNM).^{45,46}

Pierwszym etapem prowadzonych badań (Rozdział 6.2) było porównanie wpływu procesu oddziaływania niskoenergetycznej wiązki elektronowej na strukturę dwóch hybrydowych (aromatyczno-alifatycznych) monowarstw SAM na bazie analogicznych chemicznie molekuł z tiolową (BP2S/Ag) i karboksylową grupą wiążącą (BP2COO/Ag). Wcześniejsza analiza strukturalna,⁴⁷ wykazała, że obie monowarstwy są nie tylko swoimi analogami chemicznymi ale także strukturalnymi. Pomimo tych podobieństw strukturalnych badania te ujawniły zasadnicze różnice w powstawaniu i jakości obu typów monowarstw wskazując na około 300 razy szybszy proces powstawania SAM z karboksylową grupą wiążącą przy jednocześnie około 30 krotnie mniejszej koncentracji defektów w porównaniu z analogiem tiolowym. Kolejne zasadnicze różnice związane z

zastosowaną grupą wiążącą ujawniła prowadzona przez autorkę analiza oddziaływania tych monowarstw z wiązką elektronową⁴⁸ pokazując po raz pierwszy, że w przypadku monowarstw z karboksylową grupą wiążącą możliwe jest niemal kompletne jej usunięcie, co w połączeniu z procesem polimeryzacji aromatycznej części molekuly prowadzi do powstania czystych chemicznie nanomembran węglowych. Taki proces nie jest możliwy w przypadku analogicznych membran powstających z monowarstw na bazie tioli, na których dotychczas opierano proces formowania CNMs, ponieważ w procesie naświetlania grupa wiążąca nie jest usuwana i pozostaje aktywnym chemicznie zanieczyszczeniem struktury CNMs. Ponadto badania te ujawniły, że porowatość CNMs formowanych z hybrydowych monowarstw z karboksylową grupą wiążącą, mająca zasadniczy wpływ na zakres ich praktycznego wykorzystania, może być regulowana poprzez zmianę długości łącznika alifatycznego molekuly, który oddziela część aromatyczna molekuly od grupy wiążącej.

Aby lepiej zrozumieć proces modyfikacji monowarstw SAM z karboksylową grupą wiążącą poprzez oddziaływanie z niskoenergetyczną wiązką elektronową, w drugiej części pracy (Rozdział 6.3) przedstawiono systematyczne badania tego procesu dla homologicznej serii monowarstw hybrydowych (BP n COO/Ag, $n = 2-6$). Struktura mikroskopowa tych monowarstw została przeanalizowana w toku wcześniejszych badań,⁴⁹ w których brała udział autorka, pokazując strukturalny efekt parzystości to znaczy, że gęstość upakowania, orientacja w monowarstwie oraz krystaliczny lub kwazi-ckiły charakter ich struktur jest zdeterminowany przez parzystość parametru n określającego długość łańcucha alifatycznego tych molekuł. Szczegółowa analiza oddziaływania wiązki elektronowej z tego typu modelowymi monowarstwami na bazie grupy karboksylowej wykazała ścisły wpływ tych zmian strukturalnych na proces modyfikacji monowarstw w postaci efektu parzystości w zakresie zarówno procesu usuwania grupy wiążącej jak i redukcji grubości powstającej w wyniku polimeryzacji membrany. Przeprowadzona analiza dostarczyła szereg cennych informacji, które następnie posłużyły do przeprowadzenia kolejnych badań precyzyjnie określających mechanizmy filtracji przez wyprodukowane nanomembrany węglowe.⁵⁰

Ostatnią część pracy poświęcono analizie oddziaływania wiązki elektronowej z czysto aromatycznymi monowarstwami SAM na bazie antracenów z grupami czołowymi -S, -Se oraz -COO na powierzchni Ag(111) (Rozdział 7).^{51,52} Należy podkreślić, że dotychczas analizowane były wyłącznie monowarstwy antracenów osadzone na podłożu Au(111) z tiolową i selenolową grupą wiążącą.^{26,36,53,54} Dlatego pierwszym krokiem w

tej części pracy było zbadanie możliwości formowania takich monowarstw na powierzchni Ag(111) oraz ustalenie wpływu wykorzystywanych grup wiążących na ich strukturę pod kątem gęstości upakowania, grubości oraz stopnia uporządkowania. Przeprowadzona analiza mikroskopowa i spektroskopowa ujawniły, wysoki stopień uporządkowania monowarstw z karboksylową grupą wiążącą i jednocześnie brak takiej możliwości w przypadku analogicznych monowarstw na bazie tioli i selenolii. Ponadto badanie te pokazały, że struktura monowarstw antracenu z karboksylową grupą wiążącą jest bardzo bliska strukturze monokryształu antracenu zwłaszcza w porównaniu do wcześniej analizowanych analogicznych monowarstw tioli i selenoli na podłożu Au(111), co wskazuje na znacznie lepsze możliwości zastosowania takich monowarstw do formowania na ich powierzchni cienkich warstw półprzewodników organicznych na bazie acenów. W zakresie oceny możliwości takich zastosowań wykonano także spektrometryczną analizę stabilności termicznej tych monowarstw ujawniając wyjątkowo wysoką stabilność otrzymanych monowarstw. Przeprowadzona w dalszej części tego rozdziału analiza naświetlania niskoenergetyczną wiązką elektronów monowarstw antracenu ujawniła zasadniczy wpływ modyfikacji trzech elementów tego układu na ten proces tj: (i) zmiany grupy wiążącej ($S \rightarrow Se \rightarrow COO$), (ii) zmiany połączenia grupy wiążącej z resztą molekuly (monowarstwy hybrydowe $\rightarrow$ czysto aromatyczne) jak i zmiany podłoża ($Au \rightarrow Ag$).

Przedstawiona praca doktorska składa się z 10 Rozdziałów, które podzielone zostały na odpowiednie podrozdziały. W Rozdziałach 1–3 omówiono proces samoorganizacji molekuł organicznych wraz z podziałem na poszczególne związki zawierające różne grupy czołowe. Ponadto opisano główne dziedziny, w jakich SAM-y znajdują szerokie zastosowanie. W kolejnym Rozdziale nr 4 omówiono techniki badawcze stosowane w ramach niniejszej pracy doktorskiej. Następnie w Rozdziale 5 przedstawiono proces przygotowania monowarstw organicznych typu SAM, wraz z dokładną charakterystyką parametrów dla każdej z technik pomiarowych. Następnie przedstawiono analizę wyników eksperymentalnych, zaczynając od hybrydowych aromatyczno-alifatycznych związków na bazie bifenylu (Rozdział 6), gdzie w celu poznania mechanizmów modyfikacji tych monowarstw przez wiązkę elektronów skupiono się na analizie spektroskopowej wykonywanej wraz ze stopniowym procesem naświetlania. W Rozdziale 7 porównano czysto aromatyczne monowarstwy na bazie antracenu z różnymi grupami czołowymi (tiolową, selenolową i karboksylową). Najpierw przeprowadzono

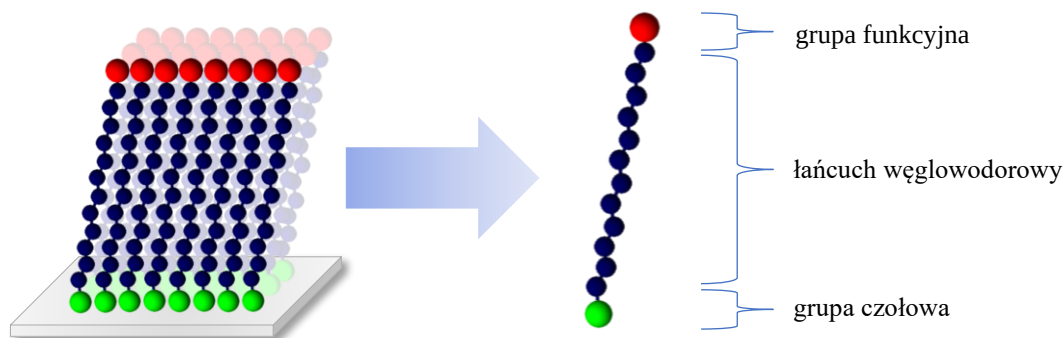
spektroskopową, mikroskopową oraz spektrometryczną charakterystykę ich struktury oraz stabilności termicznej, a następnie wykonano sukcesywne naświetlanie monowarstw wiązką elektronów w połączeniu z analizą spektroskopową. Podsumowanie badań wykonanych w ramach pracy doktorskiej przedstawiono w Rozdziale 8. W ostatnich rozdziałach pracy zamieszczono bibliografię (Rozdział 9) oraz informacje dotyczące osiągnięć, wystąpień konferencyjnych oraz publikacji doktorantki (Rozdział 10).

2. Samoorganizujące się Monowarstwy Organiczne (SAM)

Samoorganizujące się monowarstwy organiczne powstają najczęściej w wyniku zanurzenia wcześniej przygotowanego podłoża w roztworze zawierającym cząsteczki lub kontaktu z fazą gazową tychże molekuł. Cały proces zachodzi spontanicznie i nie wymaga żadnych inicjatorów reakcji.¹⁻³ Jednakże, aby samoorganizacja mogła zajść konieczne jest odpowiednie dobranie zarówno molekuł jak i podłoża. W budowie cząsteczki organicznej tworzącej SAM można wyróżnić trzy podstawowe elementy⁵⁵:

- Grupę czołową – odpowiada za przyłączenie molekuly do podłoża, z którym tworzy wiązanie chemiczne określonego typu. W zależności od wybranej grupy możliwe jest formowanie monowarstwy na różnych podłożach.
- Łańcuch węglowodorowy – „kręgosłup” molekuly, odpowiada za oddziaływania między sąsiadującymi molekułami oraz ma wpływ na stabilność termodynamiczną monowarstwy. Podstawowymi oddziaływaniami między sąsiadującymi cząsteczkami są siły van der Waalsa rzędu kilku (<10) kcal/mol, które odgrywają główną rolę zwłaszcza w przypadku molekuł alifatycznych. W bardziej zróżnicowanych strukturalnie cząsteczkach występują również oddziaływania elektrostatyczne dalekiego zasięgu, które w niektórych przypadkach są energetycznie ważniejsze niż przyciąganie van der Waalsa.⁵⁵
- Grupę funkcyjną – ma decydujący wpływ na fizykochemiczne właściwości powierzchniowe monowarstwy tj. np. napięcie powierzchniowe, zwilżalność, czy reaktywność chemiczną.⁵⁵

Na Rysunku 1 schematycznie przedstawiono monowarstwę wraz z wyróżnioną budową pojedynczej molekuly.



Rysunek 1. Schemat samoorganizującej monowarstwy organicznej (SAM) wraz z przedstawioną budową pojedynczej molekuly.

Samoorganizujące się monowarstwy są uważane za jedne z najbardziej prototypowych systemów do badań organicznych nanostruktur.^{3,56} Kluczową cechą tego typu materiału są wiązania chemiczne między cząsteczkami i odpowiednio dobrane podłoże, z czego wynika ich potencjalne wykorzystanie w nanotechnologii i elektronice molekularnej. Stopień uporządkowania i struktura SAM, wynikające z rodzaju wybranej molekuly, podłoża oraz warunków formowania, mają kluczowe znaczenie dla właściwości otrzymanej monowarstwy.⁴⁷ Niestety, określenie tego parametru za pomocą zarówno analizy eksperymentalnej, jak i przewidywań teoretycznych pozostaje niezwykle trudne i wymaga wielu precyzyjnych pomiarów. Najczęściej stosowane, jako podłoża dla SAM-ów są cienkie warstwy metali szlachetnych (np. złota, srebra, miedzi, niklu, czy platyny osadzone na waflach krzemowych, szkłe lub mice w wyniku fizycznej depozycji z cieczy, fazy gazowej lub procesów elektrochemicznych. Najczęstszą metodą tworzenia SAM jest zanurzenie wcześniej przygotowanego podłoża w roztworze o odpowiednio dobranym stężeniu cząsteczek. Czas inkubacji substratu konieczny do pełnego uformowania stabilnej monowarstwy w dużym stopniu zależy nie tylko od koncentracji molekuł w roztworze, ale także od rodzaju zastosowanej molekuly, a cały proces można podzielić na dwa podstawowe etapy. W ciągu kilku pierwszych minut/sekund następuje chemisorpcja poprzez utworzenie wiązania chemicznego pomiędzy grupą czołową molekuly, a powierzchnią podłoża.⁵⁵ W kolejnym, znacznie dłuższym kroku czasowym trwającym (w przypadku najbardziej powszechnych molekuł z tiolową grupą czołową) najczęściej kilka lub nawet kilkanaście godzin następuje reorganizacja tego układu przyczyniająca się do zwiększenia gęstości upakowania oraz zminimalizowania defektów powstałej monowarstwy. Znacznie dłuższy czas trwania tego drugiego etapu wynika z tego, że gęstość upakowania i struktura SAM-ów jest wynikiem skomplikowanej równowagi między interakcjami grupa czołowa–podłoże, adsorbat–adsorbat oraz oddziaływaniami wewnątrzcząsteczkowymi. Przy czym wśród tych trzech zasadniczych składowych energetyki układu najczęściej decydującą rolę odgrywa oddziaływanie grupy czołowej z podłożem.²⁸ Ponadto istnieje także szereg czynników, które mogą wpłynąć na strukturę powstałego SAM oraz szybkość jego tworzenia tj. rodzaj rozpuszczalnika, temperatura formowania, stężenie adsorbentu, jego czystość, czy poziom natlenienia roztworu.³

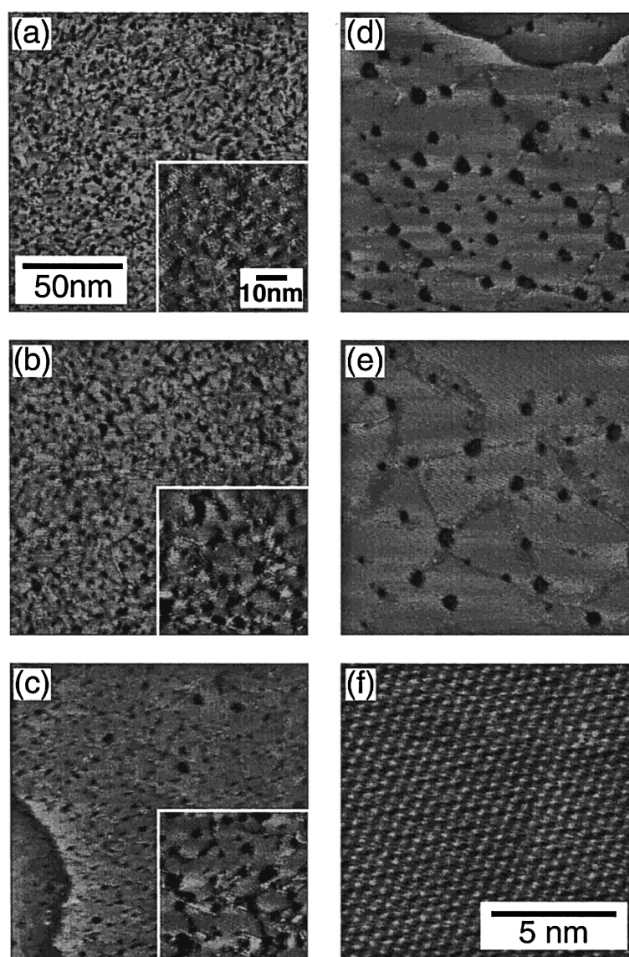
2.1. Samoorganizujące się monowarstwy z tiolową grupą czołową

Początkowe badania prowadzone nad nanostrukturami SAM w latach 80 i 90 XX wieku skupione były przede wszystkim na monowarstwach utworzonych w wyniku adsorpcji związków siarkoorganicznych na podłożach metali szlachetnych w tym głównie złota, srebra i miedzi.⁵⁷ W badaniach wykorzystywano związki alkanotiole $[X-(CH_2)_n-SH]$, disiarczki dialkilowe $[X-(CH_2)_n-S-S-(CH_2)_m-X]$ oraz dialkile siarki $[(X-(CH_2)_n-S-(CH_2)_m-X)]$, gdzie n i m oznaczają liczbę jednostek metylenowych, a X grupę funkcyjną (np. $-CH_3$, $-OH$, $-COOH$).^{3,7} Nawet obecnie zdecydowana większość opublikowanych prac obejmuje badania na podłożu Au, głównie ze względu na fakt, że złoto nie ulega łatwej oksydacji, co ułatwia kontrolowanie procesu formowania monowarstwy w warunkach atmosferycznych. Przeprowadzone głównie z wykorzystaniem siarki, jako grupy czołowej, eksperymenty umożliwiły wyznaczenie wielu podstawowych parametrów otrzymanych monowarstw tj. określenie ich struktury krystalicznej, stabilności, czy kinetyki procesu adsorpcji, a molekuły tiolowe stały się modelowym układem SAM w zakresie zarówno badawczym jak i aplikacyjnym.

Według badań Baina i innych pierwsza faza adsorpcji alkanotiole na powierzchni złota, w której warstwa SAM osiąga monowarstwą osiąga około 80–90% maksymalnego pokrycia, następuje w ciągu 1 minuty przy inkubacji w roztworze o stężeniu ~ 1 mM.⁵⁸ Proces ten następuje w wyniku postępowania chemisorpcji molekuł, która w przypadku tiole jest procesem egzotermicznym.^{59,60} Badania dotyczące termicznej desorpcji dla monowarstw alkanotiole na powierzchni Au wykazały, że energia związana z chemisorpcją molekuł jest rzędu 1,3–1,4 eV na molekułę.^{61,62} Wspomniana wcześniej druga faza formowania monowarstwy trwa w przypadku alkanotiole ~ 24 godziny,^{58,63} podczas gdy dla siarczków i disiarczków potrzebne są czasy inkubacji wynoszące nawet kilka dni.⁵⁵ Czas formowania monowarstwy, a zwłaszcza stopień jej uporządkowania, jest uzależniony również od kilku innych czynników. Jednym z nich jest dobór rozpuszczalnika. Wiadome jest, że podczas zanurzenia podłoża do roztworu, cząsteczki rozpuszczalnika muszą zostać przemieszczone z powierzchni metalu, aby możliwa była adsorpcja molekuł substancji rozpuszczonej.³ Najszerzej stosowanym rozpuszczalnikiem do wytwarzania SAM na bazie tiole na podłożu Au jest łatwo dostępny (i przede wszystkim nietoksyczny) etanol. Badania sugerują, że tempo powstawania monowarstw alkanotiole na tej powierzchni jest zależne od polarności rozpuszczalnika. Szybsza kinetyka adsorpcji była obserwowana dla niektórych

rozpuszczalników niepolarnych (heptan, heksan) w porównaniu do powszechnie stosowanego polarnego etanolu.^{3,64,65} Pomiary zwilżalności powierzchni wskazują jednak na gorsze uporządkowanie monowarstw alkanotiole na powierzchni Au uzyskanych z tych rozpuszczalników w porównaniu z etanolem.^{3,58} Podobnie w przypadku czysto aromatycznych monowarstw tiole na podłożu Au, pomimo słabej rozpuszczalności w etanolu, pozwala on uzyskać monowarstwy o najlepszym stopniu uporządkowania.⁵⁴

W kontekście zastosowania samoorganizujących się monowarstw w elektronice molekularnej, niska koncentracja defektów oraz stabilność są jednymi z najbardziej pożądanymi właściwościami. Dlatego wiele analiz modyfikacji procesu formowania monowarstwy, lub budowy molekuł tworzących monowarstwy ma na celu zmniejszenie koncentracji defektów, które powstają głównie na granicy struktur domenowych. W przypadku tiole na powierzchni Au(111) formowanie w podwyższonej temperaturze roztworu może poprawić kinetykę procesu formowania monowarstwy zwiększając rozmiary powstających struktur domenowych, co prowadzi do redukcji koncentracji defektów strukturalnych. Taki efekt był wyraźnie widoczny w badaniach mikroskopowych prowadzonych za pomocą skaningowej mikroskopii tunelowej (STM) zarówno dla alifatycznych^{66,67} jak i aromatycznych³¹ tiole na powierzchni Au(111). Przykładowe wyniki takich badań przedstawiono na Rysunku 2 dla monowarstw alkanotiole inkubowanych w 1mM roztworze w etanolu w temperaturach -20, 5, 25, 60 oraz 78 °C.⁶⁶



Rysunek 2. Obrazy STM monowarstw alkanotiole na powierzchni Au(111) po organizacji przez 1 h w temperaturach (a) -20, (b) 5, (c) 25, (d) 60 i (e) 78 °C wraz ze zbliżeniem dla zdjęć (a-c). (f) Obraz STM w rozdzielczości molekularnej z charakterystyczną dla alkanotiole strukturą $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ obserwowaną dla każdego z parametrów inkubacji. Rysunek z pracy [64].

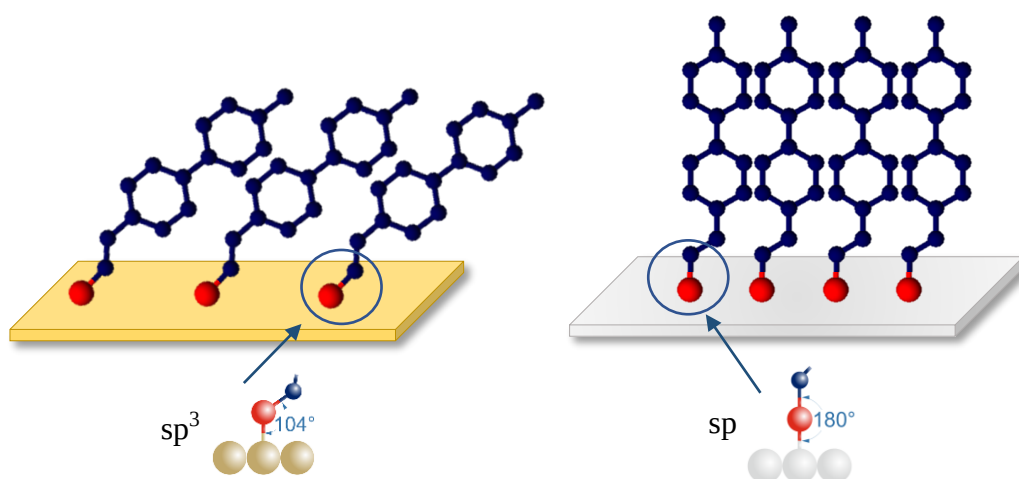
Oczywistym jest, że kolejnym podstawowym parametrem determinującym proces formowania SAM jest struktura chemiczna molekuł tworzących monowarstwę. Przez wiele lat trwały badania porównujące mechanizmy tworzenia monowarstw zbudowanych z cząsteczek o zróżnicowanej budowie od alifatycznych, przez alifatyczno-aromatyczne (hybrydowe) do czysto aromatycznych. Wpływ długości łańcucha alifatycznego na kinetykę tworzenia monowarstw alkanotioli na złocie badał m.in. Bain i inni.⁵⁸ W badaniach tych pokazano, że kinetyka formowania monowarstwy jest szybsza dla dłuższych łańcuchów alkilowych, co najprawdopodobniej wynika z faktu, że oddziaływania międzymolekularne (van der Waalsa), decydujące o procesie samoorganizacji układu, rosną wraz z długością łańcucha.⁵

Zainteresowanie tworzeniem aromatycznych lub hybrydowych, aromatyczno-alifatycznych, SAM wynika głównie z ich potencjalnego zastosowania w elektronice molekularnej/organicznej z uwagi na znacznie większe przewodnictwo w porównaniu z monowarstwami alifatycznymi oraz na naturalną kompatybilność struktury z półprzewodnikami organicznymi, które mogą być na nich osadzane. Ponadto monowarstwy zawierające elementy aromatyczne charakteryzują się większą sztywnością wynikającą z silniejszych oddziaływań międzycząsteczkowych. Ta sztywność struktur aromatycznych w porównaniu do łańcuchów alifatycznych jest niestety także przyczyną większej ilości defektów strukturalnych występujących w tych monowarstwach, które wynikają z niedopasowania sieci krystalicznej monowarstwy i podłoża metalicznego. Takie niedopasowanie strukturalne sieci pomiędzy monowarstwą organiczną, a metalicznym podłożem jest nieuniknione, ale w przypadku sztywnych aromatycznych molekuł organicznych (o bardzo ograniczonej liczbie stopni swobody) jedynym sposobem relaksacji pojawiającego się naprężenia w układzie jest przerwanie uporządkowanej struktury i formowanie gęstej sieci defektów strukturalnych w postaci granic struktur domenowych. Jak pokazano, jednym ze sposobów rozwiązania tego problemu, jest wykorzystanie molekuł hybrydowych, w których elastyczny łącznik alifatyczny separuje aromatyczną część molekuly od grupy wiążącej ją chemicznie do podłoża. Taki zabieg powoduje redukcję powstających naprężeń poprzez niewielką deformację w obrębie łańcucha alifatycznego na granicy metal–molekuła, ale bez istotnego zaburzenia struktury krystalicznej monowarstwy w postaci gęstej sieci granic domen translacyjnych lub rotacyjnych.⁶⁸

Kinetyka formowania monowarstwy oraz tworzenie uporządkowanej struktury SAM-ów jest również zależne od struktury krystalograficznej i elektronowej powierzchni, na

której osadzana jest monowarstwa. Przykładem w tym zakresie są monowarstwy tioli na podłożach Au(111) i Ag(111). Zastosowanie podłoża Ag(111) jest szczególnie interesujące w kontekście elektroniki molekularnej/organicznej w związku z najwyższym spośród metali przewodnictwem elektrycznym srebra, jak również jego znacznie szerszą dostępnością w porównaniu do złota. Powierzchnie Au(111) oraz Ag(111) mają praktycznie identyczną strukturę krystalograficzną, jeśli pominiemy skomplikowaną rekonstrukcję powierzchni Au(111).⁶⁹ Pomimo tego podobieństwa monowarstwy tioli osadzonych na tych podłożach znacznie się różnią, co wynika z odmiennych właściwości chemicznych obu metali. W przypadku monowarstwy alkanotiole na podłożu Au(111) przyjmuje ona strukturę adsorpcji ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° z dodatkową nadstrukturą c(4×2),⁷⁰ w której molekuły są odchylone od normalnej do powierzchni o około 30°. ⁷¹ Na powierzchni Ag(111) struktura tej monowarstwy odpowiada sieci ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$)R19,1° i charakteryzuje się znacznie mniejszym odchyleniem osi molekularnych od normalnej do powierzchni (~10°) oraz nieco większą gęstością upakowania (o około 13%).^{3,72} Jedną z przyczyn tych różnic jest różna hybrydyzacja siarki na tych powierzchniach, tj. *sp*³ na Au oraz *sp* na Ag, która prowadzi do różnych wartości optymalnego kąta wiązania metal–S–C (~104° dla Au i ~180° dla Ag), co schematycznie przedstawiono na Rysunku 3.^{31,73–75} Jak pokazały wcześniejsze badania, szczególnie interesujący jest wpływ zmiany podłoża z Au(111) na Ag(111) w przypadku hybrydowych monowarstw tioli zbudowanych z grupy bifenyłowej (BP) połączonej z wiążącą z podłożem grupą tiolową poprzez krótki łańcuch alifatyczny (CH₃–C₆H₄–C₆H₄–(CH₂)_n–SH, *n* = 1–6, BP_nSH).^{31,73,74} Badania te wykazały, że zauważalna jest wyraźna zależność między liczbą grup metylenowych, a ułożeniem molekuł z widocznym efektem parzystości, który na srebrze ma charakter odwrotny w stosunku do złota. Dla nieparzystych długości łańcucha metylenowego na złocie i parzystych na srebrze, pierścienie bifenyłowe przyjmują znacznie bardziej pionową orientację, co w konsekwencji skutkuje gęstszym pokryciem podłoża. Analogicznie dla parzystych długości łańcucha na złocie i nieparzystych na srebrze, pierścienie przyjmują znacznie bardziej skośną orientację powodując mniejsze upakowanie molekuł na powierzchni metalu. Zmiana geometrii wiązania może mieć znaczący wpływ na ostateczne właściwości otrzymanej monowarstwy SAM. Przede wszystkim w zależności od orientacji SAM-y wykazują odmienną stabilność na wymianę przez inne tiole,³⁴ stabilność elektrochemiczną,^{10,53,76} czy też stabilność wobec modyfikacji wywołanej elektronami.⁷⁷ Badania wykazały, że we wszystkich tych

efektach związanych z różnymi aspektami trwałości monowarstwy, nieparzyste tiole na Au(111) oraz parzyste na Ag(111) są bardziej stabilne. Aby wyjaśnić różnice w przedstawionym efekcie parzystości można przyjąć, że stabilność zależy od tego, w jaki sposób różne czynniki, takie jak interakcje międzycząsteczkowe, pokrycie i konfiguracja wiązania na granicy podłoże-S, wchodzi w bilans energetyczny nanostruktur SAM. Ostatni z wymienionych czynników, czyli konfiguracja połączeń na granicy podłoże-S, ma istotny wpływ na energetykę układu SAM. Stabilność układu zależy od tego, czy ten czynnik można zoptymalizować wraz z pozostałymi dwoma (kooperatywnie) lub ich kosztem (konkurencyjnie).⁷⁸ Zatem otrzymując efekt kooperatywny struktura molekularna dobrana jest tak, aby można było zoptymalizować wszystkie istotne czynniki determinujące jak najniższą energię układu. Ten scenariusz zazwyczaj skutkuje obecnością jednej struktury, która jest znacznie bardziej stabilna niż inne struktury z różnymi typami upakowania cząsteczkowego. Natomiast w przypadku efektu konkurencyjnego nie występuje jednoczesna optymalizacja różnych czynników, takich jak upakowanie cząsteczek i kąt wiązania podłoże-S-C. W konsekwencji powstają odmienne struktury z różnymi rodzajami upakowania cząsteczkowego (polimorfizm), które mają podobną energię. Struktury te będą różnić się pokryciem i układem molekularnym w monowarstwie.⁷⁸



Rysunek 3. Schemat przedstawiający ułożenie samoorganizującej się monowarstwy na powierzchni złota Au(111)-po lewej oraz srebra Ag(111)-po prawej, na przykładzie molekuł parzystych z zaznaczonymi kątami między podłożem, grupą wiążącą i pierwszym atomem łańcucha alifatycznego.

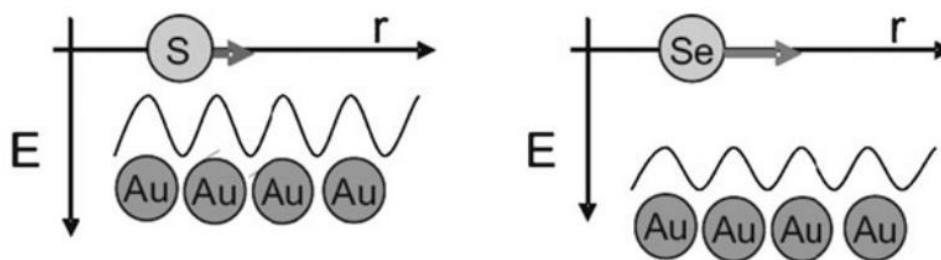
2.2. Samoorganizujące się monowarstwy z selenolową grupą czołową

Z uwagi na tą samą grupę układu okresowego selen jest naturalną alternatywą dla siarki. Badania spektroskopowe i mikroskopowe potwierdziły możliwość tworzenia monowarstw SAM przy użyciu tej grupy czołowej zarówno na podłożu Au jak i Ag.^{30,34,79–81} Zwrócenie uwagi na selen podyktowane było dwiema przesłankami. Pierwszą z nich było oczekiwane zwiększenie energii wiązania do złota, a w ten sposób zwiększenie stabilności monowarstw SAM. Drugą przesłanką były przewidywania teoretyczne wskazujące na znaczne zwiększanie przewodnictwa elektrycznego molekuł w skutek zmiany grupy czołowej z siarki na selen.^{82–84} Szczegółowe badania procesów wymiany analogicznych hybrydowych molekuł na bazie tioli i selenoli (BPnS oraz BPnSe dla $n = 2–6$)³⁴, jak również pomiary desorpcji za pomocą wiązki jonowej^{32,62} pokazały większą stabilność wiązania Au(Ag)–Se w porównaniu do Au(Ag)–S, potwierdzając w ten sposób większą stabilność chemiczną selenoli w stosunku do tioli na podstawowych podłożach metalicznych tj. złota i srebra. Te wnioski potwierdzono później w analogicznych eksperymentach także dla czysto aromatycznych monowarstw na bazie naftalenu zarówno na podłożu Au jak i Ag.^{79,81} Co ważne, eksperymenty z wykorzystaniem desorpcji jonowej pokazały, że zwiększona stabilność wiązania Au(Ag)–Se w stosunku do Au(Ag)–S odbywa się kosztem zmniejszenia stabilności kolejnego wiązania chemicznego w molekułach tj. wiązania Se–C, którego stabilność jest niższa od wiązania S–C. Jak pokazano w przypadku połączenia grupy wiążącej za pomocą łańcucha alifatycznego efekt ten ma charakter oscylacyjny i stabilność kolejnych wiązań zmienia się naprzemiennie z szybko gasnącą amplitudą oscylacji.^{62,85} Zjawisko to ma dwie bardzo istotne konsekwencje. Po pierwsze powoduje, że stabilność termiczna monowarstw na bazie selenoli jest mniejsza niż analogicznych układów na bazie tioli, w przeciwieństwie do omawianej powyżej stabilności chemicznej. Wynika to z faktu, że stabilność termiczna zależy od najsłabszego wiązania w układzie, a tym okazuje się być wiązanie Se–C, którego stabilność jest niższa od wiązania S–C.

Wbrew wspomnianym powyżej przewidywaniom teoretycznym, eksperymentalna analiza przewodnictwa elektrycznego aromatycznych monowarstw tioli i selenoli pokazała, że zmiana grupy wiążącej z siarki na selen nie wpływa w istotny sposób na przewodnictwo elektryczne zarówno dla monowarstw przygotowanych na podłożu Au jak i na Ag.^{79,81} Ten brak wpływu wynika najprawdopodobniej z tego, że jak wspomniano

powyżej zwiększenie energii wiązania Au(Ag)–Se w stosunku do Au(Ag)–S odbywa się kosztem zmniejszenia energii kolejnego wiązania molekularnego Se–C w stosunku do S–C. Ta zmiana energii wiązania w obrębie tych dwóch kolejnych wiązań chemicznych wzdłuż molekuly powoduje jedynie naprzemienną zmianę rozkładu gęstości elektronów walencyjnych wzdłuż szkieletu molekuly nie wpływając na proces tunelowania, który dla obu typów molekuł przechodzi przez oba wiązania chemiczne.

Tak jak zaznaczono w poprzednim rozdziale kluczowym problemem czysto aromatycznych monowarstw SAM jest wysoka koncentracja defektów strukturalnych wynikających z niedopasowania struktury krystalicznej preferowanej przez molekuly tworzące monowarstwę oraz struktury podłoża metalicznego. Jedną ze strategii rozwiązania tego problemu, jaką omówiono w poprzednim paragrafie, jest wykorzystanie hybrydowych molekuł alifatyczno-aromatycznych, w których elastyczny łańcuch oddziela sztywną aromatyczną część molekuly od grupy wiążącej stanowiąc bufor umożliwiający relaksację powstających naprężeń poprzez deformacje łańcucha alifatycznego, a nie poprzez przerwanie struktury periodycznej w postaci granic domenowych, które są podstawowym źródłem defektów tych monowarstwach. Warto jednak zauważyć, że dołożenie separującego łańcucha alifatycznego wpływa na zmniejszenie przewodnictwa elektrycznego monowarstwy, co może być niepożądanym efektem w przypadku niektórych z zastosowań w zakresie elektroniki molekularnej/organicznej. Dlatego inną strategią rozwiązania tego problemu może być zmiana grupy wiążącej molekuly z podłożem na taką, która pozwala na większą mobilność molekuł na powierzchni. Badania mikroskopowe na podłożu Au(111) ujawniły, znacznie lepsze uporządkowanie aromatycznych molekuł selenoli^{33,35,36} w stosunku do analogicznych thiolu.^{31,54,86} Efekt ten wynika najprawdopodobniej ze zmniejszenia bariery energetycznej pomiędzy różnymi miejscami adsorpcji molekuł na powierzchni podłoża, czyli zmniejszenia pofałdowania hiperpowierzchni energii oddziaływania molekula–podłoże w przypadku oddziaływania Au–Se w stosunku do Au–S, co prowadzi do większej mobilności molekuł selenoli na powierzchni Au(111) i to pomimo ich większej energii wiązania do tej powierzchni, tak jak to pokazano schematycznie na Rysunku 4. Jak się okazało taki efekt na powierzchni Au(111) można osiągnąć poprzez zmianę tiolowej grupy wiążącej na selenolową.³⁴



Rysunek 4. Schemat przedstawiający różnice w wiązaniach S(Se)–Au(111). **(po lewej)** S–Au(111) charakteryzuje się niższą energią wiązania, ale większym pofałdowaniem hiperpowierzchni energii wiązania oraz w konsekwencji niższą (oznaczenie strzałką) ruchliwością powierzchniową atomów siarki. **(po prawej)** Se–Au(111) charakteryzuje się wyższą energią wiązania, ale mniejszym pofałdowaniem hiperpowierzchni energii wiązania oraz większą (oznaczone strzałką) ruchliwością powierzchniową atomów selenu. Rysunek z pracy [34].

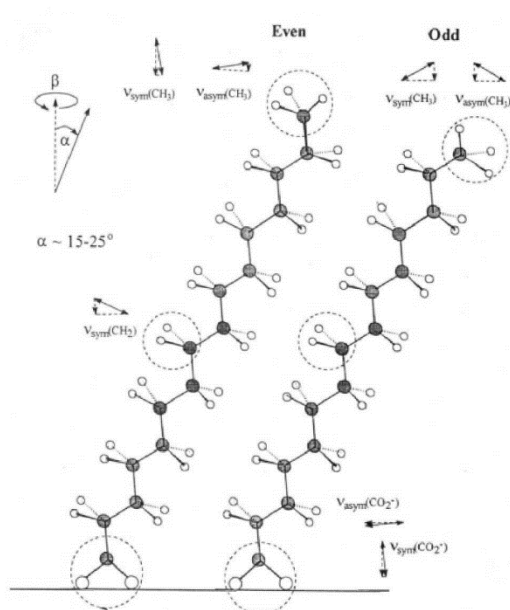
Wyniki tych badań bardzo dobrze obrazują jak ważne jest szukanie nowych rozwiązań w zakresie budowy SAM-ów oraz jak niewielka zmiana w postaci modyfikacji grupy czołowej może wpłynąć na koncentrację defektów i stabilność otrzymywanej monowarstwy. Należy podkreślić, że uzyskanie informacji na temat wpływu grupy wiążącej na strukturę, stabilność i własności monowarstw SAM wymaga porównywania analogicznych układów i to nie tylko pod względem chemicznej struktury molekuł je tworzących, ale przede wszystkim pod względem ich gęstości upakowania i orientacji na powierzchni. Tylko pod tym warunkiem obserwowane różnice w stabilności układu i koncentracji defektów można jednoznacznie powiązać z grupą wiążącą zakładając, że wkład energetyczny pochodzących od oddziaływań międzymolekularnych jest identyczny w porównywanych monowarstwach.

2.3. Samoorganizujące się monowarstwy z karboksylową grupą czołową

W roku 1986 monowarstwy SAM osadzone na powierzchni srebra z wykorzystaniem karboksylowej (COOH) grupy wiążącej były jednym z pierwszych analizowanych układów SAM.³⁸ Późniejsze badania spektroskopowe (IRRAS) przeprowadzone dla szeregu homologicznego monowarstw $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COO}/\text{Ag}$ ($n = 2-18$) będących odpowiednikami alkanotiole potwierdziły symetryczne wiązanie się obu atomów tlenu grupy karboksylowej do powierzchni srebra z łańcuchami alifatycznymi w konformacji trans i orientacji zbliżonej do normalnej do powierzchni.^{87,88} Badania te ujawniły także bardzo podobne wartości kąta zwilżania wody ($\sim 115^\circ$) do tych, jakie otrzymano wcześniej dla alkanotiole na tej samej powierzchni, co dodatkowo potwierdziło formowanie gęsto upakowanych struktur eksponujących końcowe, hydrofobowe, grupy

metylowe. Efekt parzystości obserwowany zarówno w pomiarach IRRAS sygnału związanego z końcową grupą metylową jak i w kącie zwilżania potwierdził dobrze zdefiniowaną strukturę typu trans łańcuchów alkilowych oraz stały kąt pochylenia łańcuchów w obrębie całego analizowanego szeregu homologicznego.⁸⁷ Tylko taka geometria ustawienia alifatycznych molekuł kwasu karboksylowego na powierzchni może skutkować obserwowaną eksperymentalnie naprzemienną zmianą orientacji końcowej grupy metylowej w zależności od parzystej lub nieparzystej liczby grup CH₂ w łańcuchu alkilowym, tak jak to pokazano schematycznie na Rysunku 5 zaczerpniętym z tej analizy.⁸⁷

Analogiczne pomiary spektroskopowe, jakie przeprowadzono dla tego samego szeregu alifatycznych kwasów karboksylowych na podłożach Cu oraz Al, pokazały możliwość formowania gęsto upakowanych monowarstw jedynie dla odpowiednio długich łańcuchów alkilowych ($n > 12$).⁸⁷ Jak wskazuje autor pracy problem ten wynika najprawdopodobniej ze zmiany geometrii wiązania molekuł do powierzchni. W przypadku Cu i Al analiza IRRAS pokazała, że wiązanie grupy karboksylowej do tych podłoży jest asymetryczne i tylko jeden z atomów tlenu jest związany z powierzchnią.⁸⁷ Taka zmiana geometrii wiązania zaburza konformację łańcucha alifatycznego prowadząc w przypadku krótszych molekuł do obserwowanego zmniejszenia gęstości upakowania i dużej ilości defektów konformacyjnych (zaburzenie konformacji typu-trans łańcucha alifatycznego). W przypadku dłuższych molekuł zwiększenie oddziaływań międzymolekularnych prowadzi do uporządkowania części łańcucha znajdującej się dalej od asymetrycznie związanej z podłożem grupy wiążącej. W efekcie, dla monowarstw zbudowanych z dłuższych łańcuchów ($n > 12$) również na podłożach Cu i Al możliwe jest utworzenie struktur o zbliżonej gęstości upakowania jak na podłożu Ag.



Rysunek 5. Schemat struktury alifatycznego kwasu karboksylowego o parzystej (**po lewej**) i nieparzystej (**po prawej**) długości łańcucha na powierzchni srebra z widoczną zmianą orientacji grupy funkcyjnej. Rysunek z pracy [87].

Pomimo obiecujących wstępnych wyników^{38,87–89} badania monowarstw SAM na bazie karboksyli nie rozwijały się zasadniczo przez kolejne 25 lat ustępując pola szeroko analizowanym i wykorzystywanym aplikacyjnie monowarstwom SAM na bazie tioli lub w znacznie mniejszym stopniu selenoli.^{1–3,5} Ponowne zainteresowanie tą grupą związków skupiło się na tych, które zawierają w swojej budowie pierścienie aromatyczne.^{47–49,81,90}

W odróżnieniu od wcześniejszych prac, wykorzystujących jedynie badania spektroskopowe, analiza tych monowarstw została w dużym stopniu oparta na badaniach mikroskopowych i obrała dwa kierunki. Jednym z nich jest analiza wpływu długości części aromatycznej molekuly⁹¹ lub liczby wiążących się do powierzchni grup karboksylowych^{92,93} na strukturę mikroskopową i uporządkowanie powstających monowarstw. Drugim kierunkiem rozwijanym w naszym zespole i stanowiącym motywację do przeprowadzenia badań w ramach niniejszej pracy doktorskiej jest określenie wpływu zmiany grupy czołowej z tiolowej na karboksylową na strukturę oraz własności monowarstw SAM.^{47,48,81} Ta część badań zostanie szerzej omówiona w kolejnych rozdziałach tej pracy w kontekście oddziaływania monowarstw SAM z niskoenergetyczną wiązką elektronową.

2.4. Zastosowania SAM

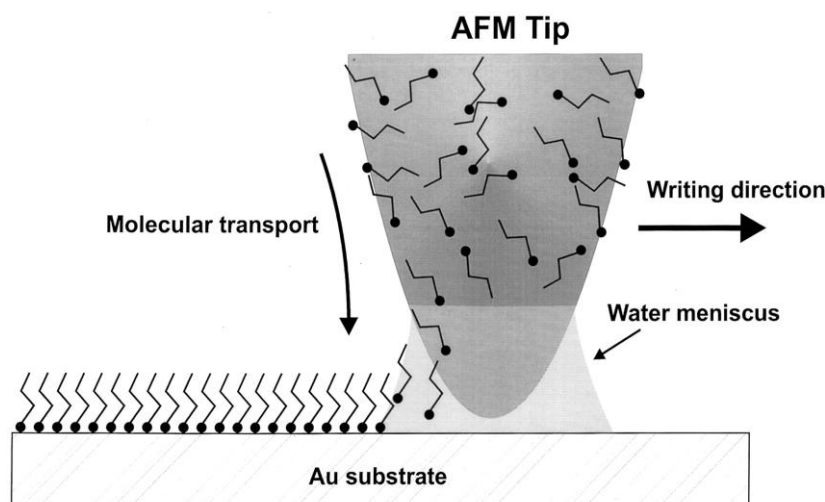
Dziedzina nauki, jaką jest nanotechnologia ma ogromny potencjał by udoskonalić lub nawet zastąpić konwencjonalne technologie i to zarówno w zakresie wykorzystywanych przez nie materiałów jak i ich ogólnej koncepcji. Nowatorskość nanotechnologii wynika z zupełnie odmiennych właściwości optycznych, elektronicznych, chemicznych czy mechanicznych materiałów w skali nanometrycznej w porównaniu z tymi samymi materiałami w skali makroskopowej. Aby nanomateriały i związana z nimi nanotechnologia mogła mieć powszechny wpływ na rozwój nowych technologii konieczne jest opracowanie metod formowania tych materiałów na dużą skalę. Taka możliwość daje nam oczywiście współczesna elektronika posługując się głównie podejściem „top down”, ale koszty produkcji nanostruktur w tej technologii są bardzo wysokie i wymagają ogromnych inwestycji. Dlatego bardzo istotnym podejściem jest włączenie w jak największą część procesów technologicznych zjawiska samoorganizacji, które umożliwia samoczynną realizację podejścia „bottom up” i to w skali masowej. Taką możliwość dają właśnie samoorganizujące się monowarstwy SAM. SAM-y odgrywają obecnie kluczową rolę w wielu aspektach tworzenia powierzchni oraz cienkich warstw, co znajduje wiele zastosowań w obszarach biotechnologii, elektroniki molekularnej, czy litografii. Na wszechstronność zastosowania tego typu układów mają decydujący wpływ ich parametry. Przede wszystkim charakteryzują się one małą grubością (do kilku nanometrów), dobrym uporządkowaniem oraz stosunkowo dobrą stabilnością. Ponadto, co ważne technologicznie, monowarstwy SAM mogą być formowane w bardzo

powtarzalny sposób bez wykorzystania drogich układów próżniowych obniżając zarówno czas jak i koszty produkcji. Kolejna cecha, istotna z punktu widzenia aplikacji to modularny charakter budowy umożliwiający projektowanie układów molekularnych o zróżnicowanych własnościach fizycznych (np. przewodnictwo), chemicznych (reaktywność) czy biologicznych (biokompatybilność). W kolejnych podrozdziałach po krótko omówiono dwa kierunki zastosowań SAM, czyli litografię oraz elektronikę molekularną/organiczną, które są najbliższej powiązane z tematyką tej pracy.

2.4.1. Litografia

Jednym z najszerzej rozwiniętych obszarów wykorzystania SAM-ów jest nanolitografia, która obejmuje szereg technik inżynierskich takich jak fotolitografia, litografia elektronowa/jonowa, litografia miękka, czy litografia skanującego próbника.^{94,95} Generalnie, jak zaproponowano jeszcze w latach 90 ubiegłego wieku, można wyróżnić dwie antagonistyczne ścieżki tworzenia nanomateriałów: *top down* oraz *bottom up*. Celem podejścia pierwszego jest uzyskanie zadanych nanostruktur na drodze modyfikacji istniejących większych mikro- lub nanostruktur. Technikami wykorzystywanymi w tym podejściu są na przykład klasyczna fotolitografia, litografia elektronowa/jonowa, trawienie chemiczne lub fizyczne prowadzące do formowania lub modyfikacji już istniejących nanostruktur. Całkowicie odwrotnym podejściem jest strategia *bottom up*. W tym przypadku dużą rolę odgrywają właściwości chemiczne pojedynczych molekuł i atomów, które sprawiają, że są one w stanie samoistnie się organizować lub są podatne na łączenie się przy pomocy określonego bodźca, tak, aby w rezultacie osiągnąć ułożenie w odpowiedniej konformacji tworząc 0, 1 lub 2 wymiarową nanostrukturę. Przykładami takich procesów w zakresie litografii, w których wykorzystywane jest podejście *bottom up* są techniki tzw. miękkiej litografii oraz technika określana, jako *dip pen nanolithography* (DPN).⁹⁶ W tej ostatniej metodzie proces *bottom up* opiera się na wykorzystaniu mikroskopu sił atomowych (AFM) nie jako urządzenia umożliwiającego obrazowanie powierzchni materiału lecz jako nanomanipulatora pozwalającego na lokalną depozycję monowarstw organicznych SAM. W tym celu sonda mikroskopu jest najpierw zanurzana w roztworze odpowiednich molekuł, a następnie przesuwana tuż nad powierzchnią pozostawiając molekuly na podłożu, do którego przyłączają się one w wyniku chemisorpcji tworząc lokalnie monowarstwę SAM. Technika DPN umożliwia tworzenie wzorów molekularnych o wcześniej zadanym i

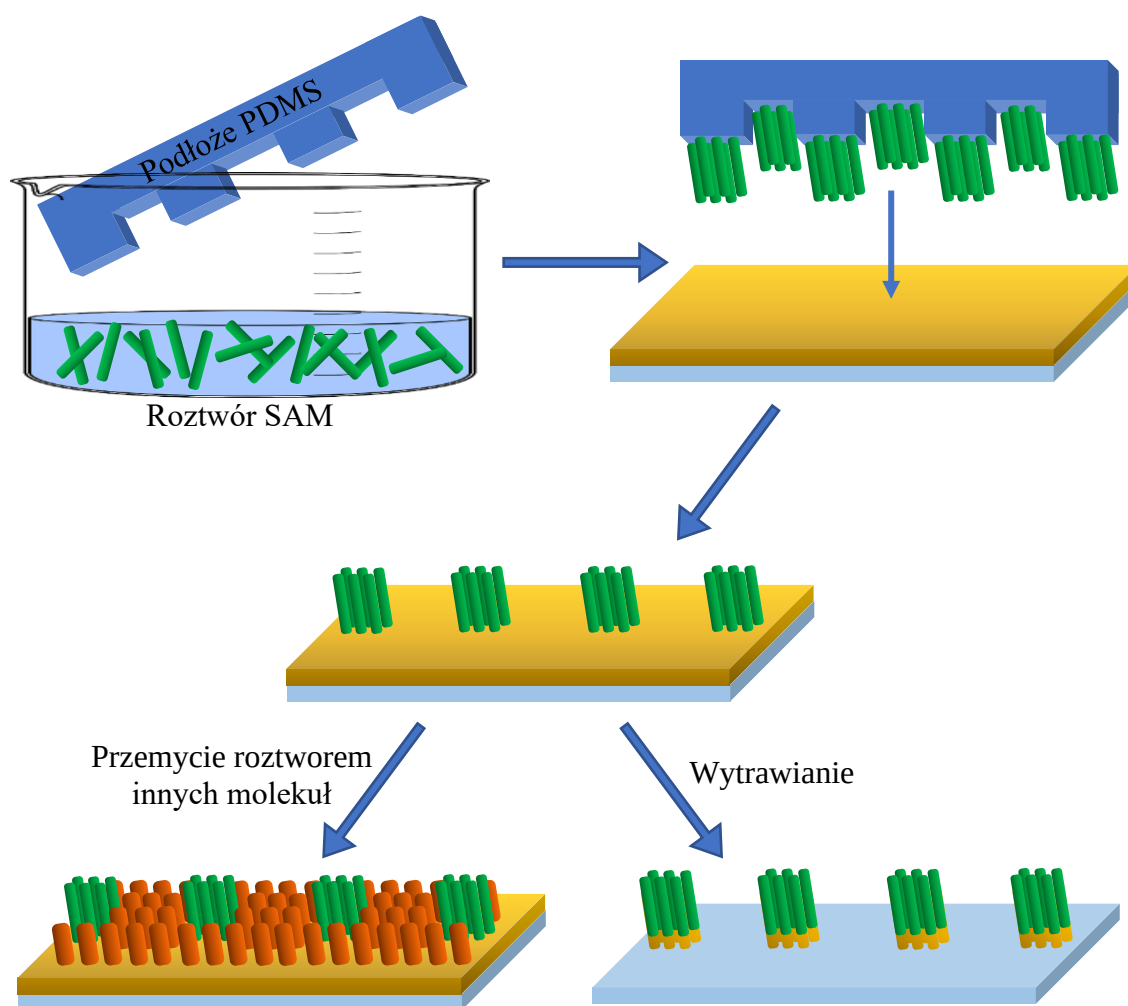
praktycznie dowolnym kształcie z rozdzielczością poniżej 100 nm, co schematycznie przedstawiono na Rysunku 7. O szerokości otrzymywanych linii decydują prędkość przemieszczania sondy mikroskopu, typ wykorzystywanych molekuł, rozpuszczalnik oraz względna wilgotność. Z uwagi na sekwencyjny sposób powstawania wzoru, tj. linia po linii, metoda ta jest stosunkowo powolna w porównaniu do technik litograficznych bazujących na projekcji całego obrazu. Do pewnego stopnia problem ten został rozwiązany stosując matrycę 55 000 ostrzy pozwalającą na powielenie danego lokalnego wzoru podczas jednego cyklu litograficznego na makroskopowym obszarze w postaci matrycy.⁹⁷



Rysunek 7. Schematyczne przedstawienie działania techniki DPN. Rysunek z pracy [96].

Takie rozwiązanie jest jednak bardzo skomplikowane, ograniczone do tworzenia matrycy z powtarzającym się wzorem i stosunkowo kosztowne. Znacznie prostszym, szybszym i nieporównywalnie tańszym rozwiązaniem pozwalającym tworzyć nanometrowe wzory molekularne na makroskopowych obszarach w jednym kroku, a nie linia po linii, jest zastosowanie innej metody nanolitograficznej opartej na monowarstwach SAM, która należy do wspomnianych technik miękkiej litografii i jest określana, jako druk mikrokontaktowy (ang. *micro contact printing*, μ CP).^{25,95,98} Metoda ta polega na wykorzystaniu elastomerowego stempla (najczęściej poli(dimetylosiloksan), PDMS) z naniesionym kształtem zadanego wzoru, który jest najpierw zanurzany w roztworze molekuł, a następnie dociskany do podłoża, na które zostaje przeniesiony w postaci lokalnie uformowanej monowarstwy SAM. Przy pomocy tej metody można tworzyć wzory o dowolnym kształcie używając monowarstw SAM zakończonych różnymi grupami funkcyjnymi. Po raz pierwszy technika μ CP została zademonstrowana dla alkanotiooli na złocie, podobnie jak w przypadku metody *dip pen*.⁹⁹ Badania wykazały, że

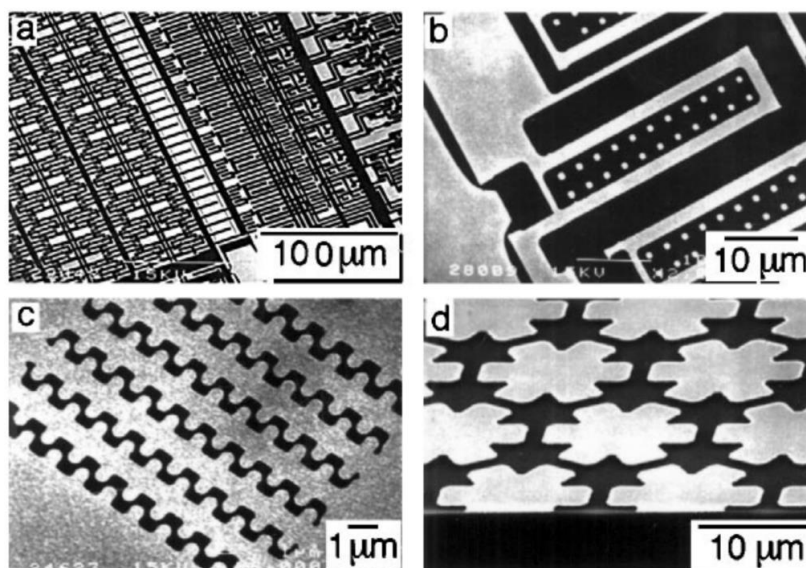
dla roztworu dodekanetiolu w etanolu o stężeniu równym lub większym niż ~ 10 mM, czas kontaktu na poziomie kilku sekund jest wystarczający do utworzenia monowarstwy SAM o takim samym stopniu uporządkowania jak w wyniku tradycyjnej wielogodzinnej adsorpcji próbki w roztworze.^{15,19} Rozdzielczość otrzymywanych wzorów molekularnych zależy w dużym stopniu od jakości stempla PDMS oraz chropowatości powierzchni i może osiągać wartości na poziomie nawet kilkuset nanometrów. Niewątpliwie prostota oraz łatwość tworzenia struktur przy pomocy druku mikrokontaktowego są dużą zaletą tego procesu litograficznego. Jeden przygotowany stempel może zostać użyty wielokrotnie, tworząc wiele identycznych układów.



Rysunek 8. Schemat podstawowego mechanizmu druku mikrokontaktowego z podziałem na dwie możliwe ścieżki zakończenia procesu: inkubacją w roztworze innych molekuł (**po lewej**) lub wytrawianiem (**po prawej**).

Naniesienie wzorów monowarstw SAM poprzez druk kontaktowy nie kończy możliwości tej techniki. W kolejnych krokach możliwe jest (i) uzupełnienie obszarów niepokrytych w procesie stemplowania inną monowarstwą SAM poprzez inkubację, oraz (ii) zastosowanie trawienia chemicznego do przeniesienia utworzonego wzoru do

warstwy metalicznej traktując monowarstwę SAM, jako warstwę rezystywną (Rysunek 8). Na Rysunku 9 przedstawiono przykładowo otrzymane obrazy powstałe w wyniku wytworzenia maski z heksadekanetiolu na srebrze poprzez zastosowanie druku mikrokontaktowego. Wzory na Rysunku 9a,b powstały za pomocą stempli w formie walca,¹⁷ natomiast na Rysunku 9c,d za pomocą klasycznych płaskich stempli.¹⁰⁰ Jasne obszary przedstawiają srebro zabezpieczone SAM-ami, natomiast ciemne są obszarami krzemu lub tlenku krzemu, na których srebro uległo wytrawieniu w wyniku braku zabezpieczenia monowarstwą SAM. Przedstawione zdjęcia charakteryzują się wysokim poziomem złożoności modelowanych wzorów, które są otrzymywane z submikronową rozdzielczością. Druk mikrokontaktowy jest zatem techniką łączącą ze sobą podejście *bottom up* (nanoszenie monowarstw molekularnych) oraz *top down* (trawienie chemiczne podłoża metalicznego).

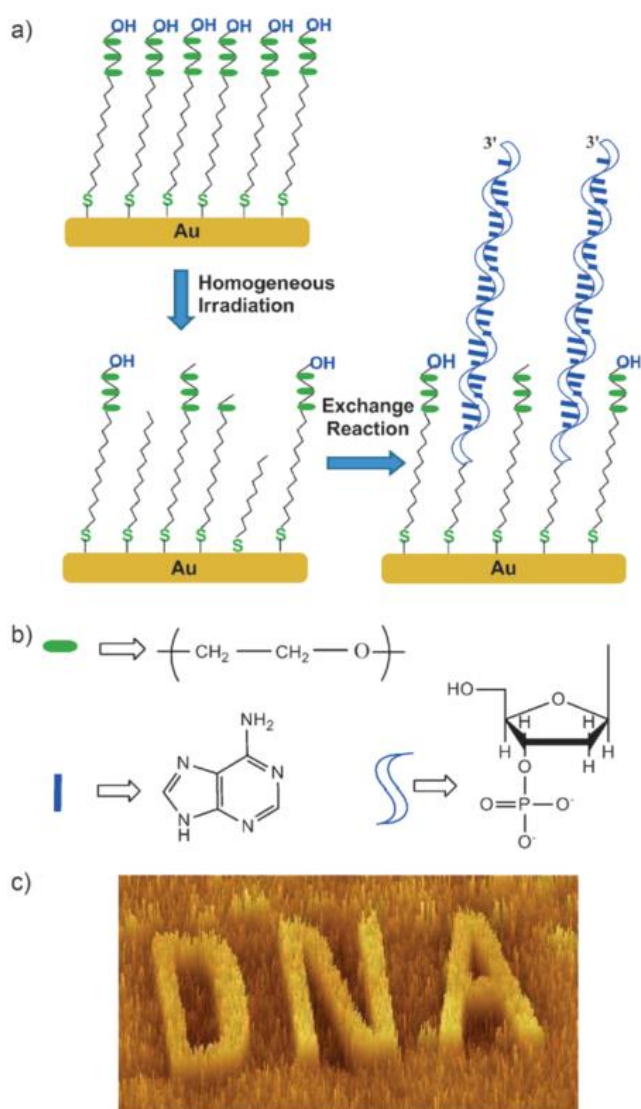


Rysunek 9. Zdjęcia ze Skaningowego mikroskopu elektronowego wzorów SAM na srebrze wyprodukowanych w procesie druku mikrokontaktowego, a następnie trawienia odpowiednio dobranym rozpuszczalnikiem. Rysunki (a,b) z pracy [17] wyprodukowano poprzez zastosowanie stempli w formie walca, (c,d) z pracy [100] utworzono stosując stemple płaskie. Jasne obszary przedstawiają powierzchnię metalu zabezpieczoną za pomocą SAM, natomiast ciemne to obszary wytrawione i eksponujące powierzchnię Si/SiO₂.

Tworzenie takich złożonych układów jest szczególnie istotne w produkcji czujników, systemów mikroanalitycznych, czy układów mikroelektronicznych. Wyniki jakie można uzyskać stosując monowarstwy SAM w charakterze warstw rezystywnych w kluczowy sposób zależą od stabilności chemicznej oraz koncentracji defektów monowarstwy, a te parametry są pochodną typu wykorzystanych molekuł oraz warunków preparatyki monowarstwy.^{44,101}

Innym i bardziej tradycyjnym sposobem na wykorzystanie SAM-ów w roli warstw rezystywnych w procesach litograficznych jest ich modyfikacja przy pomocy wiązki fotonów (X, UV, EUV)^{44,102,103} lub elektronów^{41,44}. Dzięki bardzo niewielkiej grubości SAM-y umożliwiają uniknięcie problemów, na które napotykają znacznie grubsze polimerowe warstwy rezystywne, takich jak przezroczystość optyczna, głębokość ostrości, czy cieniowanie, które wpływają na wydajność warstw rezystywnych w tradycyjnej litografii. Te zalety monowarstw SAM pozwalają z jednej strony osiągać rekordowo wysoką rozdzielczość (na poziomie nanometrów) przenoszonych wzorów przy jednoczesnym użyciu znacznie mniejszej ilości promieniowania jonizującego w stosunku do znacznie grubszych klasycznie używanych warstw polimerowych.^{41,44} Szczegółowy opis wpływu wiązki elektronowej promieniowania na monowarstwę został opisany w kolejnych rozdziałach. Generalnie podstawowymi procesami, jakie zachodzą w monowarstwie tioli SAM pod wpływem naświetlania wiązką elektronową lub wiązką promieniowania X/EUV są zerwanie wiązań C–H, C–C oraz w przypadku tioli wiązania C–S, co prowadzi do trzech istotnych z punktu widzenia zastosowań litograficznych procesów. Pierwszym z nich jest sieciowanie molekuł monowarstwy w skutek przerywania wiązania C–H i formowania nowych wiązań C=C. Drugim procesem jest desorpcja molekuł monowarstwy lub ich fragmentów w skutek przerywania wiązań C–C oraz C–S. Trzecim procesem może być modyfikacja grupy funkcyjnej monowarstwy. W przypadku alkanotioli dominującym procesem jest częściowa desorpcja monowarstwy, co powoduje, że obszar naświetlony staje się pozytywnym materiałem rezystywnym, to znaczy jego stabilność chemiczna jest obniżona na skutek naświetlania. W przypadku zastosowania molekuł aromatycznych proces desorpcji, w przypadku tioli, jest niewielki. Wydajny jest natomiast proces sieciowania, który stabilizuje monowarstwę. W ten sposób powstaje negatywna warstwa rezystywna, czyli obszar naświetlany w tym przypadku ma zwiększoną stabilność chemiczną oraz termiczną. Jak pokazano w przypadku tioli na podłożu Au zastosowanie trawienia chemicznego (przy użyciu KCN/KOH) pozwala w obu przypadkach na przeniesienie wzoru (jako pozytywu dla alkanotioli lub negatywu dla bifenylotioli) w podłoże i stworzenie nanostruktur złota z rozdzielczością na poziomie 10 nm.⁴⁴ Oba typy monowarstw tj. alifatyczne¹⁰⁴ i aromatyczne¹⁰² mogą zostać również wykorzystane do modyfikacji grupy funkcyjnej, na której może być oparty dany proces litograficzny, w którym zamiast trawienia następuje na przykład selektywne wiązanie adsorbentu do obszarów naświetlanych. Przykładem może być zastosowanie bifenylotioli z grupą funkcyjną NO₂, która w skutek naświetlania wiązkę niskoenergetycznych

elektronów lub fotonów z zakresu EUV redukuje się (uwolniony zostaje wodór) do grupy aminowej NH_2 .¹⁰² Proces ten otwiera drogę do funkcjonalizacji powierzchni i wykorzystania zmodyfikowanej monowarstwy do przyłączania innych cząsteczek we wcześniej określonych lokalizacjach.^{105,106} Innym przykładem takiej chemicznej litografii indukowanej wiązką elektronową jest modyfikacja alkanotiole z dołączonym łańcuchem oligoetylenowego glikolu, który pod wpływem naświetlania jest uszkodzany w wyniku czego możliwa jest jego wymiana przez alkanotiol z dołączonym fragmentem pojedynczej nici DNA, co pozwala na tworzenia struktur DNA na powierzchni o zadanym kształcie (Rysunek 10).¹⁰⁴



Rysunek 10. (a) Uporządkowana monowarstwa tiolu z grupą funkcyjną zostaje poddana kontrolowanemu działaniu wiązki elektronów. Powstałe uszkodzenia umożliwiają reakcje wymiany z podstawnikami nici DNA. (b) Związki chemiczne użyte w doświadczeniu. (c) Obraz AFM przykładowo uzyskanej próbki (wymiary zdjęcia $18 \times 30 \mu\text{m}^2$. Rysunek z pracy [104].

Biorąc pod uwagę ogromne zainteresowanie nanotechnologią konieczne było zastosowanie innowacyjnych rozwiązań i opracowanie specyficznych metod wytwarzania nanostruktur na drodze litografii. Samoorganizujące się monowarstwy SAM wyszły naprzeciw tym oczekiwaniom umożliwiając nie tylko szersze zastosowanie już istniejących metod litograficznych, ale pozwalając także na stworzenie i rozwinięcie zupełnie nowych. Przedstawione powyżej spektrum zastosowania SAM-ów w litografii w oparciu o jedynie kilka wybranych przykładów podkreśla ogromne znaczenie, jakie monowarstwy organiczne SAM odegrały i wciąż odgrywają w rozwoju tej technologii. W podsumowaniu można zauważyć, że główną metodą, jaka jest wykorzystana do litografii z użyciem SAM pozwalającą na osiągnięcie rozdzielczości sięgającej pojedynczych nanometrów przy jednoczesnej możliwości równoległego tworzenia dowolnych wzorów w jednej ekspozycji w skali makroskopowej, jest litografia elektronowa. Jest oczywiste, że lepsze poznanie mechanizmów oddziaływania wiązki elektronicznej z monowarstwami SAM, a w szczególności wpływu struktury monowarstwy na przebieg tego procesu leży u podstaw rozwijania litografii elektronicznej i było jedną z motywacji podjęcia badań opisanych w kolejnych rozdziałach tej pracy doktorskiej.

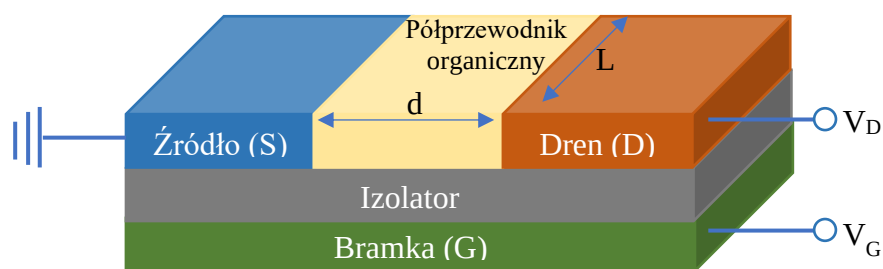
2.4.2. Elektronika organiczna

Warto zauważyć, że do zasilania najszybszych superkomputerów potrzebna jest moc na poziomie 20 MW ¹⁰⁷ podczas, gdy moc potrzebną do pracy mózgu człowieka, mającego nieporównywalnie bardziej skomplikowaną strukturę, szacuje się na zaledwie 20 W. ^{108,109} To porównanie ma jedynie na celu uzmysłowienie sobie, że w toku trwającej miliony lat ewolucji natura wybrała materiały organiczne do opracowania niesłychanie wydajnych układów logicznych, a energooszczędność była jednym z najbardziej podstawowych kryteriów tego procesu. Obecnie staje się jasnym, i to literalnie za sprawą układów organicznych wyświetlaczy, że materiały organiczne mogą być wykorzystane do tworzenia niesłychanie wydajnych energetycznie źródeł światła. Z kolei obecne tranzystory organiczne, choć posiadające wciąż znacznie mniejsze możliwości obliczeniowe od tych tradycyjnych opartych na krzemie, pozwalają na konstruowanie unikalnych czujników chemicznych i biologicznych. W większość układów elektroniki organicznej można wykorzystywać monowarstwy organiczne czego przykładami są ich zastosowania zarówno w organicznym tranzystorze polowym (ang. *organic field-effect*

transistor, OFET),^{23,110–114} organicznej diodzie świecącej (ang. *organic light-emitting diode*, OLED)^{22,115} jak i w organicznym układzie fotowoltaicznym (ang. *organic photovoltaics*, OPV).^{20,116,117} W urządzeniach tych typową rolą monowarstw SAM jest ułatwienie transportu ładunku pomiędzy metalową elektrodą a połączonym z nią półprzewodnikiem organicznym poprzez zmniejszenie odpowiedniej bariery energetycznej.^{21,23,110,116,118} Monowarstwy SAM mogą być również aktywnymi elementami elektroniki molekularnej (która w chwili obecnej jest nieco bardziej futurystycznym kierunkiem rozwoju) pełniąc rolę diody,^{119,120} tranzystora,^{121,122} przełącznika,^{123,124} elementu pamięci,^{125,126} elementu plazmonicznego,¹²⁷ czy termoelektrycznego.¹²⁸ We wszystkich tych przykładach zastosowanie SAM wymaga dobrania odpowiedniego typu molekuł oraz optymalizacji struktury monowarstwy poprzez zmniejszenie gęstości defektów strukturalnych. Należy także podkreślić, że w większości układów elektroniki organicznej i molekularnej pożądane jest wykorzystanie dobrze przewodzących monowarstw SAM najczęściej na bazie związków aromatycznych posiadających zdelokalizowane wiązania π , które są dodatkowo kompatybilne chemicznie z większością organicznych półprzewodników.¹²⁹

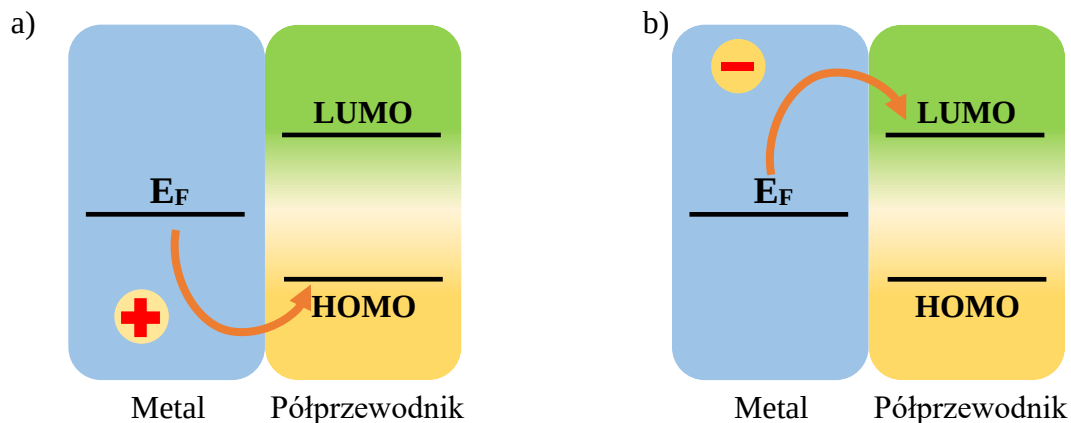
Pierwsze doniesienia dotyczące powstania organicznego tranzystora polowego sięgają 1986r, gdzie badacze Mitsubishi Electric wykorzystali cząsteczki politiofenu, jako aktywną warstwę półprzewodnikową w FET.^{130,131} W kolejnych latach wykorzystywano zarówno związki polimerowe jak i kryształy molekularne oraz monowarstwy SAM.²⁵ Pierwsza praca wykorzystująca monowarstwy SAM w elektronice molekularnej dotyczyła poprawienia działania diody Schottky’ego zbudowanej ze srebra i polimeru z grupy fenyli poprzez wykorzystanie monowarstw SAM w roli warstwy dipolowej na interfejsie polimer-metal mającej wpływ na wysokość bariery energetycznej na wstrzykiwanie ładunków.¹³² Autorzy analizowali wpływ monowarstw SAM na bazie trzech różnych związków alifatycznych ($C_{10}H_{21}SH$, $NH_2C_{10}H_{20}SH$ oraz $C_8F_{17}C_2H_4SH$), które w sposób kowalencyjny wiążą się ze srebrną elektrodą wykorzystywaną w tym układzie tworząc wiązanie S–Ag. Zdecydowano się dokładnie na te molekuły, ponieważ wcześniejsze badania wykazały, że mają one zdolność do formowania stabilnych i dobrze uporządkowanych monowarstw oraz tworzą warstwę dipolową o przeciwnym kierunku momentu dipolowego, co pozwala wpłynąć na wysokość bariery, a tym samym na transport ładunku w tym złączu.^{57,133,134} Ten sam problem kontroli wysokości bariery energetycznej na złączu metal-półprzewodnik organiczny jest obecny w tranzystorze OFET (schematycznie przedstawionym na Rysunku 11) na złączach elektrod źródła (S)

oraz drenu (D) z półprzewodnikiem organicznym będącym aktywnym elementem tego układu.¹³⁵



Rysunek 11. Schemat budowy organicznego tranzystora polowego. V_D - napięcie przyłożone do elektrody drenu, V_G - napięcie przyłożone do elektrody bramki, $V_S = 0$.

W klasycznie występujących złączach metal-półprzewodnik dochodzi do niedopasowania energetycznego pomiędzy poziomem Fermiego elektrody metalicznej (E_F), a poziomami HOMO oraz LUMO półprzewodnika organicznego (Rysunek 12). To niedopasowanie jest źródłem powstania bariery energetycznej, która redukuje transport dziur (Rysunek 12a) lub elektronów (Rysunek 12b) pomiędzy poziomem Fermiego, a odpowiednio, poziomami HOMO i LUMO.



Rysunek 12. Schemat transportu (a) dziury (b) elektronu w złączu metal-półprzewodnik.

Tak jak pokazano schematycznie na Rysunku 13 wytworzenie monowarstwy SAM prowadzi do powstania na powierzchni metalu warstwy dipolowej, której źródłem jest zarówno wkład od molekuł tworzących monowarstwę jak i od wiązania chemicznego, jakie powstaje pomiędzy molekułami i metalową elektrodą. Skok potencjału wywołany powstaniem takiej warstwy dipolowej skutkuje odpowiednią zmianą pracy wyjścia elektronu ($\Delta\Phi$), którą można zapisać w następujący sposób¹³⁶:

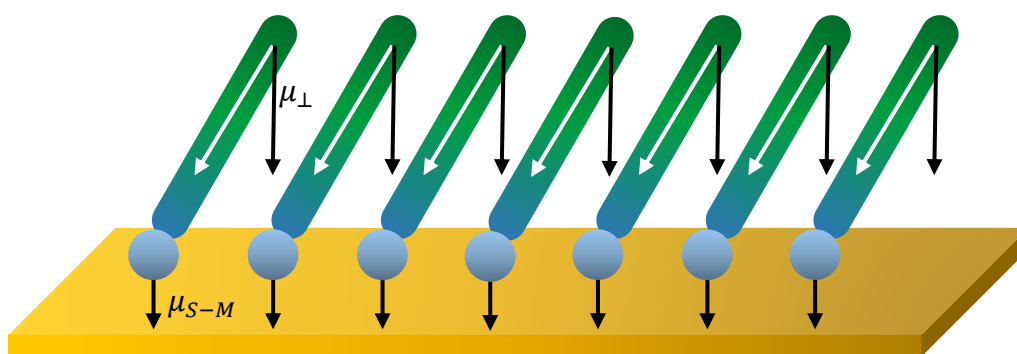
$$\Delta\Phi = eN \left[\frac{\mu_{\perp SAM}}{\varepsilon_{SAM}} + \frac{\mu_{S-M}}{\varepsilon_{S-M}} \right] \quad (1)$$

gdzie: e – ładunek elementarny

N – koncentracja molekuł SAM na jednostkę powierzchni

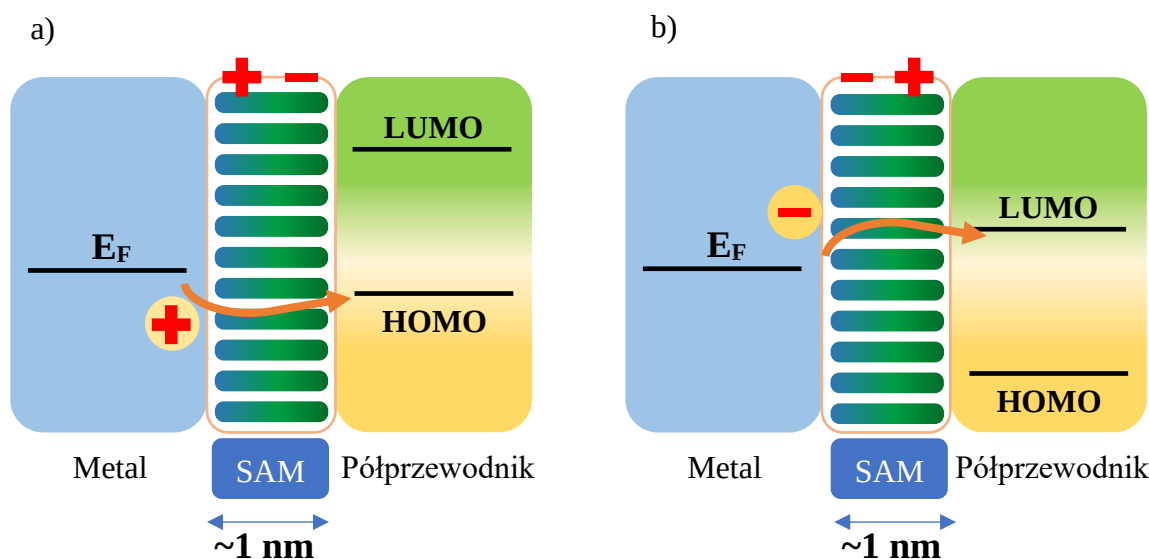
μ – moment dipolowy ($\perp$ SAM- składowa prostopadła do powierzchni metalu momentu pochodzącego od monowarstwy SAM; S–M- składowa pochodząca od wiązania molekuła–metal)

ε – przenikalność elektryczna (SAM- monowarstwy samoorganizującej, S–M- interfejsu między molekułą, a metalem)



Rysunek 13. Schemat monowarstwy SAM przedstawiający składowe momentu dipolowego: $\mu_{\perp}$ - prostopadła do powierzchni metalu oraz μ_{S-M} - składowa pochodząca od wiązania molekuła-metal.

Powstanie monowarstwy SAM na interfejsie metal–organiczny półprzewodnik skutkuje, zatem przesunięciem względnego położenia poziomu Fermiego metalu i poziomów HOMO i LUMO w półprzewodniku. Przy odpowiednim dobraniu kierunków wypadkowego momentu dipolowego (warstwy i wiązania molekuła-metal) przesunięcie to zmniejsza wysokość bariery na transport ładunku jak to zostało schematycznie pokazane na Rysunku 14 w porównaniu z Rysunkiem 12. Do tego typu zastosowań wykorzystujemy dobrze przewodzące (najczęściej aromatyczne) monowarstwy SAM.¹³⁶



Rysunek 14. Schemat transportu (a) dziury (b) elektronu w złączu metal- SAM-półprzewodnik.

Oprócz modyfikacji elektrod S i D monowarstwy SAM mogą być także wykorzystane jako ultra cienka warstwa osadzona na elektrodzie bramki (G). W tym przypadku wykorzystywane są izolujące molekuly, które powinny mieć także jak najmniejszą grubość i jak najwyższą stałą dielektryczną, tak aby uzyskać jak największą pojemność tego złącza, co pozwala zwiększyć prąd płynący pomiędzy elektrodami S i D przy zadanej wartości napięcia.¹³⁷ Oprócz modyfikacji własności elektrycznych złączy występujących w OFET odpowiednio sfunkcjonalizowane monowarstwy SAM spełniają także inną ważną rolę w tych urządzeniach zwiększając adhezję, a przez to efektywną powierzchnię kontaktu pomiędzy półprzewodnikiem organicznym i elektrodami oraz poprawiając jakość struktury krystalicznej półprzewodnika w przypadku wykorzystania kryształów organicznych.^{64,78,95,96}

Oczywiście elektronika molekularna to nie tylko transport elektronów, ale również szeroko pojęta funkcjonalizacja powierzchni aktywnych elementów elektronicznego układu detekcji.²⁵ SAM-y coraz częściej znajdują zastosowanie w biosensoryce, jako czujniki chemiczne lub biologiczne przeciwciał, białek, czy enzymów.^{140–142} Zawdzięczają to obecności odpowiednich grupy funkcyjnych, które mogą przyjmować przeróżną postać w zależności od potencjalnego zastosowania. Po raz pierwszy SAM-y, jako czujnik chemiczny zostały wykorzystane w 1992r.¹⁴³ Naukowcy wykorzystali kwas merkaptodekanowy na złocie do funkcjonalizacji powierzchni służącego do wykrywania diizopropylometylofosfonianu (DIMP), który jak wykazano ma wpływ na układ hematologiczny zwierząt. W kolejnych latach powstało wiele tego typu czujników m.in.

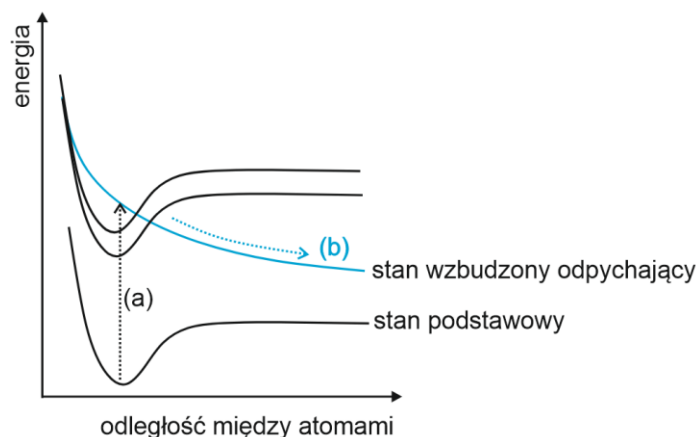
do detekcji substancji gazowych tj. chloroformu, toluenu, tetrachloroetanu, kwasu octowego i alkoholi.^{144,145} W przypadku biosensorów biologicznych w ich budowie zazwyczaj można wyróżnić trzy podstawowe elementy bioreceptor, przetwornik i czytnik sygnału. Najważniejszą rolę odgrywa pierwszy z nich, ponieważ to w tym elemencie zachodzi główny etap detekcji. W przypadku substancji biologicznych proces powstawania sensora jest nieco bardziej skomplikowany, ponieważ substancje do tego użyte nie mogą wchodzić w reakcje ze środowiskiem naturalnym. Z odpowiednio dobranymi grupami funkcyjnymi oraz stabilnymi grupami czołowymi SAM-y umożliwiają selektywną adsorpcję różnych biomolekuł do powierzchni aktywnego materiału czujnikowego. Jednym z ostatnich przykładów jest w tym przypadku zastosowanie SAM-ów na bazie N-heterocyklicznych karbenów (NHC) do wytworzenia biosensorów powierzchniowego rezonansu plazmonowego, które charakteryzują się większą wytrzymałością, lepszą zdolnością wiązania substancji oraz dłuższą żywotnością w porównaniu do ich odpowiedników tiolowych.¹⁴⁶

3. Wpływ wiązki elektronów na monowarstwy SAM – podstawowe mechanizmy i zastosowanie do wytwarzania nowych materiałów

W poprzednich rozdziałach wykazano, że właściwości monowarstwy zależą od specyficznej architektury molekularnej składników SAM, ich gęstości upakowania i rodzaju substratu. To właśnie budowa cząsteczek oraz struktura tworzonej przez nie monowarstwy mają największy wpływ na zakres i przebieg reakcji indukowanych naświetlaniem niskoenergetyczną wiązką elektronową. Ekspozycja monowarstwy na promieniowanie wywołuje szereg złożonych i ściśle powiązanych ze sobą procesów mających wpływ na wszystkie elementy struktury monowarstwy.

Z uwagi na związek z litografią^{15,17–19,100} oraz odkrytymi później możliwościami tworzenia nowych materiałów w postaci grafenu^{46,147} lub nanomembran węglowych^{45,148,149}, mechanizm oddziaływania wiązki elektronów z monowarstwami SAM był analizowany w wielu badaniach naukowych. Ogólnie oddziaływanie wiązki elektronowej z monowarstwą organiczną powoduje przekaz energii w strukturę elektronową układu prowadząc do procesów wzbudzenia i jonizacji. Niektóre ze stanów wzbudzonych mają charakter odpychający i prowadzą do rozpadu danego wiązania chemicznego trwale modyfikując monowarstwę. Wydajność tego procesu zależy od szybkości zachodzenia procesów deekscytacji ze stanu wzbudzonego, które ograniczają czas przebywania układu w stanie wzbudzonym, tym samym zmniejszając szansę na rozerwanie danego wiązania. W przypadku molekuł osadzonych na podłożu metalicznym pojawiają się dodatkowe możliwości deekscytacji wzbudzeń poprzez procesy bezpromienistej relaksacji, które wynikają z oddziaływania oscylującego dipola (powiązanego ze stanem wzbudzonym) ze swoim obrazem powstającym w metalu.¹⁵⁰ Proces ten może prowadzić do transferu energii ze wzbudzenia do podłoża metalicznego i generacji par elektron-dziura lub do wzbudzeń fononów. Dodatkowo w przypadku chemicznego wiązania molekuly z podłożem, tak jak ma to miejsce w przypadku SAM, możliwy jest także kolejny, wydajny, mechanizm polegający na tunelowaniu elektronu ze stanu wzbudzonego do metalu. Wydajność wszystkich tych mechanizmów bezpromienistej deekscytacji silnie maleje ze zwiększaniem odległości lokalizacji wzbudzenia od powierzchni metalu,¹⁵⁰ co potwierdzono eksperymentalnie obserwując znacznie szybszą degradację końcowych grup funkcyjnych monowarstw SAM w stosunku do wzbudzeń zlokalizowanych bliżej interfejsu molekula-metal.^{151,152} Ponadto,

wzbudzenie inicjowane w monowarstwach SAM przez wiązkę elektronową może być nie tylko wynikiem nieelastycznego rozproszenia elektronu, ale może mieć także charakter rezonansowy poprzez proces wychwytu elektronu, który prowadzi do powstania wzbudzonego, odpychającego, stanu anionowego. Zachodzenie mechanizmu wychwytu potwierdziły badania wykorzystujące wiązki elektronów o regulowanej i bardzo niskiej energii w zakresie 0–15 eV pokazujące rezonansowo zachodzący proces przerywania wiązań C–H oraz C–C w monowarstwach alkanotiołów.^{151,152}



Rysunek 15. Schemat przedstawiający (a) wzbudzenie molekuly będącej w stanie podstawowym do stanu odpychającego, (b) dysocjację molekuly.

Chociaż mechanizm wychwytu jest dominującym procesem tylko przy niskich energiach elektronów to nie oznacza to wcale, że nie będzie on występował również podczas wykorzystania wiązek elektronów o znacznie większych energiach, gdzie dominującym procesem jest nieelastyczne rozpraszanie. Mechanizm wychwytu jest wtedy również możliwy z uwagi na elektrony wtórne powstające jako część procesu nieelastycznego wzbudzenia próbki przez wiązkę pierwotną i mające w dużej części niskie energie w zakresie poniżej 15 eV. Proces wytwarzania elektronów wtórnych jest wydajny i na przykład dla monowarstw alkanotiołów na Au przy energii wiązki pierwotnej wynoszącej 50 eV wartość współczynnika wtórnej emisji elektronowej wynosi około 0,8.¹⁵³

W wyniku wspomnianych mechanizmów proces naświetlania monowarstwy SAM wiązką elektronową prowadzi jednocześnie zarówno do przerywania istniejących wiązań chemicznych (np. zrywanie wiązań C–H, C–C oraz wiązań grupy wiążącej z podłożem metalicznym np. S–Au), modyfikacji charakteru wiązań już istniejących (np. zamiana wiązań C–C na wiązania C=C) jak i powstawania zupełnie nowych wiązań chemicznych (np. pomiędzy molekułami). Procesy te skutkują zmianą struktury chemicznej i fizycznej

monowarstwy poprzez desorpcję molekuł i ich fragmentów, dehydrogenację monowarstwy, zmianę konformacji molekuł czy wreszcie sieciowanie układu. Ostateczny wynik procesu naświetlania SAM wiązką elektronową zależy od całkowitej dozy elektronów wykorzystanych w tym procesie (przy ustalonej energii wiązki) oraz od względnej wydajności każdego z wymienionych procesów prowadzących do zmiany struktury monowarstwy.

W ten sposób względna wydajność różnych procesów modyfikacji struktury SAM przez wiązkę elektronową ściśle zależy od struktury chemicznej monowarstwy dając możliwość jej optymalizacji pod kątem konkretnej aplikacji wykorzystującej wiązkę elektronową. Bardzo ważnym przykładem w tym zakresie jest różnica w procesie modyfikacji monowarstw alifatycznych i aromatycznych SAM-ów, o której wspomniano w poprzednim rozdziale. Różnica ta dotyczy przede wszystkim procesu usieciowienia, który w obu typach monowarstw jest wynikiem przerywania wiązań C–H i powstawaniem nowych wiązań C–C lub C=C. W przypadku monowarstw alifatycznych proces usieciowienia jest znacznie mniej wydajny w stosunku do procesu desorpcji, który prowadzi do redukcji grubości monowarstwy na poziomie ~30% i obniżenia stabilności chemicznej monowarstwy wskutek zarówno uszkodzenia grupy funkcyjnej (metylowej), częściowej desorpcji monowarstwy jak i uszkodzenia grupy wiążącej poprzez zerwanie wiązania S–Au, desorpcję siarki (~30%) i formowanie disiarczków (R–S–S–R) lub wiązań pomiędzy molekułami w postaci –C–S–C-.¹⁵⁴ Skutkiem tych procesów wywołanych przez wiązkę elektronową jest obniżenie stabilności chemicznej monowarstwy alifatycznej, co może być wykorzystane, jak wspomniano już wcześniej, do zastosowań, litograficznych tj. na przykład w charakterze pozytywnego materiału rezystywnego. Analogiczną analizę przeprowadzono także dla warstw alkanoselenoli na złocie, która ujawniła bardzo podobny charakter modyfikacji do tego, jaki wywołało wykorzystanie tych samych warunków naświetlania elektronami w przypadku alkanotiooli.¹⁵⁵

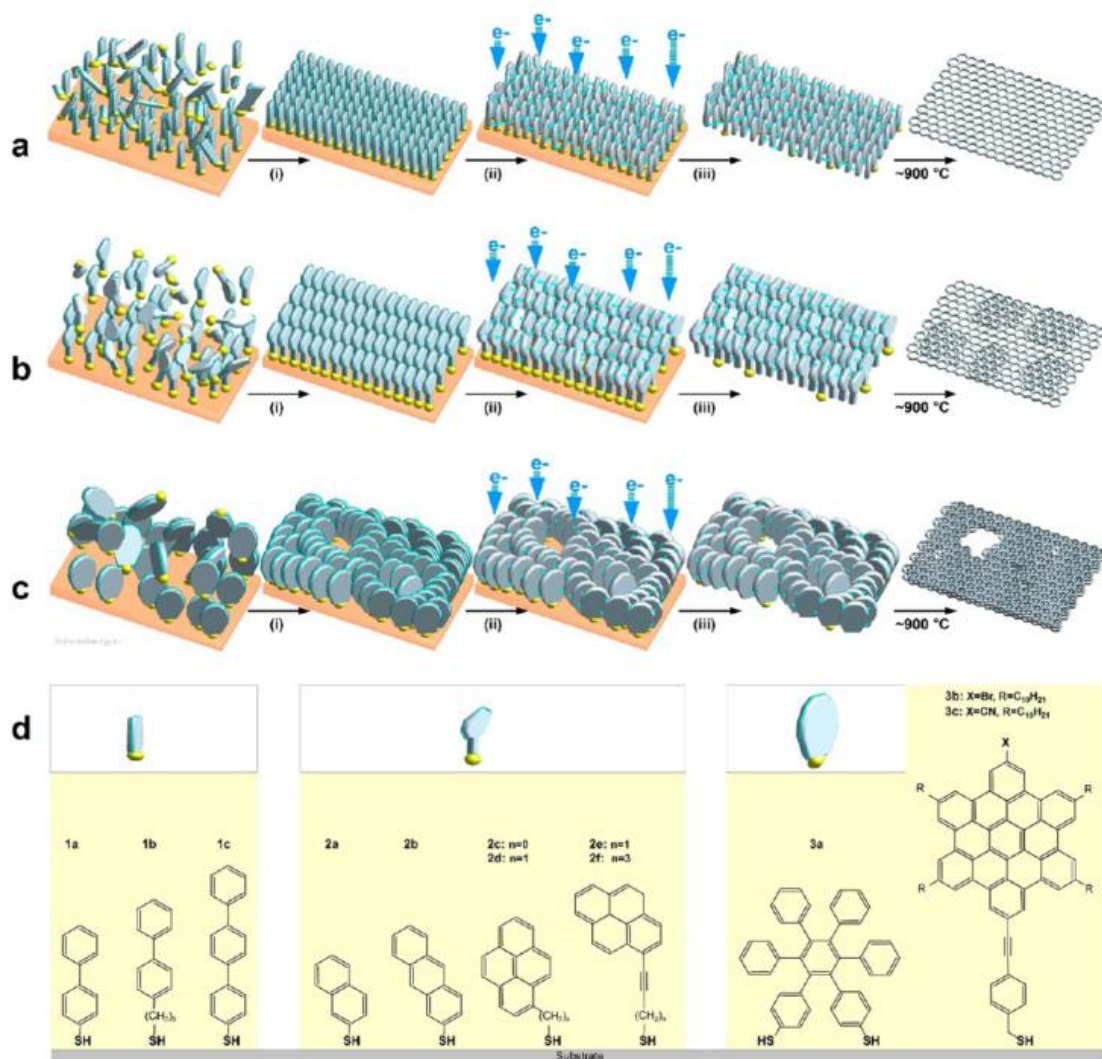
Modyfikacja aromatycznych tiooli¹⁵⁶ i selenoli¹⁵⁷ przez wiązkę elektronową ma zgoła odmienny charakter i zdominowana jest przez wydajny proces sieciowania, który skutecznie ogranicza desorpcje monowarstwy tak, że redukcja grubości jest w tym przypadku zazwyczaj na poziomie zaledwie kilku procent, a desorpcja siarki czy selenu jest bardzo niewielka. Bezpośrednie porównanie analogicznych monowarstw aromatycznych na bazie tiooli i selenoli na podłożu złota wykazało nieco większą

stabilność selenoli na oddziaływanie z wiązką elektronową (50 eV) w zakresie redukcji grubości jak i stopnia modyfikacji/desorpcji grupy wiążącej. W obu przypadkach wydajne sieciowanie zwiększa stabilność chemiczną monowarstwy, co jak wspomniano już wcześniej, umożliwia zastosowanie tego typu monowarstw w litografii w charakterze negatywnego materiału rezystywnego.

Wydajne zjawisko sieciowania w aromatycznych monowarstwach SAM ma jednak jeszcze inne bardzo interesujące zastosowanie. Uformowana w skutek sieciowania warstwa daje możliwość wykorzystania SAM-ów w procesie tworzenia m.in. nanomembran węglowych lub grafenu.^{158,159} Nanomembrany węglowe (ang. *Carbon Nanomembranes*, CNMs) to dwuwymiarowe warstwy węglowe, które w zależności od struktury, składu cząsteczkowego oraz otoczenia po jej obu stronach przyjmują określone właściwości chemiczne i fizyczne. Ze względu na ich nanometrową grubość uznawane są za „powierzchnie bez masy” oddzielające obszary różnych składników gazowych, ciekłych lub stałych i kontrolujące wymianę materiałów między nimi.⁴⁵ W zależności od sposobu wytworzenia i ewentualnej modyfikacji stanowią struktury znajdujące szeroką gamę zastosowań w zakresie: nośników do mikroskopii elektronowej i rentgenowskiej, nano-sit, dywanów polimerowych, prekursorów do wytwarzania grafenu w procesie pyrolizy, elementów urządzeń nanoelektronicznych i nanomechanicznych. Ponadto cienkie warstwy węglowe mogą stanowić idealny układ do skutecznej separacji i oczyszczania materiałów chemicznych ciekłych i gazowych. Początki rozwoju nanomembran węglowych sięgają 1934r, w którym ukazały się prace Langmuira oraz Blogetta.^{160,161} Autorzy wykorzystując molekuły alifatyczne przedstawili proces samoorganizacji, a następnie przenieśli uformowaną warstwę na inne podłoże. Obecnie układ ten stanowi prototypowy model dla dalszych badań nad nanomembranami, pomimo tego, że nigdy nie zyskał on zastosowania komercyjnego. Następnie w latach 90. XX wieku, Decher wprowadził technikę warstwa po warstwie (ang. *layer-by-layer*, LbL) w celu wytworzenia nanowarstw organicznych.¹⁶² W procesie LbL naładowana powierzchnia była sukcesywnie zanurzana w dodatnio i ujemnie naładowanych polielektrolitach, co doprowadziło do utworzenia polimerowej warstwy o dobrze określonym składzie i grubości od około 15 nm do 100 nm. Jednak to właśnie dwuwymiarowe membrany o grubości poniżej 5 nm i zdolności do modyfikacji wielkości porów stanowią doskonały potencjalny materiał rozdzielający różne substancje. Początkowo podjęto nawet próby wykorzystania grafenu, jako nanomembrany węglowej,

jednak głównym jego mankamentem jest nieprzepuszczalność dla jakiegokolwiek gazu bez obecności defektów.^{163,164}

Istotny przełom w przyszłej koncepcji nanomembran węglowych nastąpił w 1999r, kiedy ukazała się praca Geyera i innych, w której przedstawiany jest proces naświetlania wiązką elektronów monowarstwy SAM bifenylioli na złocie, dzięki czemu dochodzi do ich sieciowania.⁴¹ W kolejnym kroku, którego dokonano w roku 2005, tak powstałe cienkie nanowarstwy, zostały przeniesione na inne podłoża otwierając możliwość ich zastosowania, jako nanomembran węglowych, których właściwości takie jak grubość, jednorodność, przewodnictwo, obecność porów, chemia powierzchni są determinowane poprzez charakter początkowej monowarstwy.^{102,165} Różnice w powstawaniu CNM w zależności od struktury molekuł aromatycznych wykorzystanych do ich formowania przedstawiono schematycznie na Rysunku 16 zaczerpniętym z pracy [149]. Nanomembrany te można opisać, jako błonę molekularną, w której brak jest uporządkowania dalekiego zasięgu, a makroskopowe właściwości mechaniczne, elektryczne oraz właściwości powierzchni są dobrze zdefiniowane.⁴⁵ CNM wykazują dużą różnorodność, ponieważ o ich właściwościach również decydują warunki podczas ich tworzenia. Mogą być odporne na działanie wysokich temperatur,¹⁶⁶ agresywnych substancji chemicznych,¹⁶⁵ duże różnice ciśnień,⁴⁶ czy też promieniowanie elektronowe.¹⁶⁷ Ponadto odpowiednio przeprowadzona synteza jest w stanie wytworzyć układy przewodzące lub izolujące elektrycznie. Kinetykę tych procesów można modyfikować, co umożliwia dostosowanie właściwości membrany do potencjalnych zastosowań. Ponieważ dotychczasowe badania wykazały, że CNM z monowarstw SAM można wytworzyć w skali centymetrowej i bez większych przeszkód przenieść na inne podłoże zainteresowanie tego typu nanostrukturami jest duże i powiązane z szerokim spektrum potencjalnych zastosowań.



Rysunek 16. (a–c) Schemat powstawania nanomembran węglowych w zależności od zastosowania prekursorów aromatycznych o różnym kształcie i rozmiarach (d). Po umieszczeniu podłoża w roztworze wybranych molekuł rozpoczyna się ich organizacja na powierzchni (i). Pod wpływem wiązki elektronów (ii) dochodzi do sieciowania monowarstwy (iii) a dodatkowe wyżarzanie w temperaturze 900°C (pyroliza węgla) prowadzi do powstania grafenu. Rysunek z pracy [149].

Wytworzenie odpowiednio sztywnych membran przyczyniło się do rozwoju ich zastosowania, jako podłoża dla innych struktur. Na przykład, CNM powstałe w wyniku usieciowania aromatycznego tiolu przeniesiono na krzemowe podłoża i wykorzystano, jako matrycę do wyhodowania polimerowej warstwy poprzez polimeryzację inicjowaną powierzchniowo.¹⁶⁸ W wyniku tego procesu powstał hybrydowy układ składający się z „twardej” membrany ściśle połączonej z „miękką” szczotką polimerową tworząc tzw. dywan polimerowy. Podstawową cechą tego materiału jest reagowanie na warunki otoczenia i wysoka wrażliwość na bodźce zewnętrzne. Pod wpływem różnych cieczy „dywany polimerowe” mogą zmieniać swój kształt i wyginać się gdy cząsteczki

rozpuszczalnika lub jony wnikają w ich strukturę, pozwalając określić własności rozpuszczalników takie jak ich pH.

Proces sieciowania prowadzi do radykalnej zmiany stabilności termicznej naświetlonej części monowarstwy SAM. Jak pokazano nienaświetlana monowarstwa SAM na bazie bifenylioli na złocie jest stabilna termicznie do temperatury ~ 400 K natomiast po naświetlaniu elektronami powstała warstwa jest stabilna nawet w temperaturze ~ 1000 K, co zostało potwierdzone szczegółowymi pomiarami spektroskopii XPS.¹⁶⁶ Wysoką stabilność temperaturową usieciowanych SAM można wykorzystać do litografii tych monowarstw opartą na wygrzewaniu, które doprowadza do desorpcji jedynie obszarów nienaświetlanych i w efekcie tworzenia wzorów struktur CNM. Technika ta jest określana, jako TDL (ang. *thermal desorption lithography*) i pozwala na tworzenie zróżnicowanych chemicznie struktur powierzchniowych lub do tworzenia przestrzeni zdefiniowanych struktur CNM. Proces wysokotemperaturowego wygrzewania CNM po przeniesieniu na odpowiednie podłoże w temperaturze ~ 1200 K prowadzi do pyrolizy węgla i rekrytalizacji warstwy CNM o grubości ~ 1 nm w warstwę zawierającą nanostruktury grafenowe.^{46,147} Przewodnictwo tak uzyskanej nanowarstwy węglowej jest jedynie o rząd wielkości niższe od krystalicznego grafenu i stwarza możliwość zastosowania tych materiałów w elektronice molekularnej/organicznej.

Innym istotnym parametrem CNM jest wytrzymałość mechaniczna i sztywność, które są zależne od cząsteczek, z jakich powstała pierwotna monowarstwa. Badania wykazały korelację między gęstością upakowania SAM, a modułem Younga (E) membrany. W przypadku CNM przygotowanych z monowarstw o mniejszej gęstości upakowania obecność porów powoduje zmniejszenie wartości parametru E .¹⁶⁹ Istnieje również możliwość dopasowania reaktywności chemicznej uformowanych CNM poprzez zastosowanie wybranych podstawników umożliwiając ich zastosowanie, jako nośników materiałów biologicznych np. białek.¹⁷⁰

Prace nad procesem filtracji z użyciem CNM po raz pierwszy przedstawiono w 2014r.¹⁷¹ Aby zwiększyć stabilność mechaniczną tych nanostruktur i zminimalizować naprężenia w warstwie, jako podporę zastosowano kompozytową membranę z polidimetylosiloksanu (PDMS). PDMS jest bardzo popularnym materiałem stosowanym ze względu na właściwości elastomerowe, biokompatybilność, wysoką przepuszczalność, przezroczystość optyczną, łatwość formowania, łatwość wiązania na szkle i stosunkowo wysoką stabilność chemiczną. Aby sprawdzić, czy CNM umożliwiają

selektywną filtrację gazów rozpoczęto badania nad tym procesem dla He, H₂, CO₂, Ar, O₂, N₂, CH₄ i C₂H₆. Pomiary wykonano dla pojedynczych (grubość ~1 nm) i potrójnych (grubość ~3 nm) membran węglowych. Badania wykazały, że poprzez dołączenie CNM do PDMS zmniejsza się przenikanie gazów. Najbardziej jest to widoczne w przypadku gazów o większej średnicy kinetycznej. Podczas gdy jednowarstwowa membrana zmniejsza przepuszczalność w zakresie 70–20%, trójwarstwowa membrana pozwala osiągnąć zakres na poziomie 4–2% (oprócz gazów o bardzo małych średnicach kinetycznych tj. He i H₂). Pomiary te pokazały, że przenikanie gazów przez CNM można skutecznie badać, mierząc CNM na nośniku PDMS. Ponadto poprzez modyfikację cząsteczek prekursora oraz ich funkcjonalizację możliwa jest skuteczna filtracja substancji w kontrolowany sposób.¹⁷¹

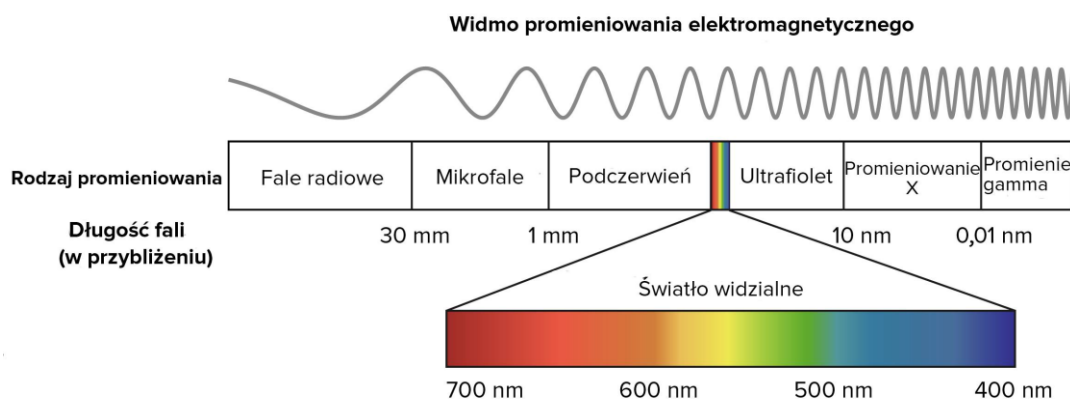
4. Metody badawcze

W ramach pracy doktorskiej przeprowadzone zostały komplementarne badania przy użyciu metod spektroskopowych (Spektroskopia Fotoelektronów w Zakresie Promieniowania X – XPS), spektrometrycznych (Spektrometrii Mas Jonów Wtórnych – SIMS) oraz mikroskopowych (Skaningowy Mikroskop Tunelowy – STM). W tej części pracy przedstawiono podstawowe procesy fizyczne związane z realizacją badań przy użyciu wyżej wymienionych technik badawczych oraz schematyczną konstrukcję odpowiednich układów pomiarowych.

4.1. Spektroskopia Fotoelektronów w Zakresie Promieniowania X – XPS

Promieniowanie X stanowi rodzaj promieniowania elektromagnetycznego, którego długość fali wynosi od ok 10 pm do 10 nm. Zakres ten można podzielić na dwie grupy:

- twarde promieniowanie rentgenowskie (od 5 do 100 pm)
- miękkie promieniowanie rentgenowskie (od 0,1 do 10 nm)¹⁷²

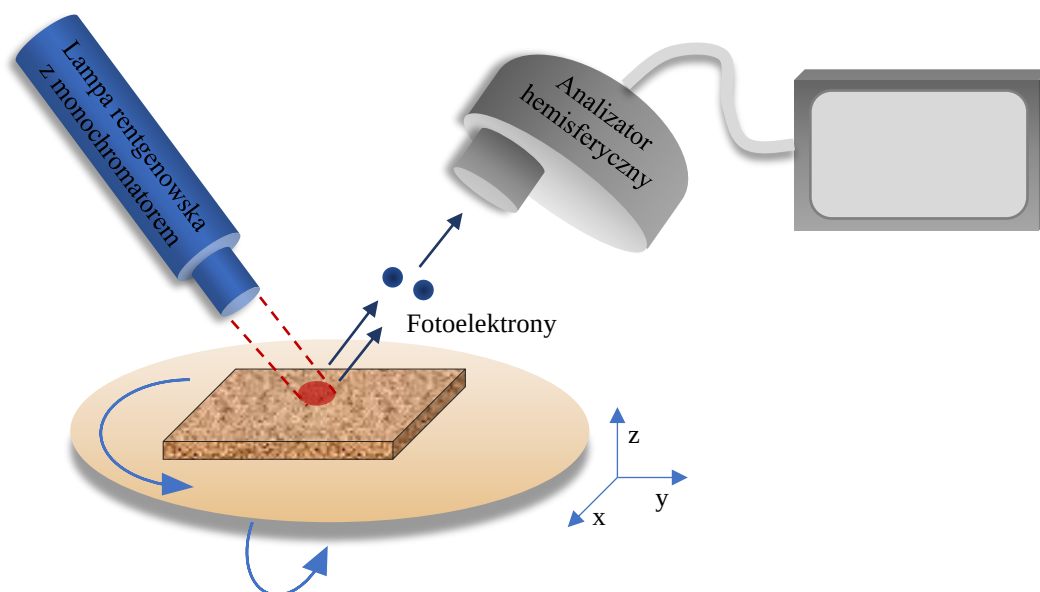


Rysunek 17. Widmo fal elektromagnetycznych. Źródło: [173]

Spektroskopia Fotoelektronów w Zakresie Promieniowania X (XPS, ang. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) jest niezwykle czułą techniką służącą do jakościowej oraz ilościowej analizy materiałów nieorganicznych i organicznych, która wykorzystuje efekt fotoelektryczny. O ile pierwszy raz zjawisko to zostało zaobserwowane już w 1887r przez niemieckiego fizyka Heinricha Hertza, to w tym czasie nie została przedstawiona jego dokładna analiza.¹⁷⁴ Dopiero Albert Einstein postulując dualizm korpuskularno-falowy światła w 1905r wyjaśnia mechanizm efektu fotoelektrycznego, za co otrzymuje nagrodę

Nobla w 1921r, jednocześnie przyczyniając się do rozwoju technik spektroskopowych.¹⁷⁵ Po raz pierwszy pomiar przy użyciu tego typu promieniowania został wykonany ponad 40 lat później przez Steinhardta oraz Serfassa i przedstawiony w artykule w 1951r opisującym zarówno zasadę działania jak i budowę spektrometru.¹⁷⁶ W pracy tej otrzymano widma metali (miedzi, cynku, srebra, złota) oraz stopów miedzi i cynku (w stosunku 67% miedzi, 33% cynku) oraz złota i srebra (w stosunku 20% i 80%). Przy zadanych warunkach pomiarowych przeprowadzanie analizy jednej próbki wymagało od 2 do 4 h. Pomimo początkowych ograniczeń rozdzielczości oraz jakości otrzymywanych widm instrument ten stanowił niewątpliwie siłę napędową do dalszego rozwoju technik spektroskopowych. W roku 1967 publikacja Sighbana ujawnia wykorzystanie tej techniki do analizy chemicznej określanej, jako ESCA (z ang. *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*).¹⁷⁷ Czternaście lat później istotność tej techniki w analizie materiałów zostaje doceniona poprzez uhonorowanie Sighbana nagrodą Nobla w dziedzinie fizyki w 1981r.

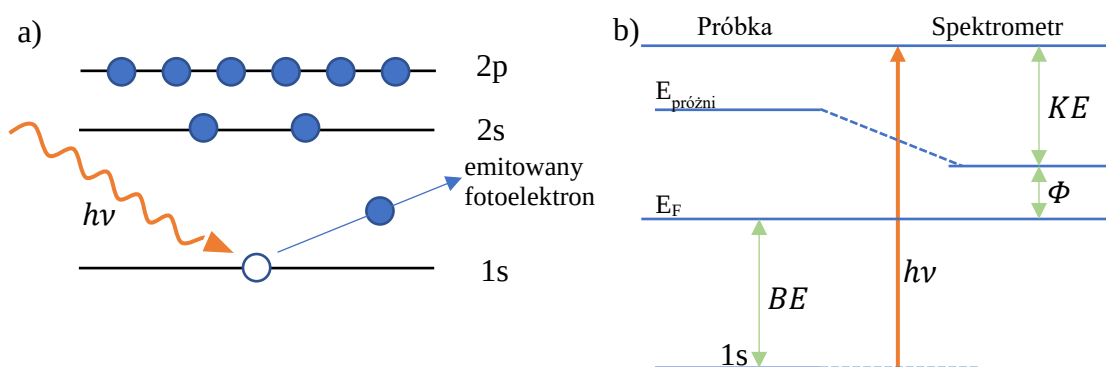
Pomiary XPS prowadzone są w warunkach ultra wysokiej próżni (UHV), a podstawowymi elementami tego układu, schematycznie przedstawionego na Rysunku 18 są: źródło promieniowania X (lampa rentgenowska w przypadku układu laboratoryjnego), hemisferyczny analizator energii elektronów, detektor oraz komputerowo sterowany system akwizycji danych. W zależności od docelowego zastosowania spektrometru do urządzenia mogą być dołączone inne elementy takie jak na przykład działło jonowe czy elektronowe.



Rysunek 18. Schemat budowy spektrometru fotoelektronów.

Obecnie podczas pomiaru w warunkach laboratoryjnych wykorzystywane jest promieniowanie wytwarzane przez lampę rentgenowską z magnezową (linia Mg K α o energii 1253,6 eV i szerokości połówkowej 0,85 eV) lub aluminium (linia Al K α o energii 1486,6 eV i szerokości połówkowej 0,70 eV) anodą oraz dodatkowym monochromatorem. Pomiar polega na wzbudzeniu próbki monochromatycznym promieniowaniem X w wyniku czego dochodzi do emisji fotoelektronów z poziomów rdzeniowych badanego materiału (Rysunek 19a). Następnie analizowany jest rozkład energii kinetycznej emitowanych fotoelektronów.¹⁷⁸ Tak jak to przedstawiono schematycznie na Rysunku 19b, biorąc pod uwagę znaną energię fotonu X ($h\nu$), zmierzoną wartość energii kinetycznej fotoelektronu (KE) oraz ustaloną na podstawie pomiaru kalibracyjnego wartość pracy wyjścia z materiału detektora spektrometru (Φ), można określić charakterystyczną energię wiązania elektronu (BE) w pierwiastku próbki, z którego nastąpiła fotoemisja zgodnie ze wzorem:

$$BE = h\nu - KE - \Phi \quad (2)$$



Rysunek 19. (a) Proces fotoemisji zachodzący podczas wzbudzenia próbki miękkim promieniowaniem rentgenowskim o energii fotonu $h\nu$ z emisją fotoelektronu. (b) Schemat przedstawiający poziomy energetyczny opisany w równaniu (2).

Część z powstałych fotoelektronów na skutek rozprożeń może zmienić swoją energię i kierunek (rozproszenia nieelastyczne) lub jedynie kierunek (rozproszenia elastyczne), jak również wywołać emisję elektronów wtórnych. Charakterystyczne piki obecne w widmie XPS, które służą dalszej analizie, są wynikiem rejestracji fotoelektronów rozproszonych elastycznie w kierunku układu detekcji. Elektrony rozproszone nieelastycznie, w tym także powstałe elektrony wtórne, są także analizowane przez układ detekcyjny (jeśli kierunek rozproszenia na to pozwala) i rejestrowane jako sygnał tła w widmie XPS.

XPS jest jedną z najczęściej wykorzystywanych spektroskopii do analizy powierzchni, co wynika z jej wszechstronnych możliwości zastosowania do analizy materiałów różnego typu zarówno pod kątem określenia składu pierwiastkowego (dzięki charakterystycznej wartości BE) jak i analizy ilościowej tego składu na podstawie intensywności odpowiednich pików, znajomości przekroju czynnego na proces fotoelektryczny oraz funkcji transmisji układu analizatora.¹⁷⁸ Istotną przewagą XPS w odniesieniu do innych technik jest możliwość określenia stanu chemicznego analizowanego materiału. Co oznacza, że na energię wiązania (BE) mają wpływ takie czynniki jak stopień utlenienia czy typ wiązania chemicznego, prowadzące do nieznacznych, ale podlegających analizie zmian tej wartości zależnych od otoczenia chemicznego danego pierwiastka. Kolejną charakterystyczną cechą tej techniki jest tzw. czułość powierzchniowa, która wynika z tego, że fotoelektrony powstające w próbce na głębokości większej niż ~10 nm nie są w stanie dotrzeć do powierzchni (w wyniku rozproszeń) i zostać zarejestrowane przez układ detekcji, ograniczając w ten sposób obszar analizy do cienkiej, przypowierzchniowej, warstwy próbki, co jest bardzo istotną zaletą tej techniki w kontekście analizy nanostruktur.

Procedura pomiaru polega na skanie szerokiego widma wartości energii wiązania (BE), w celu identyfikacji obecnych składowych otrzymując widmo przeglądowe. Następnie odbywa się dokładne skanowanie wybranych wąskich obszarów tak, aby uzyskać odpowiedniej jakości widma szczegółowe charakterystycznych dla pierwiastków próbki z dobrym stosunkiem sygnału do szumu i wysokiej rozdzielczości energetycznej.

4.2. Skaningowa Mikroskopia Tunelowa – STM

Rozwój techniki STM (z ang. *Scanning Tunneling Microscope*) rozpoczyna się w latach 80-tych XX w. dzięki pracownikom IBM Gerdowi Binnigowi i Heinrichowi Rohrerowi, którzy w 1986r otrzymali Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki za skonstruowanie pierwszego mikroskopu STM. Nagroda ta została przyznana zaledwie 4 lata po pierwszej publikacji obrazów STM, dokumentując w ten sposób fundamentalność tego odkrycia dla rozwoju nauki.¹⁷⁹ Pierwsze opublikowane badania przedstawiające zdjęcia w skali atomowej wykonano dla powierzchni CaIrSn_4 na złocie.¹⁸⁰ Pokazując jego bezprecedensową rozdzielczość oraz dając przedsmak jego fascynujących możliwości

charakteryzacji powierzchni. Dodatkowo, Skaningowy Mikroskop Tunelowy posłużył, jako podstawa do dalszego rozwoju m.in. Mikroskopii Sił Atomowych (AFM).¹⁸¹

Obraz w mikroskopie STM powstaje w wyniku pomiaru prądu płynącego pod wpływem napięcia przyłożonego pomiędzy przewodzącą próbkę a skanowane ponad jej powierzchnią ostrze, tak jak to schematycznie przedstawiono na Rysunku 20a. Przepływ prądu, pomimo braku fizycznego kontaktu pomiędzy ostrzem i próbką następuje w wyniku efektu tunelowego. Jak schematycznie przedstawiono na Rysunku 20b zgodnie z mechaniką kwantową transport elektronów jest możliwy w tym przypadku, przy odpowiednio niewielkiej szerokości d przerwy pomiędzy próbką i ostrzem, pomimo tego, że energia elektronów (na poziomie Fermiego elektrod) jest mniejsza od wysokości bariery energetycznej Φ pomiędzy ostrzem i próbką, która w przybliżeniu wynosi:

$$\Phi = (\Phi_S + \Phi_T)/2 \quad (3)$$

gdzie: Φ_S i Φ_T to odpowiednio praca wyjścia elektronu z powierzchni próbki i ostrza.

Wielkość prądu tunelowania I jest, w przybliżeniu niskich temperatur oraz niewielkiej wartości napięcia U przyłożonego pomiędzy ostrze i próbkę w stosunku do wysokości bariery ($eU \ll \Phi$), określona wzorem.

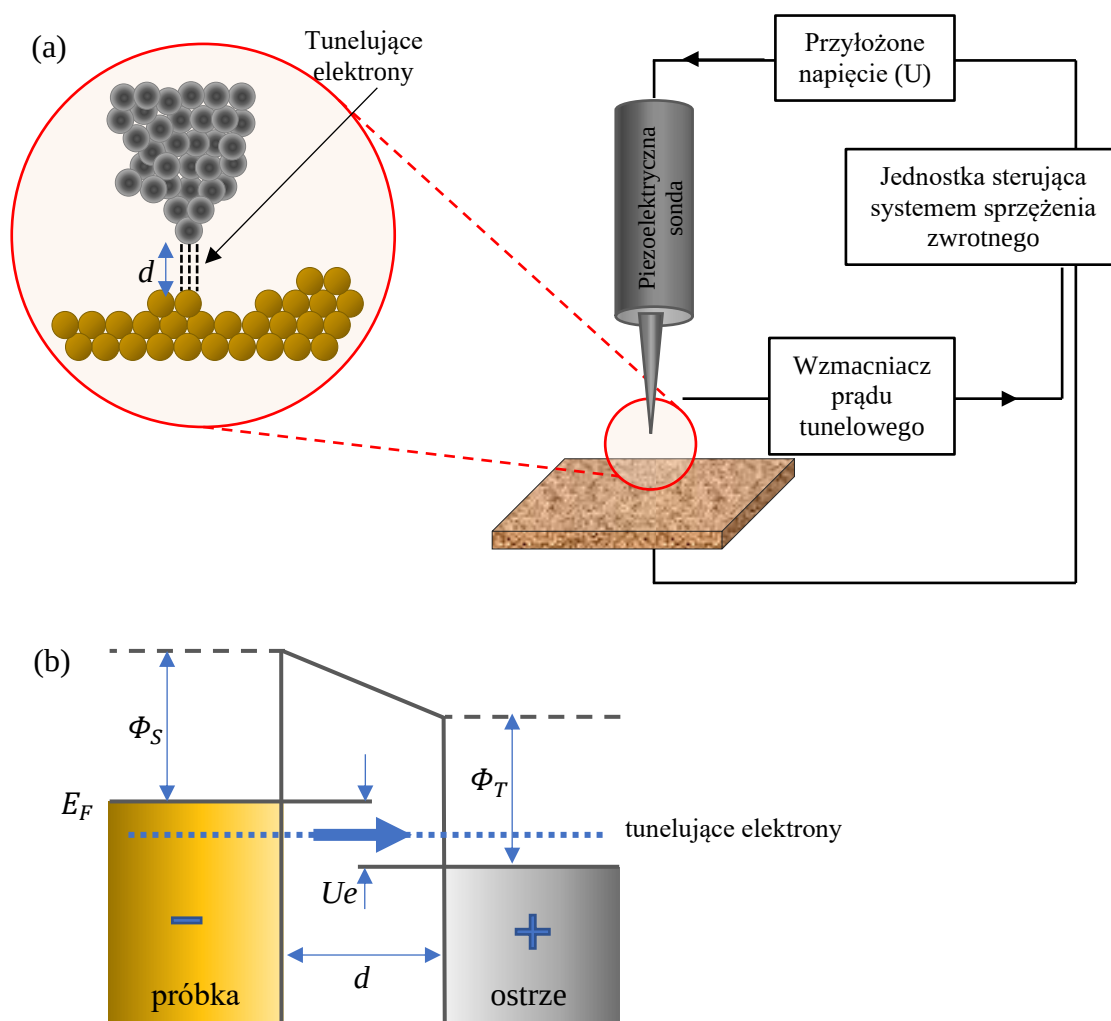
$$I \sim U \rho e^{-2\kappa d} \quad (4)$$

gdzie: ρ – gęstość stanów elektronowych próbki,

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m\Phi}{\hbar}} - \text{stała zaniku prądu tunelowego}$$

d – odległość między ostrzem, a igłą

Kluczowym warunkiem umożliwiającym analizę mikroskopem STM jest przewodnictwo próbki. Pomiar może być wykonany na podłożu przewodnika lub półprzewodnika.^{182–185} Kierunek przepływu elektronów zależy od kierunku polaryzacji złącza próbka–ostrze. Typowe uzyskiwane podczas pomiaru STM wartości prądów wynoszą do 0,1 do 10 nA. Bardzo wysoka rozdzielczość STM wynika z silnej (eksponencjalnej) zależności prądu tunelowego od odległości między ostrzem i skanowaną powierzchnią.¹⁸⁰ Zwiększenie odległości o zaledwie 0,1 nm skutkuje spadkiem gęstości prądu tunelowania o około rząd wielkości. Już wczesne badania STM wykazały jak niewielka zmiana parametrów układu ma ogromny wpływ na rozdzielczość uzyskiwanych obrazów topograficznych.¹⁸⁶



Rysunek 20. (a) Schemat budowy i działania skaningowego mikroskopu tunelowego wraz ze (b) schematem tunelowania elektronów między ostrzem, a próbką (przy zaznaczonym kierunku polaryzacji złącza) znajdującymi się w odległości d .

W trakcie skanowania powierzchni próbki ostrze jest przesuwane w trzech wymiarach x , y oraz z za pomocą piezoelektrycznego skanera. Można wyróżnić dwa podstawowe tryby pracy STM: tryb stałego prądu (ang. *constant current mode* – CCM) oraz tryb stałej wysokości (ang. *constant height mode* – CHM). W trybie CCM, który był wykorzystywany w tej pracy i jest powszechnie stosowany, odległość między ostrzem i powierzchnią jest kontrolowana w trakcie procesu skanowania poprzez pętlę sprzężenia zwrotnego, w której zadana jest stała wartość mierzonego prądu tunelowego. Dla jednorodnej próbki taki tryb pracy pozwala zachować stałą odległość ostrze–próbka w trakcie skanowania i w ten sposób odwzorować (z pewnym przybliżeniem) topografię powierzchni poprzez zmiany położenia skanera konieczne dla zachowania stałej odległości ostrze–próbka. Praca w trybie CHM nie wymaga w zasadzie stosowania pętli

sprężenia zwrotnego (lub silnego osłabienia parametru sprzężenia zwrotnego układu), gdyż ostrze jest przesuwane nad powierzchnią bez korekty odległości ostrze–próbka (stała wysokość), co pozwala na znacznie szybszą pracę układu skanującego, ale jest możliwe do zastosowania jedynie dla atomowo gładkich powierzchni o niewielkim nachyleniu gdyż większe zmiany topografii skutkują fizycznym kontaktem ostrza z badaną powierzchnią i uszkodzeniem (modyfikacją) obu tych elementów.

Chociaż bardzo istotnym ograniczeniem stosowania STM jest brak możliwości pomiarów powierzchni izolatorów, to zastosowanie niskoprądowego modułu pracy (z ang. *Low Current Scanning Tunneling Microscope*, LC-STM) umożliwia rozszerzenie zakresu pomiaru prądów do około kilku pA, co pozwala na badania cienkich warstw izolujących. Takie warunki pracy są konieczne w przypadku analizy STM dla niektórych monowarstw SAM, mających ograniczone właściwości przewodzące.

4.3. Spektrometria Masowa Jonów Wtórnych – SIMS

Analiza składu i struktury chemicznej powierzchni materiałów, która jest kluczowa dla rozwoju nanotechnologii, może być prowadzona również poprzez wykorzystanie wiązki jonów w ramach techniki określanej, jako Spektrometria Masowa Jonów Wtórnych (ang. *Secondary Ion Mass Spectrometry*, SIMS). Technika ta charakteryzuje się niezwykle czułością oraz możliwością tworzenia przestrzennych map. Podczas pomiaru wykorzystywane jest bombardowanie wysokoenergetyczną wiązką jonów pierwotnych (zazwyczaj od kilku do kilkudziesięciu keV), w wyniku czego dochodzi do rozpylenia cząstek wtórnych (neutralnych i zjonizowanych) z kilku wierzchnich warstw atomowych próbki, które następnie podlegają analizie.¹⁸⁷ Zdecydowana większość rozpylanych cząsteczek jest neutralna, ale ich analiza i detekcja wymaga dodatkowego procesu jonizacji z wykorzystaniem elektronów lub fotonów w ramach techniki określanej, jako spektrometria masowa cząstek neutralnych (ang. *Secondary Neutral Mass Spectrometry*, SNMS). Proces ten jednak często prowadzi do fragmentacji emitowanych cząstek zmniejszając szanse na identyfikację oryginalnej struktury, co jest szczególnie istotne w przypadku skomplikowanych materiałów organicznych. Dlatego częściej wykorzystuje się prostszą koncepcyjnie technikę detekcji cząstek, które są rozpylane z powierzchni w formie zjonizowanej i tą techniką jest właśnie SIMS. Jak pokazały wczesne badania SAM-ów, SIMS stanowi także doskonałe narzędzie podczas

analizy samoorganizujących się monowarstw,^{187–189} co zostało również potwierdzone badaniami przeprowadzonymi w naszej grupie.^{81,190,191}

Początki badań z wykorzystaniem wiązek jonowych sięgają 1910r, kiedy to brytyjski fizyk Thomson zbombardował próbkę jonami, a następnie zaobserwował uwolnienie dodatnich jonów i obojętnych atomów z powierzchni ciała stałego.¹⁹² Przez wiele kolejnych lat trwały intensywne prace nad skonstruowaniem spektrometru masowego. Kluczowe okazały się ostatnie dekady, kiedy to w latach 70 opracowano SIMS wyposażony w kwadrupolowy analizator mas. Mniej więcej w tym samym czasie wprowadzono również metodę statycznego SIMS-u, w którym gęstość prądu jonów jest na tyle mała, tj. zazwyczaj na poziomie poniżej 10^{12} jonów/cm², że w trakcie pomiaru analizowana powierzchnia nie ulega modyfikacji, która miałaby zauważalny wpływ na analizowany układ. Wykorzystanie wiązek jonów o znacznie większej gęstości prowadzi do trwałej modyfikacji powierzchni próbki dając jednak możliwość analizy składu chemicznego próbki również w funkcji głębokości z rozdzielczością nanometrową (tzw. profilowanie głębokościowe). Ten tryb pracy układu SIMS nazywamy dynamicznym. Oba tryby pracy mogą być stosowane jednocześnie do mapowania składu materiałów. Połączenie statycznego mapowania 2D z modelem dynamicznym daje możliwość analizy 3D danego materiału.

Ze względu na specyfikę materiałów analizowanych przy pomocy spektrometru masowego jonów wtórnych istnieje duża możliwość modyfikacji budowy układu pomiarowego SIMS. W każdym jednak wypadku można wyróżnić jego trzy podstawowe elementy tj. źródło jonów, detektor oraz analizator mas. Obecnie najczęściej wykorzystywanym źródłem jonów w układach SIMS jest dział ciekłometaliczne (LMIG, ang. *Liquid Metal Ion Source*). W układzie tym źródłem jonów jest ostra metaliczna igła pokryta warstwą ciekłego metalu (najczęściej galu). W skutek przyłożenia wysokiego napięcia (~5–30 keV) następuje transport ciekłego metalu na powierzchni igły i utworzenie tzw. stożka Taylora, na którego końcu powstaje bardzo wysokie natężenie pola elektrycznego. Obszar ten stanowi miejsce efektywnej jonizacji i emisji jonów ciekłego metalu. W zależności od typu SIMS dostępne są trzy podstawowe analizatory: sektorowy, kwadrupolowy i czasu przelotu (TOF, ang. *Time of Flight*). Szeroko stosowanym i jednocześnie wykorzystanym w badaniach opisanych w niniejszej pracy, jest ostatni z wymienionych. Mechanizm działania tego analizatora mas opiera się na rozdzieleniu jonów w zależności od prędkości przemieszczania się w układzie analizatora, która jest uwarunkowana ich stosunkiem masy do ładunku. Jest to jedyny typ

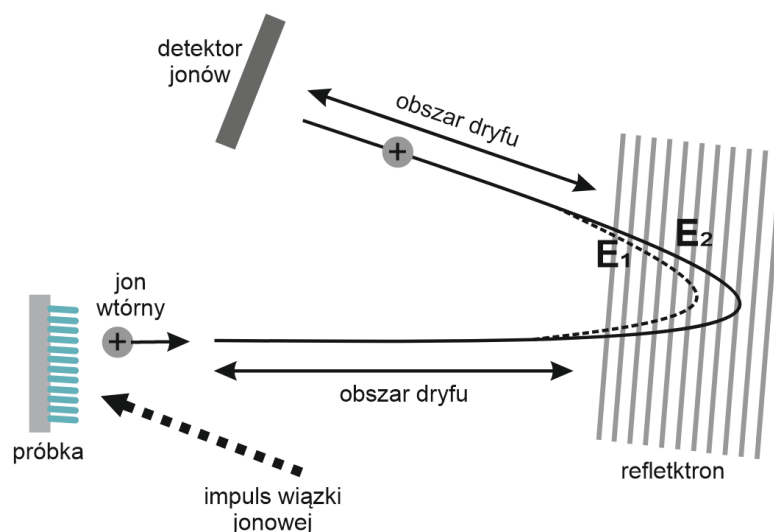
analyzera zdolny do jednoczesnego wykrywania wszystkich generowanych jonów wtórnych. W układzie tym jony wtórne są emitowane z próbki pod wpływem impulsu wiązki jonów pierwotnych o energii od kilku do kilkudziesięciu keV wytwarzanych przez omówione powyżej źródło jonów. Po emisji jony wtórne o ładunku $q = e \cdot z$ i masie m są przyspieszane na dystansie kilku centymetrów napięciem ekstrakcyjnym U o wartości kilku keV i polaryzacji zależnej od tego czy analiza ma dotyczyć jonów dodatnich czy ujemnych. Po uzyskaniu jednakowej energii akceleracji (qU) jony przechodzą do obszaru swobodnego dryfu o długości L , w którym czas ich przelotu t przez ten układ zależy od ich masy i ładunku zgodnie z równaniem:

$$t = L \sqrt{\frac{m}{2ezU}} \quad (5)$$

Rozdzielczość masowa układu TOF będzie zależała od kilku czynników w tym głównie od czasu trwania impulsu wiązki jonów pierwotnych wywołujących proces desorpcji oraz od energii kinetycznej (rzędu kilku elektronowoltów) jaką jony wtórne uzyskują w procesie rozpylania. Rozkład tej energii, który powoduje rozmycie czasu przelotu dla danego m/z (a w efekcie poszerzenie piku w widmie masowym) może zostać częściowo wyeliminowany dzięki zastosowaniu reflektromu. Jak pokazano schematycznie na Rysunku 21 układ ten jest montowany bezpośrednio po pierwszym obszarze swobodnego dryfu w postaci zwierciadła elektrostatycznego, które powoduje, że jony najpierw są wyhamowywane, a następnie przyspieszane do kolejnego obszaru dryfu zakończonego detektorem. Dwa jony o tej samej wartości m/z i nieco różnej wartości energii kinetycznej (wynikającej z rozkładu energii rozpylania) będą penetrować obszar zwierciadła elektrostatycznego na głębokość, która rośnie z ich energią kinetyczną. W ten sposób jon o większej energii kinetycznej pokona dłuższą drogę w reflektromie i dotrze do drugiego obszaru dryfu w tym samym czasie, co wolniej poruszający się jon o mniejszej energii, który ma krótszą trajektorię lotu w reflektromie.

Układ TOF-SIMS pracuje zatem w sposób impulsowy z częstością kilku kHz, zbierając w każdym cyklu całe spektrum masowe analizowanej próbki w zadanej polaryzacji jonów wtórnych. Bardzo istotną zaletą tego typu spektrometru masowego jest transmisja układu sięgająca niemal 100%, co umożliwia przeprowadzenie badań z wykorzystaniem bardzo niewielkiej dozy jonów wiązki pierwotnej. Jest to szczególnie istotne w przypadku analizy w trybie statycznym SIMS oraz w sytuacji, w której koncentracja analizowanej substancji w próbce jest bardzo niska, tak jak w przypadku analizy monowarstw organicznych SAM. Ponadto zakres mas, jakie mogą być

analizowane w tego typu układzie jest praktycznie nieograniczony, co jest bardzo istotne szczególnie dla analizy masowej dużych molekuł organicznych.



Rysunek 21. Schemat przedstawiający działanie reflektoru w spektrometrze TOF-SIMS. Próbka bombardowana jest wiązką jonów pierwotnych, w wyniku czego dochodzi do wybicia jonów wtórnych o nieco różnej energii kinetycznej. Jony te następnie są przyspieszane (napięciem ekstrakcji) w kierunku pierwszego obszaru swobodnego dryfu (brak pól przyspieszających) zakończonym zwierciadłem jonowym (reflektorem), gdzie ulegają wyhamowaniu i odwróceniu trajektorii lotu, a następnie ponownie są przyspieszane w kierunku detektora pokonując drugi obszar dryfu. Jony o większej energii (E_2) wnikają głębiej w obszar reflektoru w porównaniu do jonów o mniejszej energii (E_1) i takiej samej masy docierając do detektora w tym samym czasie przelotu (na podstawie którego określa się wartość m/z) pomimo nieco różnej energii początkowej.

Istotną modyfikacją układu wykorzystywaną podczas badania samoorganizujących się monowarstw SAM w ramach tej pracy jest dołączenie precyzyjnego układu kontroli temperatury w zakresie od około 293 K do nawet 700 K z możliwością kontrolowanej (programowalnej) szybkości zmiany tej temperatury. Pomiaru wykonywane przy pomocy TP-SIMS (ang. *Temperature programmed Secondary Ion Mass Spectrometry*) umożliwiają wykonanie analizy procesu temperaturowo stymulowanej desorpcji.¹⁹³ Podczas pomiarów wykorzystywany jest mod statyczny SIMS w związku z ograniczeniem całkowitej dozy jonów dostarczanych do układu, co jest szczególnie istotne biorąc pod uwagę zbieranie nie pojedynczego, a całego szeregu kilkudziesięciu widm masowych dla kolejnych wartości temperatury próbki.

5. Przygotowanie próbek oraz parametry zastosowanych układów pomiarowych.

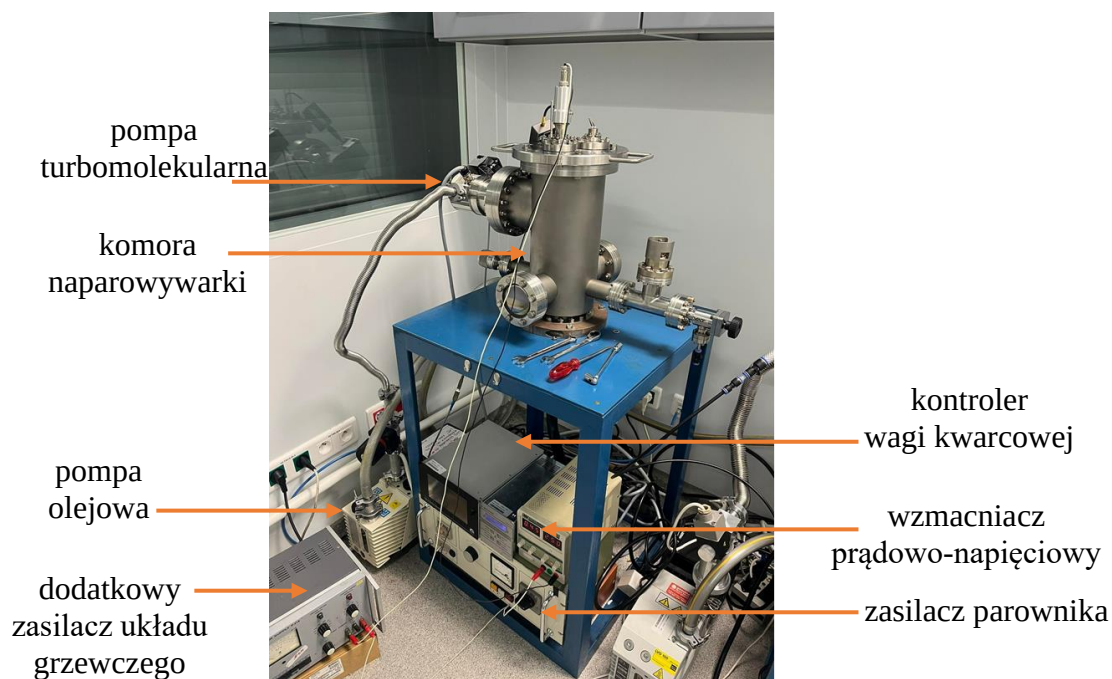
W poniższym rozdziale opisano monowarstwy typu SAM, jakie zostały zbadane w ramach realizacji niniejszej pracy doktorskiej. Przedstawiono, w jaki sposób zostały przygotowane podłoża, monowarstwy molekuł oraz nanomembrany węglowe. Preparatykę próbek oraz pomiary Skanującym Mikroskopem Tunelowym (STM) wykonywano w laboratorium zakładu Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego. Pomiary Spektroskopii Fotoelektronów w zakresie Promieniowania X (XPS) wykonywano zarówno na Uniwersytecie Friedricha Schillera w Jenie (próbki aromatyczno-alifatyczne), jak i na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego (próbki aromatyczne). Natomiast pomiary przy pomocy Temperaturowo programowanej Spektrometrii Masowej Jonów Wtórnych (TP-SIMS) w Laboratorium Inżynierii Analizy Nanowarstw i Biomedycznych Struktur Molekularnych TOF-SIMS na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego.

5.1. Wybór i przygotowanie podłoży metalicznych

Tak jak zaznaczono w Rozdziale 2 zdecydowana większość analizy monowarstw SAM osadzonych na podłożach metalicznych została przeprowadzona na podłożu Au(111) głównie z uwagi na wysoką stabilność i małą reaktywność chemiczną, w tym szczególnie niskie powinowactwo tego metalu do tlenu, co pozwala na łatwe formowanie monowarstw SAM w normalnych warunkach atmosferycznych. Złoto jest także materiałem szeroko stosowanym w elektronice, co było kolejnym argumentem dla analizy układów SAM na tym właśnie podłożu. Tak jak wspomniano wcześniej biorąc jednak pod uwagę podstawowe kryterium, jakim w kontekście elektroniki jest przewodnictwo właściwe, srebro wydaje się znacznie lepszym wyborem będąc metalem o najwyższej wartości tego parametru oraz znacznie niższej cenie w stosunku do złota. Srebro charakteryzuje się jednak znacznie większym powinowactwem do tlenu w porównaniu do złota, w związku z czym powierzchnia tego metalu ulega utlenianiu w warunkach laboratoryjnych, co utrudnia preparatykę próbek. Można przypuszczać, że własność ta wpłynie na obniżenie stabilności układów SAM szczególnie w przypadku,

kiedy grupa wiążąca może ulegać procesowi utleniania. Ten argument wydaje się szczególnie ważny biorąc pod uwagę, że najbardziej rozpowszechniona grupa tiolowa stosunkowo łatwo ulega temu procesowi nawet dla monowarstw uformowanych na podłożu złota, co wykazano już w początkowym etapie badań alkanotiole obserwując proces utleniania siarki zachodzący podczas ekspozycji monowarstwy na warunki laboratoryjne.^{188,194} Badania porównujące proces samoczynnego utleniania w warunkach laboratoryjnych alkanotiole na powierzchni złota i srebra wskazują jednak, co bardzo zaskakujące, na większą stabilność na ten proces w przypadku srebra.^{195,196} Ta różnica najprawdopodobniej wynika z większej gęstości upakowania alkanotiole na powierzchni Ag(111) w porównaniu do Au(111), co omówiono w Rozdziale 2. W tym kontekście szczególnie interesujące wydaje się zatem formowanie monowarstw SAM na podłożu Ag(111) z grupą wiążącą, która sama nie podlega procesowi utleniania. Takim rozwiązaniem jest właśnie zastosowanie karboksylowej grupy wiążącej, która nie tylko nie podlega procesowi utleniania, ale jednocześnie utlenia powierzchnię srebra wiążąc się z nią, co prowadzi do uzyskania monowarstwy, która nie będzie już podlegała niekontrolowanemu procesowi utleniania w warunkach atmosferycznych, eliminując w ten sposób jeden z największych problemów standardowych układów SAM opartych na zastosowaniu grupy tiolowej. Te argumenty stanowiły istotną motywację do podjęcia badań monowarstw SAM na bazie kwasów karboksylowych.

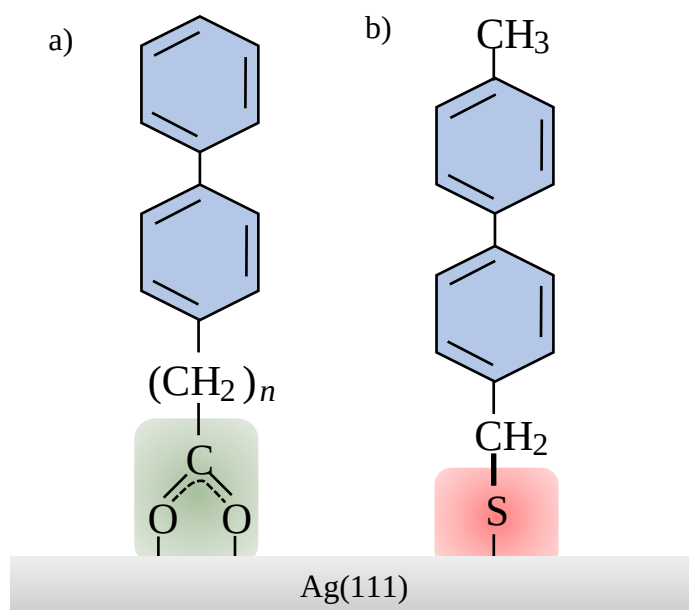
Warstwy Ag(111) przygotowano w procesie fizycznego osadzania z fazy gazowej (*Physical Vapor Deposition*, PVD) poprzez naparowanie ~100 nm srebra (druć o czystości 99,99%, Mennica Narodowa, Polska) z prędkością ~0,1 nm/s, w warunkach wysokiej próżni ($\sim 10^{-7}$ mbar) na świeżo przygotowanych (w procesie łupania) arkuszach wysokiej jakości naturalnych kryształów miki (Hi-grade V2, Ted Pella Inc., USA) w temperaturze 533 K. Srebro było odparowywane termicznie z koszyeczka wolframowego pokrytego warstwą ceramicznego tlenku glinu, w układzie próżniowym przedstawionym na Rysunku 22. Przed rozpoczęciem procedury parowania podłoże miki było wygrzewane w tym samym układzie próżniowym w temperaturze, w której prowadzono proces parowania (533 K) przez 24 godziny w celu pozbycia się wody i zanieczyszczeń organicznych z powierzchni podłoża. Grubość nanoszonej warstwy kontrolowano za pomocą wagi kwarcowej (PREVAC, Polska). Zgodnie z danymi literaturowymi¹⁹⁷ w efekcie procesu epitaksjalnego wzrostu srebra na powierzchni (001) kryształu miki, uzyskiwano warstwę metalicznego srebra eksponującą powierzchnię (111).



Rysunek 22. Zdjęcie układu do naparowywania w procesie fizycznego osadzania z fazy gazowej wraz z oznaczonymi elementami składowymi.

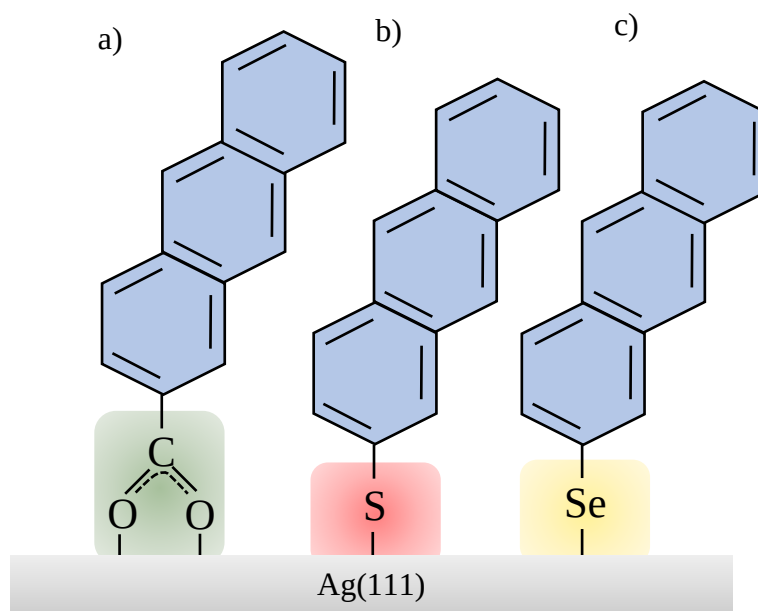
5.2. Wybór molekuł oraz warunki wytwarzania monowarstw na podłożu Ag(111)

W niniejszej pracy zbadano dwie grupy molekuły o różnej budowie strukturalnej. Pierwszą grupą związków były hybrydowe alifatyczno-aromatyczne molekuły bifenyłowe z karboksylową grupą czołową BPnCOO/Ag ($\text{H}-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-(\text{CH}_2)_n-\text{COO}-\text{Ag}$) oraz ich odpowiednik tiolowy BP2S/Ag ($\text{CH}_3-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{Ag}$) przedstawione schematycznie na Rysunku 23. Parametrem n oznaczono liczbę grup metylenowych w łańcuchu alifatycznym cząsteczek karboksylowych. Analizowane molekuły BPnCOOH o $n = 2$ i $n = 3-4$ zostały zakupione odpowiednio od Alfa Aesar i Wako. Procedurę syntezy związków BPnCOOH z $n = 5$ i 6 oraz BP2SH przeprowadzono zgodnie z procedurami opisanymi w literaturze.^{73,198}



Rysunek 23. Aromatyczno-alifatyczne monowarstwy bifenylowe wykorzystane w badaniach: (a) karboksylowe BPnCOO/Ag ($n = 2-6$), (b) tiolowa BP2S/Ag.

Drugą badaną grupą były molekuly antracenu z karboksylową, tiolową oraz selenolową grupą czołową o wzorze ogólnym $C_6H_4-C_6H_2-C_6H_3-(COO/S/Se)/Ag$, schematycznie przedstawione na Rysunku 24. Molekuly z grupą COO^- zostały zakupione od TCI Chemicals–Argenta, natomiast synteza pozostałych molekul została przeprowadzona zgodnie z opisem zamieszczonym we wcześniejszych pracach.^{36,54}



Rysunek 24. Aromatyczne monowarstwy antracenu wykorzystane w badaniach z (a) karboksylową (AntCOO/Ag), (b) tiolową (AntS/Ag) oraz (c) selenolową (AntSe/Ag) grupą wiążącą.

Preparatykę monowarstw SAM wykonano poprzez zanurzenie świeżo naparowanego substratu Ag(111) w 1 mM roztworze odpowiedniego związku. W przypadku związków bifenylowych oraz związków na bazie antracenu z tiolową i selenolową grupą jako rozpuszczalnik użyto etanol (99,8%, POCH-Polska), natomiast do przygotowania monowarstw na bazie antracenu z karboksylową grupą wiążącą użyto mieszaniny etanol:woda dejonizowana w stosunku 1:1. Rozpuszczalniki wybrano na podstawie wstępnie przeprowadzonych pomiarów oraz wcześniejszych danych literaturowych.^{36,54} Czas inkubacji był zależny od rodzaju grupy wiążącej molekuł wykorzystywanych do formowania monowarstwy. W przypadku monowarstw z karboksylową grupą wiążącą był on ograniczony do jedynie 5 minut, natomiast w przypadku monowarstw z tiolową lub selenolową grupą wiążącą wynosił on 24 godziny. Po wyciągnięciu z roztworu, próbkę przepłukiwano czystym etanolem i osuszano w strumieniu azotu.

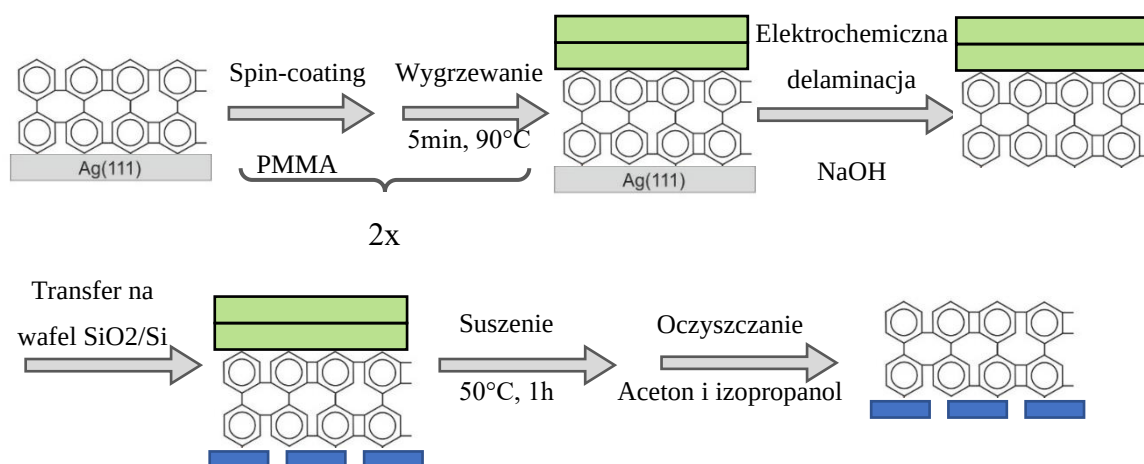
Ponieważ preparatyka próbek antracenu z karboksylową grupą wiążącą nie została wcześniej zbadana w literaturze, wykonano dodatkowo szereg pomiarów wpływu temperatury na proces ich formowania zarówno w czasie inkubacji zwiększając temperaturę roztworu do 60 °C jak i już po uformowaniu monowarstwy poprzez wygrzewanie na płycie grzewczej. Szczegółowe dane warunków przygotowywania próbek przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Warunki formowania się monowarstw analizowanych w ramach niniejszej pracy doktorskiej.

Nazwa próbki	Czas inkubacji	Warunki inkubacji
BPnCOO/Ag	5min	22 °C
BP2S/Ag	24h	22 °C
AntCOO/Ag	5min	22 °C
	5min	60 °C
	5min	60 °C + wygrzewanie na płycie grzewczej 1 h, 100 °C
	5min	60 °C + wygrzewanie na płycie grzewczej 2 h, 100 °C
	5min	60 °C + wygrzewanie na płycie grzewczej 9 h, 100 °C
	5min	60 °C + wygrzewanie na płycie grzewczej 1 h, 120 °C
	5min	60 °C + wygrzewanie na płycie grzewczej 1 h, 140 °C
AntS/Ag	24h	22 °C
	24h	60 °C
AntSe/Ag	24h	22 °C
	24h	60 °C

5.3. Przygotowanie nanomembran węglowych

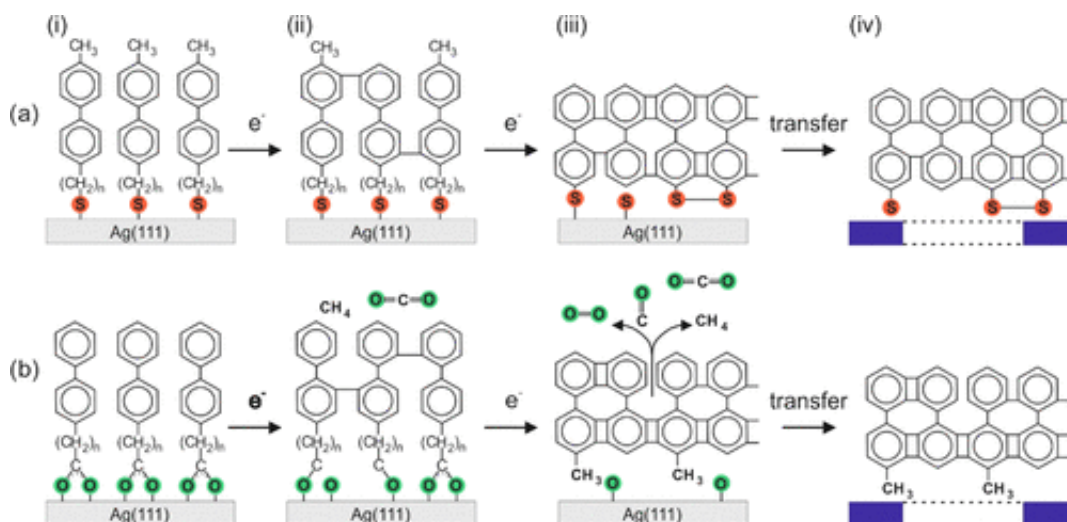
Kolejne etapy procesu formowania nanomembran węglowych CNM przedstawiono schematycznie na Rysunku 25. Przygotowaną monowarstwę SAM naświetlono całkowitą dawką 150 mC/cm^2 wiązki elektronów o energii 50 eV generowaną przez działło elektronowe NEK 150 (Staib) w warunkach ultrawysokiej próżni (ciśnienie $<10^{-9} \text{ mbar}$). Na naświetloną warstwę SAM przy pomocy *spin-coatera* nanoszono polimetakrylan metylu PMMA (50K, AR-P 631.04) oraz wygrzewano na płycie grzejnej w temperaturze 90°C przez 5 min. Następnie nanoszono drugą warstwę PMMA (950K, AR-P 671.04) powtarzając wcześniejszą procedurę wygrzewania. W następnym kroku wykonywano elektrochemiczną delaminację w wodorotlenku sodu (NaOH $0,2 \text{ mol/L}$) przy napięciu $2\text{--}3 \text{ V}$, w wyniku której oddzielono CNM od podłoża Ag. W kolejnym etapie oczyszczono próbkę w ultraczystej wodzie, a „kanapkę” CNM/PMMA przenoszono na wafel krzemowy i suszono w temperaturze 50°C przez 1 h na płycie grzewczej. W celu pozbycia się warstwy polimeru warstwę CNM/PMMA zanurzono w acetonie, a następnie spłukano izopropanolem. Aby zminimalizować uszkodzenia wolnostojących membran pod wpływem próżni osiąganą podczas pomiarów, przeprowadzano suszenie w punktach krytycznych (Autosamdri-815, Tousimis) na siatkach TEM. Proces ten polega na umieszczeniu membrany w zamkniętej komorze o podwyższonym ciśnieniu i jej wypełnieniu dwutlenkiem węgla. Poprzez stopniowe zmniejszanie ciśnienia przekształca się on bezpośrednio w fazę gazową omijając powstawanie pęcherzyków powietrza. Dzięki odpowiedniemu dopasowaniu temperatury (podwyższanie) i ciśnienia (zmniejszanie), następuje odparowanie rozpuszczalnika bez wpływu na objętość próbki.



Rysunek 25. Schemat przedstawiający proces przygotowania nanomembrany węglowej z naświetlonej monowarstwy SAM. Szczegółowy opis w tekście.

5.4. XPS – parametry układu i opis procedury pomiarowej

Pomiary XPS próbek molekuł bifenylowych wykonano przy użyciu systemu Multiprobe (Scienta Omicron) w warunkach ultrawysokiej próżni UHV (ciśnienie 2×10^{-10} mbar) wyposażone w monochromatyczne źródło promieniowania rentgenowskiego (Al K α) i hemisferyczny analizator energii elektronów (Argus CU) o rozdzielczości energii spektralnej 0,6 eV. Pomiary próbek na bazie antracenu wykonano przy pomocy systemu firmy PREVAC w warunkach UHV (ciśnienie 5×10^{-9} mbar) również z wykorzystaniem monochromatycznego źródła (Al K α) i hemisferycznego analizatora energii elektronów (VG SCIENTA R3000). W obu systemach skalę energii wiązania (BE) skalibrowano przy użyciu pików Ag 3d_{5/2} przyjmując energię wiązania (BE) = 368,2 eV.¹⁹⁹ Wszystkie widma dopasowano za pomocą funkcji Voigta (30:70) po odjęciu tła przy użyciu funkcji liniowej (O 1s, S 2p, Se 3p) lub Shirley’a (C 1s, Ag 3d).²⁰⁰ Widma XPS zarejestrowane na SiO₂/Si kalibrowano przy użyciu pików Si 2p z BE = 103,6 eV.²⁰¹ Pomiary XPS wykonywano dla kolejno zwiększanej dawki naświetlania wiązką elektronów o energii 50 eV generowaną przez działło elektronowe aż do uzyskania całkowitej dozy 150 mC/cm². Każdorazowo po naświetlaniu przeprowadzano *in situ* pomiar XPS w celu kontroli zmian w sygnałach C 1s, O 1s, S 2p, Se 3p oraz Ag 3d.



Rysunek 26. Schematyczny proces naświetlania monowarstw SAM z (a) tiolową i (b) karboksylową grupą czołową. (i) pierwotna monowarstwa SAM, (ii) naświetlanie warstwy wiązką elektronów o energii 50 eV (iii) sieciowanie oraz usuwanie fragmentów molekuł (iv) przeniesienie nanomembran na siatki TEM.⁴⁸

5.5. STM – parametry układu i opis procedury pomiarowej

Świeżo przygotowane monowarstwy antracenu analizowano przy pomocy Skaningowego Mikroskopu Tunelowego NanoScope MultiMode 8 firmy Bruker z wykorzystaniem modułu niskoprądowego (low current STM, LC-STM). Pomiary zostały wykonane w warunkach laboratoryjnych w temperaturze pokojowej po wcześniejszym ustabilizowaniu układu, w celu zmniejszenia wpływ dryfu termicznego. Igła mikroskopu została przygotowana poprzez mechaniczne ucięcie drutu o średnicy 0,25 mm wykonanego ze stopu Pt/Ir (8:2, Goodfellow, UK). Dane zostały uzyskane w trybie stałego prądu przy użyciu prądów tunelowych w zakresie od 2 do 50 pA i polaryzacji próbki między 100–1000 mV (igła spolaryzowana dodatnio).

5.6. TP-SIMS – parametry układu i opis procedury pomiarowej

Monowarstwy antracenu analizowano przy pomocy Spektrometru Mas Jonów Wtórnych TP-SIMS firmy ION-TOF V GmbH (Niemcy). Podczas pomiarów, w komorze analitycznej uzyskano ciśnienie na poziomie 5×10^{-10} mbar. Pomiar wykonywano poprzez skanowanie obszaru o wymiarach $500 \times 500 \mu\text{m}$ stosując wiązkę jonów Bi^+ o energii 30 keV. Za detekcję jonów wtórnych odpowiadał wielokanałowy detektor płytkowy (MCP) po przejściu przez reflektromowy spektrometr masowy TOF. Podczas analizy skupiono się na analizie wpływu temperatury na desorpcję. W związku, z czym monowarstwy ogrzewano z liniowym przyrostem temperatury $\beta = 3,75 \text{ K/min}$ w zakresie od temperatury pokojowej do 700 K z jednominutowym opóźnieniem między poszczególnymi skanami.

6. Analiza procesu naświetlania wiązką elektronów monowarstw SAM na bazie bifenyli na podłożu Ag(111) w kontekście tworzenia nanomembran węglowych

6.1. Wstęp

W tej części pracy przeprowadzono analizę procesu naświetlania niskoenergetyczną wiązką elektronową alifatyczno-aromatycznych molekuł bifenylowych osadzonych na podłożu Ag(111). Jak zostało to szerzej omówione w Rozdziale 2 związki hybrydowe, w których sztywna struktura aromatyczna jest oddzielona od grupy wiążącej elastycznym łańcuchem alifatycznym mogą tworzyć lepiej uporządkowane układy SAM o mniejszej gęstości defektów i większych rozmiarach struktur domenowych, co jest związane z dodatkową możliwością relaksacji naprężeń (poprzez łańcuch alifatyczny), jakie powstają z uwagi na niedopasowanie struktury aromatycznej ze strukturą krystaliczną podłoża metalicznego. Eksponowanie aromatycznej części molekuly, jako grupy funkcyjnej w takich układach hybrydowych sprawia, że są one kompatybilne z bazującymi głównie na molekułach aromatycznych półprzewodnikami organicznymi, które mogą być osadzane na powierzchni tych monowarstw. Jednocześnie, dzięki obecności pierścieni bifenylowych i niewielkiej długości łańcucha alifatycznego monowarstwy te zachowują stosunkowo wysokie przewodnictwo elektryczne, które jest w wielu przypadkach wysoce pożądane w kontekście zastosowania SAM-ów w elektronice molekularnej.

Podstawowym celem przeprowadzonej analizy było ustalenie, w jaki sposób przebiega proces modyfikacji tych hybrydowych monowarstw SAM poprzez niskoenergetyczną wiązkę elektronową oraz to czy i w jakim stopniu proces ten jest zależny od grupy wiążącej, gęstości upakowania oraz konformacji molekuł w monowarstwie. Informacje te zostały następnie wykorzystane do optymalizacji procesu formowania nanomembran węglowych (CNM).

6.2. Wpływ modyfikacji grupy czołowej ($S \rightarrow COO$) hybrydowych monowarstw SAM na podłożu Ag na proces ich modyfikacji wiązką elektronową — formowanie CNMs bez grup aktywnych

6.2.1. Motywacja badań

Jednym z kluczowych parametrów wpływających na strukturę i własności monowarstw SAM jest zastosowanie odpowiedniej grupy czołowej. Ten parametr strukturalny może mieć także wpływ na proces modyfikacji monowarstw SAM poprzez niskoenergetyczną wiązkę elektronową. Tak jak omawiano to już w Rozdziale 2.2, przeprowadzona wcześniej analiza wpływu zmiany grupy wiążącej z tiolowej na selenolową ($S \rightarrow Se$) wykazała zarówno w przypadku monowarstw alifatycznych¹⁵⁵ jak i aromatycznych¹⁵⁶ zasadniczo podobną stabilność obu typów monowarstw na oddziaływanie z wiązką elektronów (o energii 50 eV) w zakresie redukcji grubości oraz modyfikacji grupy wiążącej, z pewną przewagą na rzecz selenoli. W tej części pracy, według naszej wiedzy, po raz pierwszy podjęto się zbadania wpływu zmiany grupy tiolowej na karboksylową ($S \rightarrow COO$) na proces modyfikacji monowarstw SAM przez wiązkę elektronową. Jak już zaznaczono w Rozdziale 2.3, taka modyfikacja monowarstw SAM obejmuje zarówno zmiany w obrębie grupy wiążącej jak i struktury pozostałego łańcucha węglowodorowego molekuł. Dlatego, aby w sposób wiarygodny ustalić wpływ wyboru grupy wiążącej na proces modyfikacji monowarstw SAM przez wiązkę elektronową należy porównać monowarstwy, które są analogiczne nie tylko pod względem struktury chemicznej molekuł je tworzących, ale również pod względem struktury samej monowarstwy. Ten ostatni warunek jest szczególnie istotny mając na uwadze, że różna orientacja oraz gęstość upakowania molekuł w monowarstwie może mieć bardzo istotny wpływ na proces jej modyfikacji przez wiązkę elektronową uniemożliwiając tym samym określenie wpływu samej grupy wiążącej na ten proces. Należy także podkreślić, że spełnienie tego warunku nie jest oczywiste i wymaga wyboru odpowiednich w pełni analogicznych strukturalnie układów SAM.

Możliwość dokonania takiego porównania stworzyły wyniki badań⁴⁷ prowadzonych w grupie Prof. Cyganika, mających na celu analizę struktury monowarstw SAM na podłożu Ag(111) zbudowanych z analogicznych molekuł tioli i karboksyli tj. monowarstw BP2S/Ag oraz BP2COO/Ag schematycznie przedstawionych na Rysunku

23. Przeprowadzone badania spektroskopowe (XPS oraz IRRAS) wykazały w przypadku obu molekuł formowanie się dobrze zdefiniowanych, chemicznie czystych monowarstw, w których molekuły z karboksylową grupą wiążącą są związane z podłożem symetrycznie za pomocą dwóch wiązań O–Ag. Co szczególnie istotne w kontekście tej pracy, przeprowadzone pomiary mikroskopowe (STM) ujawniły formowanie się wysoce uporządkowanych struktur, które w przypadku obu monowarstw mogą być opisane identyczną komórką elementarną (4×2) zrotowaną względem podłoża o kąt $\beta \sim 10^\circ$. Biorąc pod uwagę dwie molekuły przypadające na komórkę elementarną daje to dla obu tych monowarstw powierzchnię na molekułę wynoszącą $\sim 0,29 \text{ nm}^2$. Pomiary te wykazały także, że monowarstwy BP2COO/Ag przygotowane w temperaturze pokojowej formują średnio 30 razy większe struktury domenowe w stosunku do analogicznych monowarstw BP2S/Ag pomimo tego, że BP2COO/Ag są formowane w czasie 5 minut, który jest ~ 300 razy krótszy w stosunku do czasu formowania BP2S/Ag. Ponadto przeprowadzone pomiary mikroskopowe ujawniły brak zmian strukturalnych w monowarstwie BP2COO/Ag nawet po 3 miesiącach ekspozycji próbki na warunki atmosferyczne.⁴⁷ Te wszystkie informacje pokazują, że BP2COO/Ag są nie tylko monowarstwami strukturalnie analogicznymi do BP2S/Ag, ale z uwagi na znacznie niższą koncentrację defektów, szybkość formownia oraz stabilność na warunki laboratoryjne monowarstwy SAM na bazie karboksyli osadzone na powierzchni Ag(111) stanowią bardzo interesującą alternatywę dla standardowych monowarstw SAM opartych na tiolach.

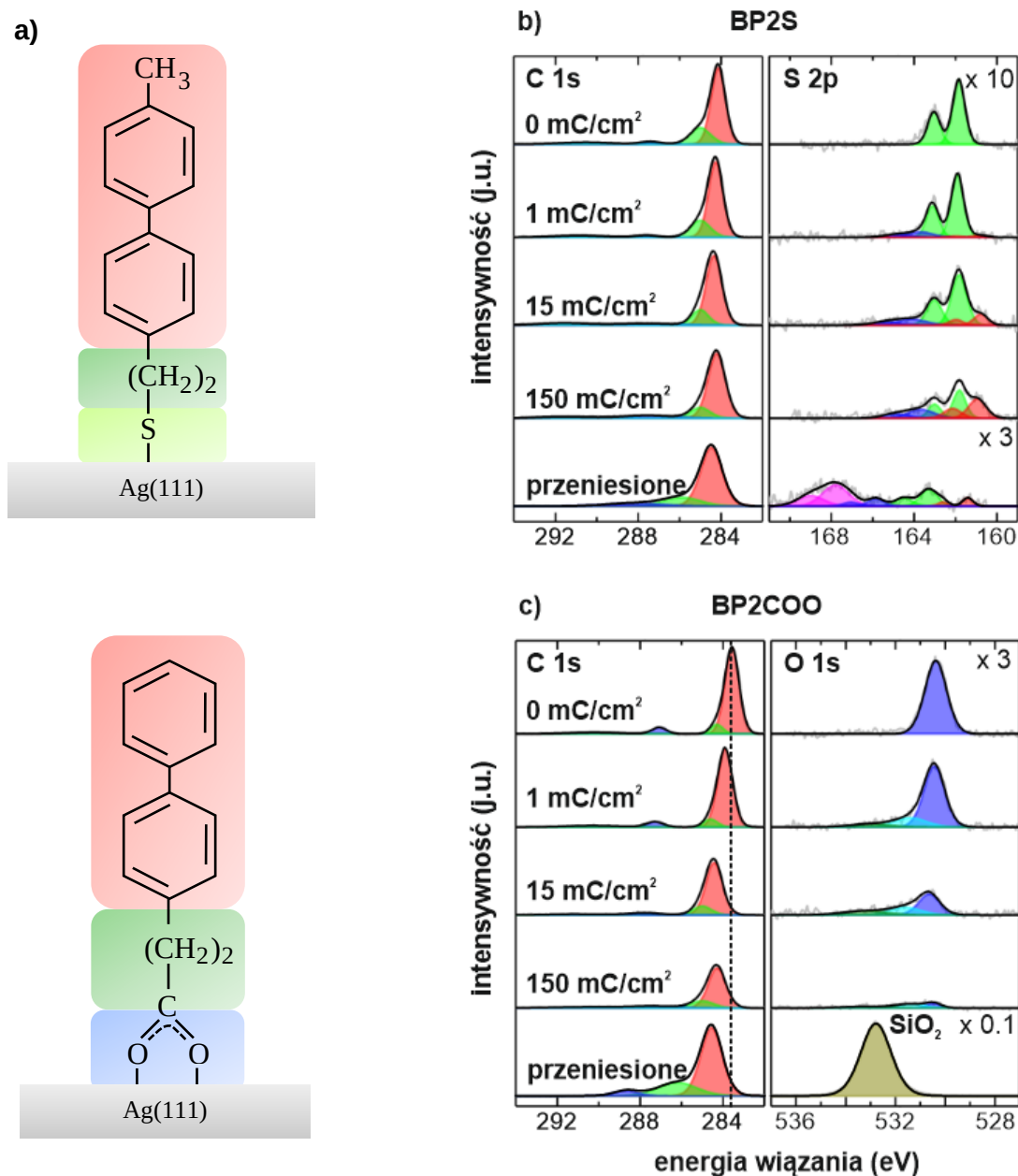
Uzyskanie informacji na temat wpływu zmiany grupy wiążącej z tiolowej na karboksylową w procesie modyfikacji monowarstw SAM przez wiązkę elektronową jest również dobrze umotywowane poprzez zastosowania, dla których informacja ta ma kluczowy charakter. Tak jak wspomniano we wcześniejszych rozdziałach pracy potencjalnymi obszarami zastosowania tych informacji są procesy litograficzne z udziałem wiązki elektronowej oraz synteza nanomembran węglowych (CNM). Ten drugi zakres zastosowań stanowił bezpośrednią motywację prowadzonych badań z uwagi na współpracę z grupą Prof. Andrey'a Turchanina z Uniwersytetu w Jenie, która jest jedną z najbardziej aktywnych grup prowadzących badania CNM mające na celu optymalizację struktury i zastosowań tych nanostruktur.

6.2.2. Analiza spektroskopowa XPS – porównanie wpływu naświetlania na monowarstwy BP2S/Ag oraz BP2COO/Ag

W poniższym rozdziale porównano monowarstwy SAM na srebrze z karboksylową (COOH) oraz tiolową (SH) grupą czołową. Przedstawione wyniki badań zostały opublikowane w formie artykułu⁴⁸ w czasopiśmie *ACS Applied Materials & Interfaces*, którego autorka niniejszej pracy doktorskiej jest współautorem. Do przedstawionej dalej analizy wykorzystano opisane w poprzednim rozdziale molekuły bifenylokarboksylu (BP2COO/Ag, $\text{H}-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}/\text{Ag}$) oraz bifenylioliu (BP2S/Ag, $\text{CH}_3-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-(\text{CH}_2)_2-\text{S}/\text{Ag}$) schematycznie przedstawione na Rysunku 27a. Na Rysunku 27b oraz 27c zestawiono widma XPS uzyskane (*in situ*) po naświetlaniu niskoenergetyczną wiązką elektronów o energii 50 eV monowarstwy BP2S/Ag oraz BP2COO/Ag dla kilku wybranych dawek promieniowania wynoszących 0, 1, 15 oraz 150 mC/cm².

Rysunek 27b przedstawia charakterystyczne widma sygnału węgla (C 1s) oraz siarki (S 2p) uzyskane dla próbki BP2S/Ag. Dla nienaświetlanej monowarstwy BP2S/Ag sygnał C 1s składa się z dwóch składowych, z których dominująca odpowiada energii wiązania wynoszącej ~284,2 eV oraz szerokości połówkowej (fwhm) 0,8 eV. Jest to sygnał charakterystyczny dla części aromatycznej molekuły (zaznaczona kolorem czerwonym) i był obserwowany we wcześniejszych badaniach zarówno dla tej samej monowarstwy⁴⁷ jak i dla analogicznych hybrydowych monowarstw typu BP n S na podłożu Au i Ag.^{73,202} Sygnałowi temu towarzyszy znacznie mniejsza składowa o energii wiązania wynoszącej ~285 eV, która odpowiada sygnałowi węgla pochodzącemu z krótkiego łącznika alifatycznego między pierścieniami, a grupą wiążącą (zaznaczona kolorem ciemnozielonym).^{73,202} Można zauważyć, że wraz ze zwiększaniem dawki elektronów wykorzystanych do naświetlania BP2S/Ag do maksymalnej dozy 150 mC/cm² intensywność sygnałów C 1s nieznacznie spada, wraz z widocznym zwiększeniem szerokości połówkowej głównego sygnału do wartości ~1,1 eV. Szczegółowy zakres zmian intensywności oraz położenia pików C 1s dla wszystkich wykorzystanych dawek, które zostały dobrane tak, aby prowadzić do równego rozłożenia punktów na skali logarytmicznej, przedstawia Rysunek 28a. Dane te ujawniają, że w zakresie pełnej zastosowanej dozy naświetlania następuje niewielki (~5%) spadek całkowitego sygnału węgla połączony z nieznacznym przesunięciem pozycji głównego pików C 1s o wartość

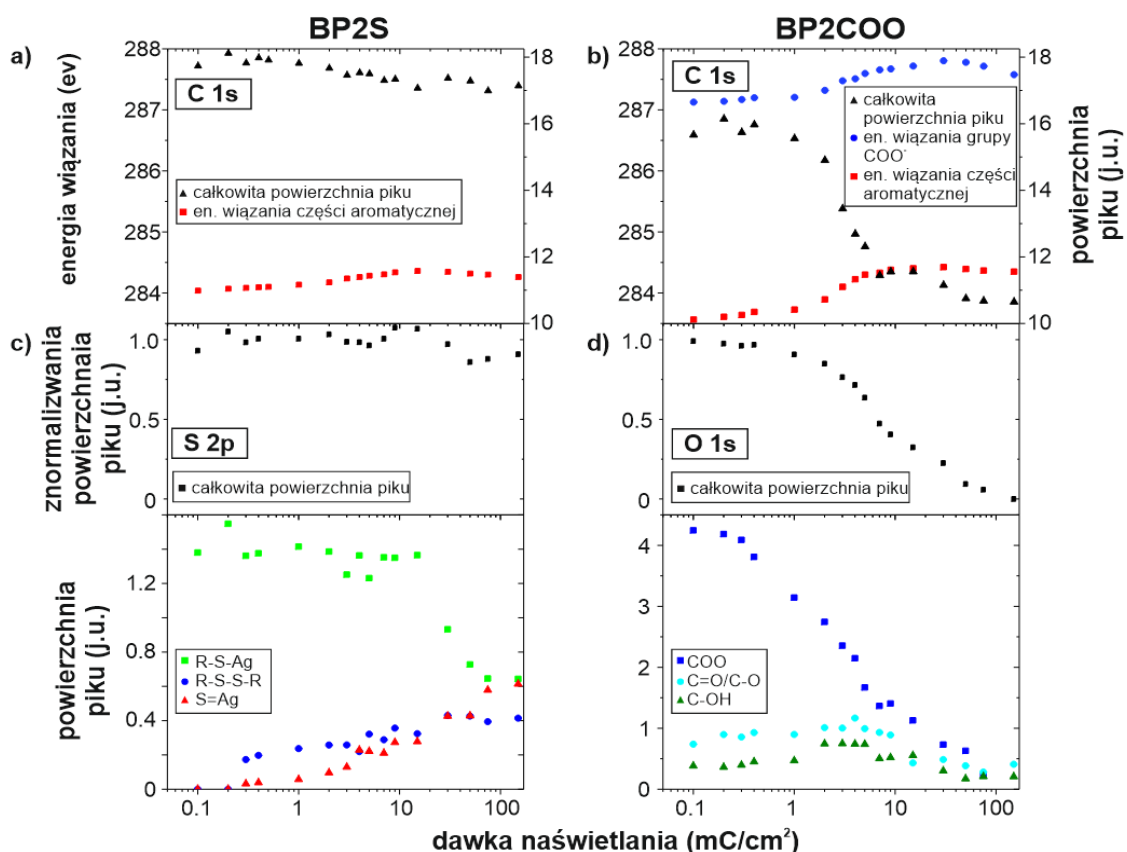
około $\sim 0,1$ eV w kierunku wyższych wartości energii wiązania. Oba te procesy wykazują saturację dla dozy przekraczającej ~ 10 mC/cm² będąc znacznikiem zakończenia procesu sieciowania monowarstwy BP2S/Ag poprzez tworzenie nowych wiązań C–C oraz C=C. Zmiany te są bardzo podobne do tych jakie obserwowano wcześniej zarówno dla takich samych monowarstw hybrydowych na powierzchni Au (BPnS/Au)²⁰³ jak i dla czysto aromatycznych monowarstw na bazie tioli osadzonych zarówno na podłożu Au(111)^{41,149,156,166,167} jak i Cu(111).¹⁵⁸



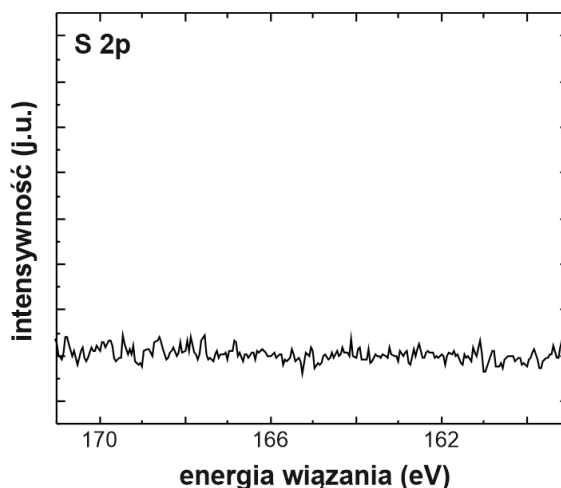
Rysunek 27. (a) Schematycznie przedstawiona budowa analizowanych molekuł (u góry) BP2S/Ag i (na dole) BP2COO/Ag. Dane XPS uzyskane dla monowarstw (b) BP2S/Ag oraz (c) BP2COO/Ag dla wybranych dawek naświetlania o energii elektronów 50 eV oraz po przeniesieniu monowarstw na podłoża SiO₂/Si.⁴⁸

Proces naświetlania wywołuje także bardzo wyraźne zmiany w sygnale związanym z wiążącą grupą tiolową monowarstwy BP2S/Ag. Jak pokazano na Rysunku 27b dla próbki nienaświetlanej sygnał siarki jest widoczny w widmie S 2p poprzez charakterystyczny dublet pików o energiach wiązania 161,8 eV (S 2p_{3/2}) i 163,0 eV (S 2p_{1/2}), co świadczy o utworzeniu wiązania Ag–S pomiędzy grupą tiolową molekuł i podłożem Ag(111) (R–S–Ag) bez widocznego utlenienia monowarstwy SAM.^{204,205} Proces naświetlania elektronowego prowadzi w tym wypadku do wyraźnych zmian w widmie S 2p. Następuje istotny spadek intensywności sygnału (Ag–S–Ag) odpowiadającego pierwotnej monowarstwie z jednoczesnym pojawieniem się nowych składowych w postaci dubletów przy energiach wiązania (dla głównej składowej S 2p_{3/2}) wynoszących 161,0 eV oraz 163,7 eV, które są charakterystyczne, odpowiednio, dla siarczków srebra (Ag–S–Ag) i disiarczków (R–S–S–R).^{206–208} Procesy przemian w zakresie grupy wiążącej w sposób bardziej szczegółowy pokazują pełne dane przedstawione na Rysunku 28c ujawniające, że proces tej przemiany jest widoczny począwszy od dozy przekraczającej 0,3 mC/cm², powyżej której pojawiają się nowe składowe sygnału S 2p. Pomimo tego, że całkowity spadek pierwotnego sygnału (R–S–Ag) dla dawek przekraczających ~50 mC/cm² jest duży tj. do poziomu zaledwie ~34% pierwotnej wartości, to całkowity sygnał S 2p ulega znacznie mniejszemu spadkowi do poziomu ~90% swojej pierwotnej wartości, co wynika z jednoczesnego wzrostu udziału w widmie nowych składowych (Ag–S–Ag oraz R–S–S–R). W szczególności udział oryginalnej składowej sygnału siarki (R–S–Ag) w monowarstwie, po procesie naświetlania jest równy temu jaki ma nowa składowa siarczkowa (Ag–S–Ag) tj. na poziomie ~38% całego mierzonego sygnału. Pozostała część sygnału, która jest na poziomie ~24% odpowiada powstawaniu disiarczków (R–S–S–R). Formowanie się siarczków i disiarczków jest wynikiem przerywania wiązania Ag–S w skutek naświetlania elektronowego i było obserwowane również we wcześniejszych badaniach przeprowadzonych dla monowarstw alkanotiołów na podłożu Au(111) i Ag(111).⁷⁷ Proces ten nie prowadzi jednak do efektywnego usuwania siarki z układu, której większość pozostaje związana z powstającą membraną CNM. Taki scenariusz potwierdza sygnał S 2p przedstawiony w ostatnim panelu Rysunku 27b, który został uzyskany dla membrany CNM po jej przetransferowaniu na podłoże wafla krzemowego pokrytego warstwą tlenku krzemu (SiO₂/Si) z wykorzystaniem warstwy PMMA, tak jak to przedstawiono schematycznie na Rysunku 26. W tym przypadku sygnał S 2p jest zdominowany przez dwa dublety z główną składową dla energii wiązania

$\sim 167,7$ eV (oznaczona kolorem różowym) oraz $\sim 163,4$ eV (oznaczona kolorem zielonym), które odpowiadają, odpowiednio, utlenionej siarce oraz grupie tiolowej. Silny sygnał utlenionej siarki wynika z przeprowadzania procesu transferu w warunkach atmosferycznych. Należy podkreślić, że źródłem sygnału siarki mierzonego na powierzchni membran jest wyłącznie pierwotna tiolowa grupa wiążąca, co potwierdza brak jakiegokolwiek sygnału S 2p w przypadku analizy przetransferowanych membran wykonanych z monowarstw BP2COO/Ag pokazany na Rysunku 29.

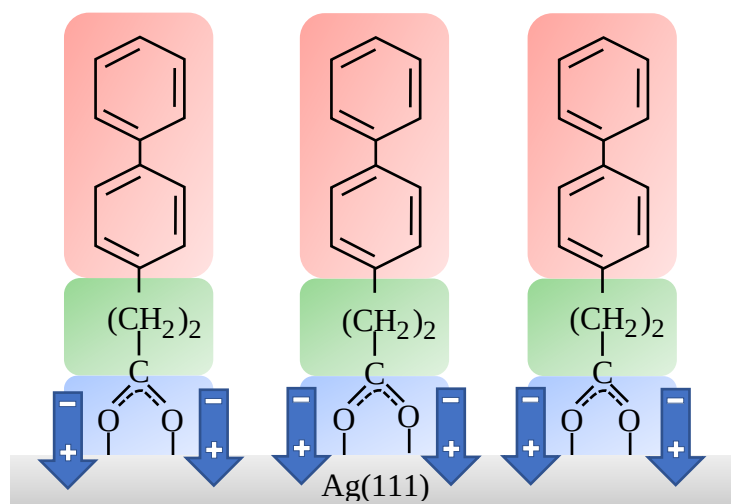


Rysunek 28. Analiza XPS monowarstw BP2S/Ag (lewa strona) oraz BP2COO/Ag (prawa strona). **(a,b)** Porównanie energii wiązania oraz intensywności sygnałów węgla C 1s w funkcji dozy elektronów o energii 50 eV użytych do naświetlania monowarstw **(c,d)** Porównanie znormalizowanej całkowitej powierzchni piku pochodzącego od sygnału grupy wiążącej (S- lub COO-) oraz jej poszczególnych składowych w funkcji dozy naświetlania wiązka elektronów o energii 50 eV.⁴⁸



Rysunek 29. Widmo XPS sygnału S 2p dla monowarstwy BP2COO/Ag(111) usieciowanej pełną dawką elektronów o energii 50 eV i przeniesionej na podłoże TEM.⁴⁸

Analogiczną analizę procesu naświetlania wiązką elektronów przeprowadzono dla monowarstwy BP2COO/Ag. Jak pokazano na Rysunku 27c dla nienaświetlanej warstwy widmo C 1s również w tym przypadku zdominowane jest przez główny sygnał pochodzący od aromatycznych pierścieni bifenyłowych o energii wiązania 283,6 eV (kolor czerwony). Towarzyszy mu mniejszy pik o energii 284,3 eV występujący dzięki obecności alifatycznego łącznika między pierścieniami, a grupą karboksylową (kolor ciemnozielony). W porównaniu z analogicznymi składowymi dla monowarstwy BP2S/Ag obie składowe są wyraźnie przesunięte w kierunku niższych energii wiązania o około 0,8 eV. Ten efekt był już obserwowany we wcześniejszej analizie monowarstw z szeregu BPnCOO/Ag^{47,49} i prawdopodobnie wynika z działania pola elektrostatycznego wywołanego powstaniem warstwy dipolowej.²⁰⁹ Grupa karboksylowa wiąże się jonowo z podłożem wraz z utworzeniem dwóch spolaryzowanych wiązań (O–Ag). Podczas tego procesu powstaje powierzchniowa warstwa dipolowa schematycznie przedstawiona na Rysunku 30, która powoduje niewielkie zwiększenie energii kinetycznej fotoelektronów emitowanych z obszaru monowarstwy znajdującą się ponad warstwą dipolową powodując tym samym odpowiednie obniżenie mierzonej energii wiązania zgodnie z równaniem (2). Obecność grupy karboksylowej jest widoczna w widmie C 1s poprzez niewielką składową przy energii wiązania 287,1 eV.^{47,49}



Rysunek 30. Schemat przedstawiający kierunek uzyskanej warstwy dipolowej na interfejsie molekula-podłoże wynikający z utworzenia wiązania Ag–O w monowarstwach typu BPnCOO/Ag.

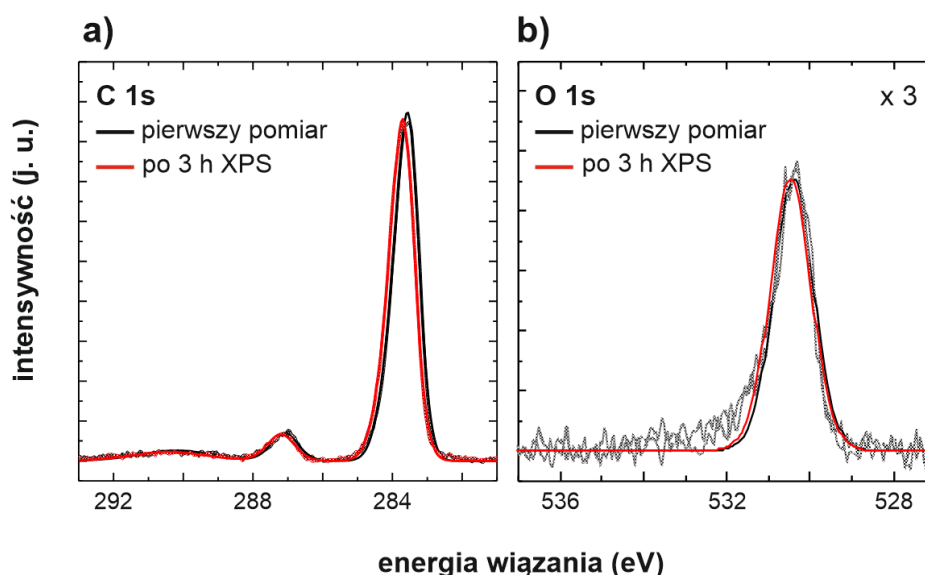
Znaczenie wyraźniejszą sygnaturą obecności grupy karboksylowej jest sygnał O 1s, który stanowi pojedynczy, symetryczny pik o energii wiązania $\sim 530,4$ eV potwierdzający symetryczne wiązanie obu tlenów do powierzchni srebra. Brak innych składowych wskazuje także na czystość uformowanej monowarstwy, w której utlenienie powierzchni Ag wynika jedynie z procesu wiązania się molekuł BP2COO tworzących monowarstwę. Podczas naświetlania próbek karboksylowych wiązką elektronową, spadek intensywności sygnału węgla jest zdecydowanie bardziej widoczny niż w przypadku monowarstwy BP2S/Ag. Dane zaprezentowane na Rysunku 27c pokazują bardzo wyraźny spadek intensywności całkowitego sygnału C 1s na poziomie $\sim 28\%$, co wskazuje na znacznie bardziej wydajny proces desorpcji tej monowarstwy w porównaniu do jej tiolowego analogu, dla którego spadek tego sygnału był na poziomie zaledwie $\sim 5\%$. Proces spadku sygnału C 1s w tym przypadku ulega saturacji dopiero dla dozy na poziomie ~ 40 mC/cm² odpowiadającej zakończeniu procesu sieciowania, który powstrzymuje dalszą desorpcję monowarstwy. Warto zauważyć, że w przypadku monowarstwy BP2S/Ag zakończenie procesu sieciowania następuje już przy znacznie mniejszej dozie tj. ~ 10 mC/cm², co wskazuje na jego znacznie większą wydajność. Ponadto, jak pokazano na Rysunku 28b, spadkowi sygnału C 1s towarzyszy w przypadku monowarstw BP2COO/Ag dodatkowe wyraźne przesunięcie położenia głównej komponenty sygnału C 1s, odpowiadającej energii wiązania $\sim 283,6$ eV, w kierunku wyższych energii wiązania $\sim 284,4$ eV, czyli do położenia, które jest bardzo zbliżone do

tego, jakie było obserwowane dla monowarstwy BP2S/Ag ($\sim 284,4$ eV). Obserwacja ta wskazuje na to, że proces naświetlania zniszczył pierwotną warstwę dipolową powstałą w wyniku formowania wiązań Ag–O, co spowodowało przesunięcie pozycji sygnału C 1s do tej, jaka jest obserwowana dla analogicznej monowarstwy BP2S/Ag, gdzie kowalencyjne wiązanie Ag–S jest w bardzo niewielkim stopniu spolaryzowane. Jak pokazują dane przedstawione na Rysunku 28d, taki proces potwierdza także zachowanie sygnału O 1s, którego intensywność całkowita dla dawki 150 mC/cm^2 zanika niemal całkowicie. W trakcie procesu naświetlania wiązką elektronową sygnał O 1s $\sim 530,4$ eV, odpowiadający pierwotnemu podwójnemu wiązaniu grupy karboksylowej do powierzchni srebra, ulega redukcji, czemu towarzyszy pojawianie się dodatkowych składowych dla energii wiązania $\sim 531,4$ eV oraz $\sim 533,0$ eV związanych z formowaniem się, odpowiednio, grupy C=O (niebieska składowa na Rysunku 27c) oraz C–O/C–OH (zielona składowa na Rysunku 27c) jako przejściowej konfiguracji wiązania molekula–powierzchnia poprzedzającej praktycznie całkowitą eliminację tlenu w tym układzie.

Porównanie szybkości zmian sygnałów C 1s oraz O 1s przedstawione na Rysunku 28b i 28d pokazuje, że proces eliminacji tlenu rozpoczyna się już dla dozy powyżej $\sim 1 \text{ mC/cm}^2$ i jest w pełni skorelowany ze spadkiem całkowitego sygnału C 1s, potwierdzając wydajną desorpcję molekuł w wyniku przerywania ich wiązania chemicznego z powierzchnią. Proces desorpcji jest w naturalny sposób zatrzymywany poprzez proces sieciowania nawet w przypadku zerwania wiązania molekuly z podłożem. Tak jak wskazano powyżej proces sieciowania w przypadku monowarstw BP2COO/Ag ulega saturacji dla kilkukrotnie wyższej dozy naświetlania ($\sim 40 \text{ mC/cm}^2$) w porównaniu do tej jaką obserwowano dla monowarstw BP2S/Ag ($\sim 10 \text{ mC/cm}^2$). Ta różnica jest najprawdopodobniej skutkiem bardzo wydajnego procesu desorpcji monowarstwy BP2COO/Ag przy znacznie niższych dozach ($\sim 1 \text{ mC/cm}^2$) w wyniku procesu eliminacji wiązania Ag–O, co prowadzi do zmniejszenia gęstości monowarstwy obniżając w ten sposób najwyraźniej szansę tworzenia nowych wiązań chemicznych pomiędzy molekułami.

Aby wykluczyć, że obserwowane zmiany w strukturze BP2COO/Ag, zachodzące już przy niewielkich dozach promieniowania, mogą być skutkiem modyfikacji tych monowarstw podczas samego procesu akwizycji danych XPS (np. w wyniku emisji wtórnych elektronów) przeprowadzono dodatkowe pomiary kontrolne. W tym celu

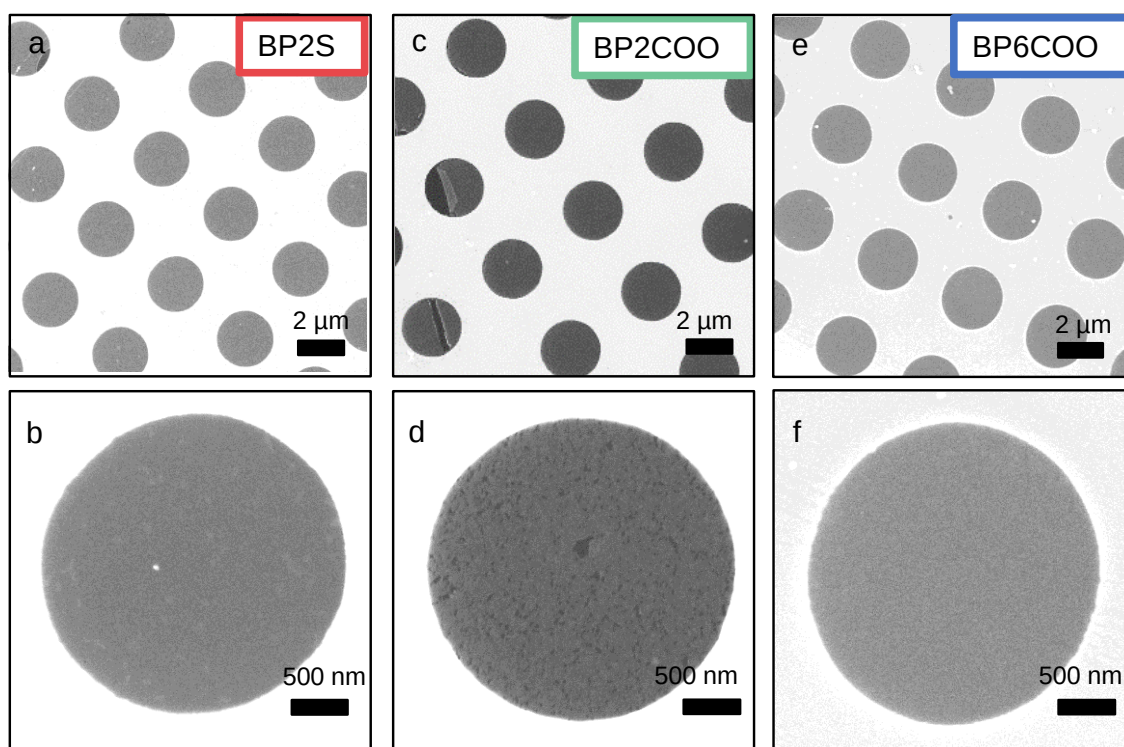
prowadzono ciągłą analizę XPS BP2COO/Ag w czasie 3 godzin, który odpowiada sumarycznemu czasowi ekspozycji tych monowarstw podczas akwizycji wszystkich danych XPS w czasie analizy procesu naświetlania wiązką elektronową. Wyniki tych pomiarów w zakresie sygnałów C 1s oraz O 1s, są przedstawione na Rysunku 31 i ujawniają jedynie bardzo niewielką modyfikację tych sygnałów na poziomie bliskim dokładności pomiarowej eksperymentu.



Rysunek 31. Widma XPS sygnału węgla C 1s (a) i tlenu O 1s (b) dla monowarstwy BP2COO/Ag pierwotnej (kolor czarny) i po 3-godzinnej ekspozycji na promieniowanie stosowane podczas pomiarów XPS (kolor czerwony).⁴⁸

Zwiększona wydajność procesu desorpcji w przypadku monowarstw BP2COO/Ag prowadzi do znacznie większej redukcji w grubości monowarstwy, która jest omówiona w następnym paragrafie, oraz jest także widoczna na zdjęciach z mikroskopu SEM uzyskanych przez grupę Prof. Turchanina dla odpowiednich nanomembran węglowych przedstawionych na Rysunku 32. Obrazy SEM potwierdzają możliwość wytworzenia w przypadku obu typów analogicznych monowarstw tj. BP2S/Ag oraz BP2COO/Ag wolnostojących nanomembran węglowych po ich przeniesieniu na standardową siatkę mikroskopu transmisyjnego (tzw. *holey grid*). Membrany te zostały wykonane przy wykorzystaniu wiązki elektronów (50 eV) i całkowitej dozy 50 mC/cm², która jak pokazano powyżej jest wystarczająca do saturacji procesu sieciowania dla obu typów monowarstw. W przypadku zastosowania monowarstw BP2S/Ag widoczna jest wysoka jakość uzyskanych nanomembran węglowych, które nie ujawniają zarówno makroskopowych defektów (Rysunek 32a) jak i powstawania sieci nanoporów (Rysunek 32b). Wyniki uzyskane z wykorzystaniem molekuł BP2S osadzonych na podłożu Ag(111), są całkowicie zbieżne z tymi jakie raportowano we wcześniejszych pracach

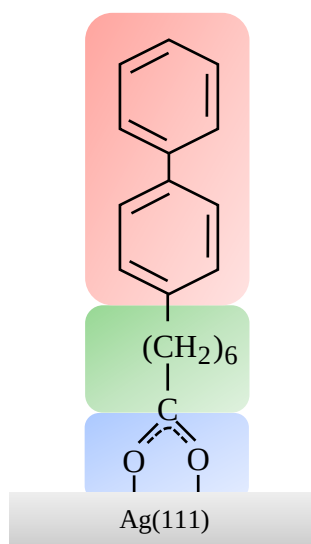
analizujących formowanie CNMs z wykorzystaniem aromatycznych monowarstw tioli na podłożu Au(111).¹⁴⁹ Istotna różnica w strukturze otrzymanych CNMs jest jednak widoczna w przypadku analogicznej monowarstwy z karboksylową grupą wiążącą BP2COO/Ag (Rysunek 32c), która (zwłaszcza przy wykorzystaniu obrazów SEM odpowiadających większemu powiększeniu - Rysunek 32d) ujawnia wysoką koncentrację porów o rozmiarach rzędu ~50 nm. Ten efekt nie jest zupełnie zaskakujący biorąc pod uwagę znacznie bardziej wydajną desorpcję i związaną z nią utratę węgla w przypadku prowadzenia procesu naświetlania monowarstw BP2COO/Ag w stosunku do BP2S/Ag, tak jak zostało to omówione powyżej.



Rysunek 32. Zdjęcia SEM nanomembran węglowych na podłożach *holey grid*, powstałych w wyniku sieciowania monowarstw (a,b) BP2S/Ag, (c,d) BP2COO/Ag (e,f) BP6COO/Ag przy użyciu niskoenergetycznej wiązki elektronów (50 eV) o sumarycznej dawce 150 mC/cm².⁴⁸

Aby zwiększyć grubość wykorzystywanej monowarstwy a przez to wpłynąć na grubość uzyskiwanej CNMs i zmniejszyć jej porowatość podjęto próbę wykorzystania analogicznej hybrydowej monowarstwy, ale ze znacznie dłuższym ($n = 6$) łańcuchem alkilowym tj. monowarstwy BP6COO/Ag (schematycznie pokazanej na Rysunku 33). Wcześniejsze badania spektroskopowe (XPS oraz IRRAS) przeprowadzone dla tych monowarstw w grupie Prof. Piotra Cyganika potwierdziły formowanie przez nie podobnych gęsto upakowanych struktur do tych, jakie tworzą monowarstwy BP2COO/Ag⁴⁹ z wytworzeniem podwójnego symetrycznego wiązania Ag–O do podłoża

Ag(111). Jak pokazano na Rysunku 32e oraz 32f uzyskane w ten sposób CNMs charakteryzują się brakiem obserwowanych wcześniej defektów w postaci formowania dużych nanoporów. Ten efekt był bezpośrednią motywacją przeprowadzenia szczegółowych badań procesu naświetlania wiązką elektronową dla szeregu homologicznego monowarstw BPnCOO/Ag, jakie przedstawiono w następnym rozdziale pracy.



Rysunek 33. Schemat monowarstwy BP6COO/Ag.

6.2.3. Analiza grubości monowarstw/nanomembran

Kolejnym krokiem analizy układów BP2S/Ag oraz BP2COO/Ag było określenie zmiany grubości monowarstw wywołanej procesem naświetlania, co pozwoli określić także grubość powstających nanomembran węglowych. Jedną z metod, jaka jest wykorzystywana podczas określania grubości przy pomocy pomiarów XPS jest analiza stosunku sygnałów podłoża, na którym jest uformowana monowarstwa oraz węgla.²⁷ W tym celu należy rozważyć zależność między intensywnością danego emitowanego sygnału Ag 3d oraz C 1s, a grubością monowarstwy, które na podstawie prawa Lamberta-Beera można opisać zależnością:

$$I_{Ag3d} = I_{Ag3d}^0 \cdot \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{Ag3d}}\right), \quad I_{C1s} = I_{C1s}^0 \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{d-z}{\lambda_{C1s}}\right)\right] \quad (6)$$

gdzie: I_{Ag3d}^0 oraz I_{C1s}^0 – stałe eksperymentalne

d – grubość monowarstwy

z – grubość grupy wiążącej: C–S–Ag (0,35 nm) lub C–O–Ag (0,28 nm),

$\lambda_{Ag3d/C1s}$ – średnia droga swobodna elektronu emitowanego z poziomu odpowiednio Ag 3d ($\lambda_{C1s} = 2,8$ nm) oraz C 1s ($\lambda_{Ag3d} = 2,7$ nm), obliczona na podstawie równania:

$$\lambda = k \cdot E_{kin}^p \quad (7)$$

dla $k = 0,3$ oraz $p = 0,64$.²¹⁰

Stosunek analizowanych sygnałów można, zatem wyrazić za pomocą wzoru:

$$\frac{I_{C1s}}{I_{Ag3d}} = K \cdot \frac{\left[1 - \exp\left(-\frac{d-z}{\lambda_{C1s}}\right)\right]}{\exp\left(-\frac{d}{\lambda_{Ag3d}}\right)} \quad (8)$$

gdzie: $K = \frac{I_{C1s}^0}{I_{Ag3d}^0}$ – stała kalibracyjna wyznaczona na podstawie pomiarów referencyjnych.⁹¹

Wartość K wyznaczono dla oktadekanetoliu (ODT) na podłożu Ag(111), jako pomiaru referencyjnego zgodnie ze wzorem:

$$K = \frac{I_{C1s}^0}{I_{Ag3d}^0} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{d}{\lambda_{Ag3d}}\right)}{\left[1 - \exp\left(-\frac{d-z}{\lambda_{C1s}}\right)\right]} \quad (9)$$

Do oszacowania stałej przyjęto wartości $d = 2,24$ nm,⁷⁷⁷ $z = 0,28$ nm²¹¹ oraz intensywności pików uzyskane podczas pomiarów XPS. Następnie w sposób graficzny wyznaczono grubości monowarstw BP2S/Ag oraz BP2COO/Ag przed i po naświetlaniu dawką 150 mC/cm^2 o energii 50 eV. Otrzymane wartości przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Zestawienie otrzymanych grubości monowarstw przed i po naświetlaniu wiązką elektronową (150 mC/cm^2) o energii 50 eV.

Nazwa próbki	Grubość monowarstwy przed naświetlaniem [nm]	Grubość monowarstwy po naświetlaniu [nm]
BP2S/Ag	$1,7 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$
BP2COO/Ag	$1,4 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$
BP6COO/Ag	$1,8 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$

Można zauważyć, że spadek grubości monowarstwy tiolowej BP2S/Ag jest bardzo niewielki i wynosi jedynie $\sim 0,1$ nm, czyli około 6% pierwotnej grubości. Wynik ten jest skorelowany z nieznacznym spadkiem intensywności sygnału węgla ($\sim 5\%$) dla tej monowarstwy. W przypadku BP2COO/Ag wyliczony spadek grubości jest znacznie większy i wynosi $\sim 0,3$ nm, co stanowi około 21% początkowej grubości tej monowarstwy

i jest również dobrze skorelowany ze znaczącym spadkiem sygnału węgla w tym układzie (~25%). Na kolejnym etapie doświadczenia podjęto próbę stworzenia układu, który mógłby zrekompensować tak dużą stratę materiału, jaka występuje w przypadku próbki BP2COO/Ag. W tym celu zbadano związek o zbliżonej gęstości upakowania i orientacji cząsteczek, a jednocześnie zawierający dłuższy łańcuch alifatyczny (BP6COO/Ag) uzyskując redukcję grubości ~22%.

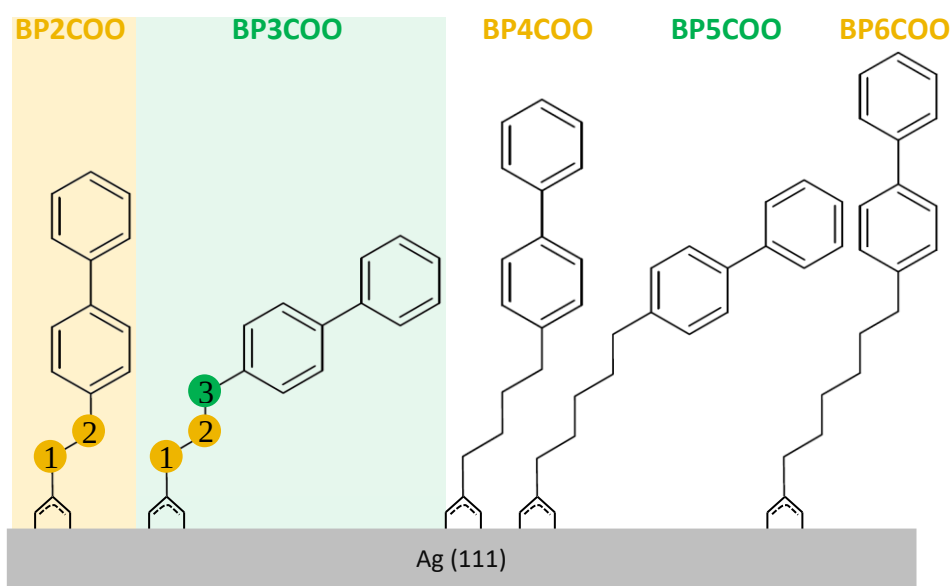
6.2.4. Wnioski

Celem tej części pracy było zbadanie wpływu modyfikacji grupy wiążącej $S \rightarrow COO$ na proces modyfikacji monowarstw organicznych pod wpływem niskoenergetycznej (50 eV) wiązki elektronowej. Badania przeprowadzono poprzez porównanie tego procesu dla dwóch analogicznych pod względem budowy chemicznej oraz struktury upakowania hybrydowych alifatyczno-aromatycznych monowarstw SAM na podłożu srebra tj. monowarstw BP2S/Ag oraz BP2COO/Ag. Przeprowadzone pomiary ujawniły, że o ile w obu przypadkach zachodzą identyczne i konkurujące ze sobą procesy desorpcji i sieciowania monowarstwy, to wydajność tych procesów jest w obu przypadkach zupełnie inna. Zmiana grupy wiążącej z tiolowej na karboksylową wyraźnie zwiększa wydajność zarówno przerywania pierwotnego wiązania molekula–podłoże jak i usuwania atomu wiążącego. Proces ten, w przeciwieństwie do tradycyjnie wykorzystywanych monowarstw na bazie tioli, prowadzi po raz pierwszy do możliwości formowania nanomembran węglowych (CNMs) bez ich zanieczyszczenia pozostałymi po procesie sieciowania grupami tiolowymi, które z uwagi na swoją dużą aktywność chemiczną mogą ograniczać zastosowanie CNMs w procesach nanofiltracji. Znacznie bardziej wydajny proces desorpcji grupy wiążącej w przypadku karboksylowej grupy wiążącej prowadzi jednocześnie do istotnego zmniejszenia grubości naświetlanej monowarstwy oraz zmniejszenia wydajności procesu jej sieciowania. W skutek obu tych procesów CNMs powstające po naświetleniu BP2COO/Ag charakteryzują się zwiększoną koncentracją defektów w postaci nanoporów. Jak pokazano, poprzez zastosowanie dłuższego łącznika alifatycznego tj. monowarstwy BP6COO/Ag problem ten może zostać całkowicie wyeliminowany. W ten sposób przedstawione w tym rozdziale badania przeprowadzone dla modelowych układów SAM wskazują na możliwość zmiany strategii formowania CNMs i oparciu jej na wykorzystaniu monowarstw SAM na bazie karboksyli, co stwarza

unikalną możliwość tworzenia czysto węglowych CNMs. Należy podkreślić, że zarówno modyfikacja grupy wiążącej z tiolowej na karboksylową, jak również wykorzystanie podłoża srebra zamiast złota, upraszcza proces formowania CNM z uwagi na: (i) znaczenie prostszą i tańszą syntezę związków na bazie karboksyli w porównaniu do tioli, (ii) niższe koszty wytwarzania podłoży srebrnych w stosunku do złotych oraz (iii) bardzo szybki i wydajny proces formowania monowarstw SAM na bazie karboksyli, który zachodzi około 300 razy szybciej w porównaniu do tioli.

6.3. Wpływ modyfikacji długości łańcucha alifatycznego w hybrydowych monowarstwach BPnCOO/Ag na proces ich modyfikacji wiązką elektronową - efekt parzystości.

W poniższych podrozdziałach opisano analizę modyfikacji struktury hybrydowych monowarstw BPnCOO/Ag ($\text{H}-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-(\text{CH}_2)_n-\text{COO}/\text{Ag}$, $n = 2-6$) przedstawionych na Rysunku 34 wywołanych poprzez niskoenergetyczną wiązką elektronów o energii 50 eV. Proces modyfikacji badano poprzez wykorzystanie spektroskopii XPS analizując układ sekwencyjnie dla kolejnych dawek naświetlania w zakresie do $150 \text{ mC}/\text{cm}^2$. Skupiono się na szczegółowej analizie sygnałów srebra, węgla i tlenu, dzięki której wyznaczono zmiany grubości, energii wiązania, szerokości połówkowej oraz rzeczywistej koncentracji tlenu w układach na każdym z etapów naświetlania. Przedstawione w kolejnych rozdziałach wyniki opublikowano w postaci artykułu naukowego w czasopiśmie *Journal of Physical Chemistry C*.⁹⁰



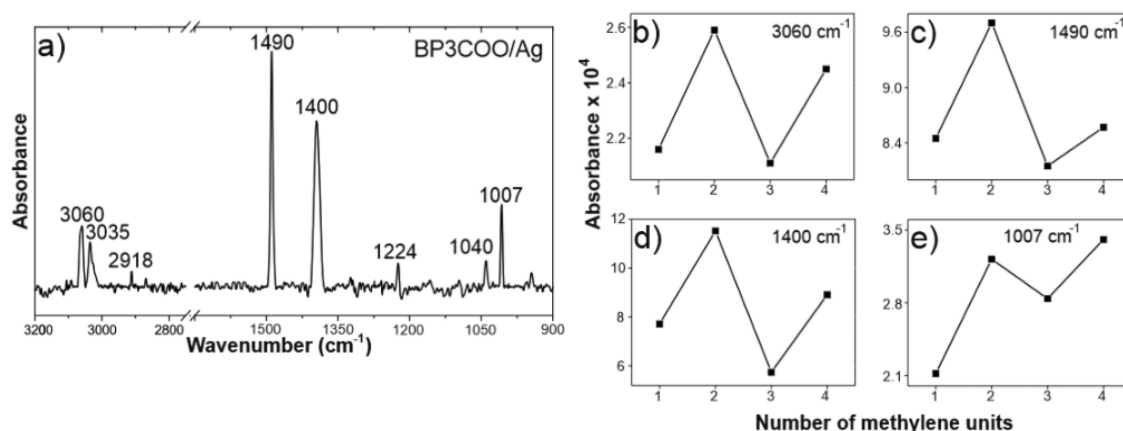
Rysunek 34. Schemat przedstawiający molekuly BPnCOO/Ag dla $n = 2-6$ wykorzystane podczas analizy.

6.3.1. Motywacja badań

Podstawowym celem przeprowadzenia analizy przedstawionej w tym rozdziale było zbadanie wpływu struktury monowarstw SAM z karboksylową grupą wiążącą na przebieg procesu ich modyfikacji poprzez oddziaływanie z wiązką elektronową. Badania przedstawione w poprzednim rozdziale z wykorzystaniem dwóch modelowych hybrydowych układów SAM z tiolową oraz karboksylową grupą wiążącą ujawniły, że modyfikacja grupy wiążącej z tiolowej na karboksylową w bardzo istotny sposób wpływa na proces modyfikacji monowarstw SAM przez wiązkę elektronową. Jak pokazano zmiana ta prowadzi do usuwania grupy wiążącej, co otwiera możliwość formowania nowego typu czysto węglowych CNMs. Proces ten prowadzi jednak także do znaczącej redukcji grubości monowarstwy, co może skutkować zwiększoną koncentracją defektów w CNMs. Analiza przeprowadzona dla monowarstwy z dłuższym łańcuchem alifatycznym pokazała, że problem ten może być wyeliminowany wskazując jednocześnie na istotną rolę, jaką pełni ten element struktury hybrydowej monowarstwy BPnCOO/Ag w procesie jej modyfikacji przez wiązkę elektronową. W celu szerszego zbadania tej roli zdecydowano się wykonać analizę serii homologicznej BPnCOO/Ag, w której długość łańcucha alifatycznego jest określona poprzez parametr n w zakresie $n = 2-6$. Podstawą do rozpoczęcia tych badań była wcześniejsza, szczegółowa analiza mikroskopowa i spektroskopowa struktury monowarstw szeregu BPnCOO/Ag dla $n = 1-4$,⁴⁹ której współautorką była autorka niniejszej pracy. Na potrzeby niniejszej pracy wyniki te zostaną omówione poniżej jedynie skrótowo.

W ramach analizy spektroskopowej przeprowadzono najpierw pomiary IRRAS ujawniające (Rysunek 35), że w przypadku wszystkich analizowanych molekuł są one związane z podłożem Ag(111) podwójnym wiązaniem Ag–O. Ponadto zarówno w przypadku drgania pochodzącego od grupy wiążącej ($\sim 1400\text{ cm}^{-1}$), jak i trzech intensywnych pików wynikających z drgań pierścieni ($\sim 3060\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1490\text{ cm}^{-1}$ oraz $\sim 1007\text{ cm}^{-1}$) obserwowano zmiany intensywności tych sygnałów w funkcji parzystości parametru n . Efekt ten wynika głównie ze zmiany orientacji wiążącej grupy karboksylowej oraz części bifenyłowej molekuł względem metalicznego podłoża w zależności od parzystej (mniejsze pochylenie) lub nieparzystej (większe pochylenie) liczby grup metylenowych w łańcuchu alifatycznym. Podobny efekt parzystości w orientacji części bifenyłowej o tej samej fazie i podobnej amplitudzie był obserwowany

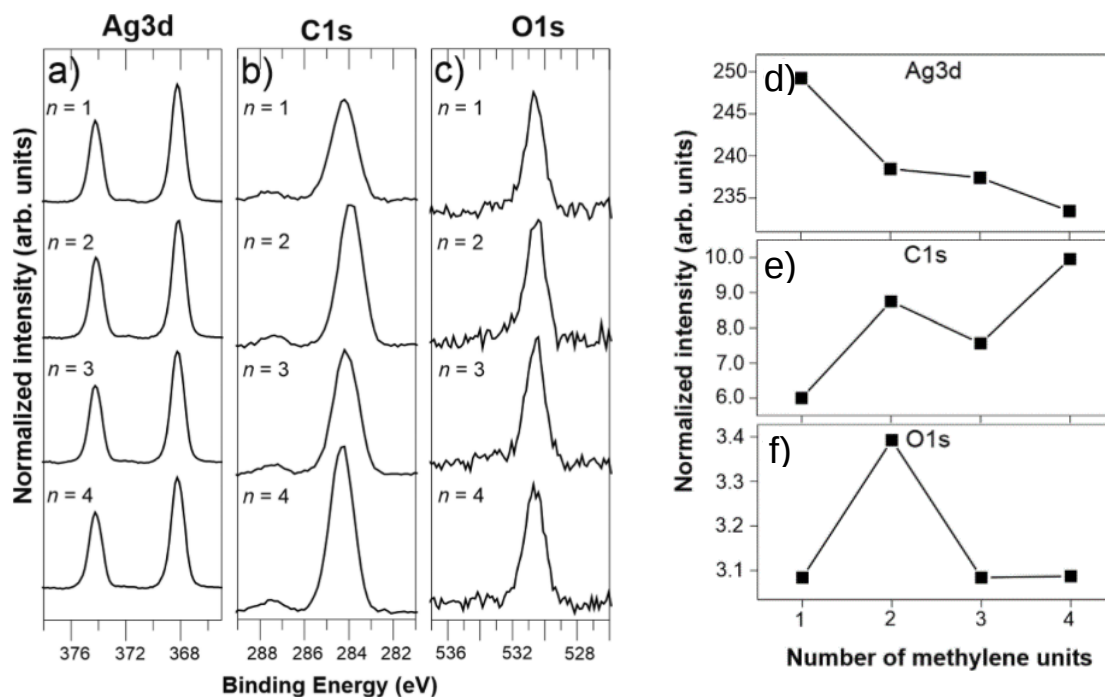
wcześniej dla analogicznych monowarstw z tiolową (BPnS/Ag)⁷³ i selenolową (BPnSe/Ag)²¹² grupą wiążącą, co wynika z podobnej geometrii wiązania molekuł do podłoża w tych trzech grupach. Kąt wiązania między podłożem, a grupą czołową oraz pierwszym atomem węgla (Ag–S/Se–C–) w monowarstwach BPnS/Ag oraz BPnSe/Ag jest zbliżony do $\sim 180^\circ$, a zatem jest niemal prostopadły do płaszczyzny podłoża Ag(111). Analogiczne, zbliżone do prostopadłego, ułożenie występuje również w związkach z karboksylową grupą wiążącą, co pokazały już wczesne badania monowarstw alifatycznych na podłożu Ag(111).⁸⁸ Co istotne zmiana nachylenia grupy wiążącej do podłoża widoczna dla monowarstw BPnCOO/Ag jest w pełni skorelowana z pochyleniem grupy bifenyłowej (ta sama faza efektu parzystości). Ta korelacja jest uzasadniona sterycznie biorąc pod uwagę, że wraz ze zwiększeniem nachyleniem grupy bifenyłowej dla nieparzystych przedstawicieli serii BPnCOO/Ag zwiększa się także odległość między sąsiednimi cząsteczkami, która w pewnym stopniu może być skompensowana (tak, aby utrzymać jak największą gęstość upakowania molekuł na powierzchni obniżając energię całego układu) poprzez nachylenie płaszczyzny grupy COO- jak pokazano schematycznie na Rysunku 38.



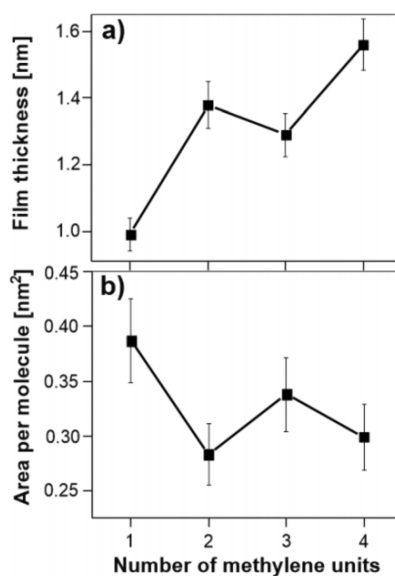
Rysunek 35. (a) Widmo IRRAS monowarstwy BPnCOO na przykładzie próbki o $n = 3$. (b–e) Intensywności poszczególnych pików uzyskanych podczas pomiarów IRRAS w funkcji liczby grup metylenowych (n) ukazujące efekt parzystości. Rysunek z pracy [49].

Taki obraz strukturalnego efektu parzystości potwierdziły również pomiary wykonane przy pomocy spektroskopii XPS w zakresie sygnałów Ag 3d, C 1s oraz O 1s (Rysunek 36). Spadek sygnału Ag 3d wraz ze wzrostem liczby n , a więc i grubości monowarstwy, która tłumí ten sygnał, nie jest monotoniczny i wykazuje niewielki, ale widoczny efekt parzystości. Efekt ten jest skorelowany z silnym i odwrotnym efektem parzystości widocznym w sygnale C 1s, co wskazuje na występowanie efektu parzystości w grubości

monowarstwy, który bezpośrednio potwierdza pomiar tej wielkości na podstawie XPS przedstawiony na Rysunku 37a. Wyniki te są w pełni skorelowane z przedstawianymi wcześniej pomiarami IRRAS, to znaczy większa grubość parzystych monowarstw serii BPnCOO/Ag jest skorelowana z mniejszym pochyleniem w kierunku podłoża zarówno grupy bifenyłowej jak i płaszczyzny wiązania grupy karboksylowej.

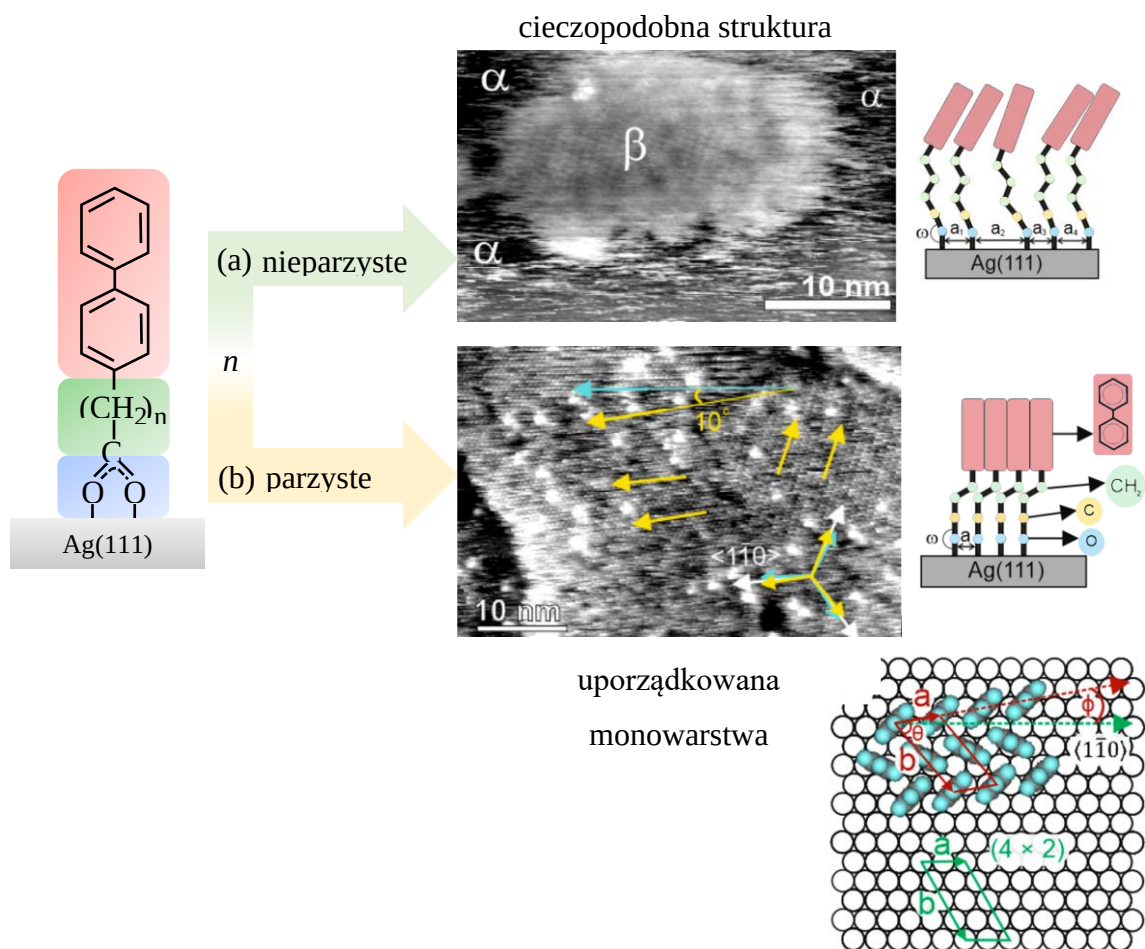


Rysunek 36. Widma XPS próbek BPnCOO/Ag dla $n = 1-4$ sygnałów (a) Ag 3d (b) C 1s i (c) O 1s oraz intensywności sygnałów (d) Ag 3d (e) C 1s i (f) O 1s w funkcji liczby grup metylenowych (n). Rysunek z pracy [49].



Rysunek 37. (a) Grubość monowarstwy wyznaczone na podstawie pomiarów XPS oraz (b) powierzchnia na molekułę określona na podstawie pomiarów STM i XPS w funkcji liczby grup metylenowych dla serii BPnCOO/Ag ($n = 1-4$). Rysunek z pracy [49].

Bardzo interesujące wyniki dostarczyła analiza mikroskopowa przy pomocy STM pokazując zasadnicze różnice w strukturze parzystych i nieparzystych członków serii BP n COO/Ag (Rysunek 38).⁴⁹ Pomiary przeprowadzone dla parzystych monowarstw ujawniły formowanie wysoce uporządkowanych struktur o bardzo podobnej, ukośnej, komórce elementarnej, której wymiary są zbliżone do współmiernej komórki (4×2) na powierzchni Ag(111). Tak jak schematycznie przedstawiono to na Rysunku 38b komórka ta jest jednak zrotowana o niewielki kąt ϕ (wynoszący $\sim 10^\circ$ dla $n = 2$ oraz $\sim 5^\circ$ dla $n = 4$) względem kierunków $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ podłoża Ag(111). Biorąc pod uwagę dwie cząsteczki na komórkę elementarną, powierzchnia na cząsteczkę w tej strukturze wynosi $\sim 0,28 \text{ nm}^2$. Analogiczne pomiary mikroskopowe przeprowadzone dla nieparzystych monowarstw ($n = 1$ oraz $n = 3$) ujawniły koegzystencję dwóch faz (α i β) na powierzchni Ag(111) (Rysunek 38a). Zdecydowana większa część powierzchni jest pokryta nieuporządkowaną, cieczipodobną fazą α , co wskazuje na wysoką ruchliwość molekuł lub, w przypadku $n = 3$ także dodatkowo wysoką ruchliwość atomów wierzchniej warstwy podłoża Ag(111) pod wpływem igły STM. Słabo uporządkowana faza β stanowi jedynie niewielkie wyspy o wymiarach $\sim 5\text{--}15 \text{ nm}$, które również nie są stabilne podczas skanowania. Aby ocenić gęstość upakowania molekuł na powierzchni również w przypadku kwasi-ciekłej struktury nieparzystych monowarstw z $n = 1$ oraz $n = 3$, dla których nie można przeprowadzić analizy STM z rozdzielczością molekularną, posłużono się pomiarami XPS. Zakładając, że intensywność sygnału O 1s, po uwzględnieniu atenuacji tego sygnału przez monowarstwę, jest proporcjonalna do gęstości upakowania molekuł wyliczono gęstość dla nieparzystych monowarstw używając gęstości monowarstw parzystych wyznaczonej z pomiarów STM jako referencji (Rysunek 37b). Uzyskane wyniki potwierdziły występowanie efektu parzystości również w gęstości upakowania monowarstw BP n COO/Ag, która jest wyższa dla parzystych członków serii. Rozszerzenie analizy spektroskopowej (XPS i IRRAS) o monowarstwy BP5COO/Ag oraz BP6COO/Ag zostało przedstawione w innej pracy¹⁹⁰ realizowanej w grupie Prof. Cyganika. Pomiary te potwierdził występowanie efektu parzystości dla homologicznej serii BP n COO/Ag z $n = 2\text{--}6$ w zakresie zmian grubości i gęstości upakowania monowarstw.



Rysunek 38. Schemat przedstawiający podstawowe różnice między uporządkowaniem monowarstw BPnCOO/Ag dla n : (a) nieparzystego na przykładzie BP3COO/Ag oraz (b) parzystego na przykładzie BP4COO/Ag. Monowarstwa nieparzysta charakteryzuje się słabym uporządkowaniem ze skośną orientacją pierścieni bifenylowych oznaczonych kolorem czerwonym oraz zwiększoną i nierównomierną odległością między sąsiadującymi cząsteczkami (a). Monowarstwa parzysta charakteryzuje się o wysokim stopniu uporządkowania z pionowym (w przybliżeniu) ułożeniem pierścieni bifenylowych ($\omega \sim 180^\circ$, oznacza kąt między wiązaniami -Ag-O-C-) i równomiernymi odległościami międzymolekularnymi. Rysunek zaadaptowany z pracy [49].

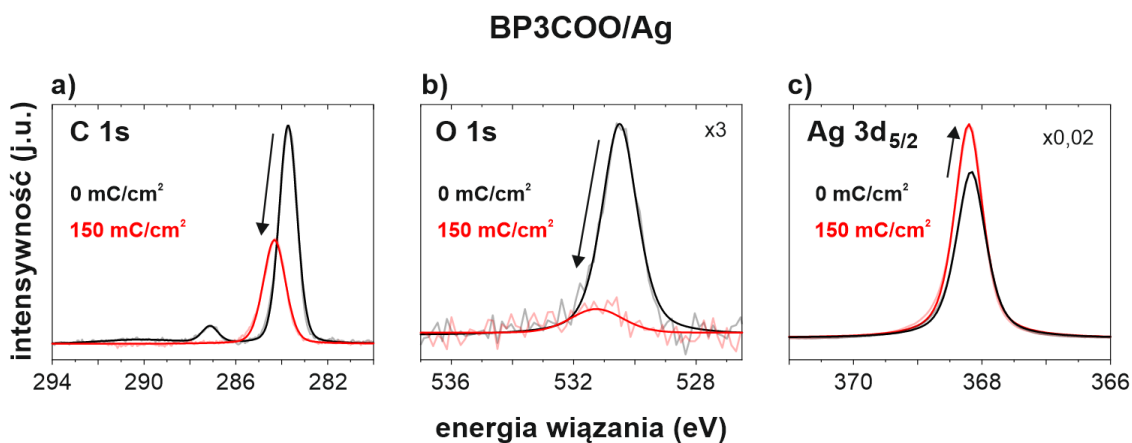
Obserwowany efekt parzystości w strukturze monowarstw serii BPnCOO/Ag jest podobny do tego jaki był obserwowany wcześniej dla monowarstw BPnS(Se)/Au, w których jako grupę kotwiczącą zastosowano atom S lub Se.^{35,68} Podobnie jak w przypadku analizy układów BPnS(Se)/Au źródłem tego efektu w przypadku serii BPnCOO/Ag jest kooperatywny lub konkurencyjny sposób w jaki czynniki decydujące o energii monowarstwy wchodzą we wzajemną interakcję. Tymi czynnikami są (i) gęstość upakowania molekuł na powierzchni, (ii) oddziaływania między-molekularne oraz (iii) orientacja wiązania molekula-metal. W przypadku parzystych monowarstw serii BPnCOO/Ag niewielki kąt pochylenia grupy bifenylowej pozwala na jednoczesne, kooperatywne, uzyskanie (i) wysokiej gęstości upakowania, (ii) maksymalnych

oddziaływań między-molekularnych (zdeteminowanych głównie przez oddziaływania π - π między zachodzącymi na siebie pierścieniami) oraz (iii) niskoenergetycznej, wertykalnej, orientacji wiązania grupy karboksylowej z powierzchnią Ag(111). Dodanie lub odjęcie jednej grupy metylenowej, czyli przejście do nieparzystych monowarstw zmienia radykalnie tę relację. Z uwagi na pochylenie grupy bifenylovej i stworzenie sterycznej zawady, następuje w tym przypadku zwiększenie dystansu pomiędzy molekułami, czego skutkiem jest zmniejszenie gęstości upakowania oraz oddziaływań międzymolekularnych. Aby zoptymalizować wkład tych dwóch pierwszych członów energetycznych i obniżyć energię układu konieczne jest zwiększenie pochylenia karboksylowej grupy wiążącej, co jest jednak związane z przyjęciem mniej korzystnej energetycznie konfiguracji wiązania do podłoża. W ten sposób dwa pierwsze czynniki energetyczne konkurują z trzecim czynnikiem prowadząc do destabilizacji całego układu. Powyższa argumentacja może wyjaśnić powstawanie uporządkowanych struktur molekularnych w przypadku bardziej stabilnych energetycznie monowarstw parzystych i formowanie kwazi-ciekłej struktury w przypadku mniej stabilnych monowarstw nieparzystych. Należy podkreślić, że obserwowany w przypadku struktury monowarstw BPnCOO/Ag efekt parzystości, który decyduje o tym czy monowarstwa jest uporządkowana krystalicznie czy też nie, jest znacznie silniejszy niż w przypadku analizowanych wcześniej monowarstw BPnS(Se)/Au, dla których zmiana parzystości powodowała jedynie zmianę w strukturze krystalicznej.

Ten silny, strukturalny, efekt parzystości występujący w monowarstwach BPnCOO/Ag stwarza unikalną możliwość przetestowania, w jakim stopniu modyfikacja geometrii adsorpcji (szkielet molekularny i grupa wiążąca), gęstości upakowania oraz rodzaju uporządkowania 2D (krystaliczny vs. kwazi-ciekły) SAM-ów może wpływać na ich modyfikację przez wiązkę elektronów, a w konsekwencji na proces tworzenia CNM. Należy podkreślić, że analiza ta ma także znaczenie szerszy kontekst biorąc pod uwagę, że strukturalne efekty parzystości obserwowane były w wielu innych typach monowarstw SAM, tak jak to zostało przedstawione w jednej z prac przeglądowych²¹³ na ten temat.

6.3.2. Ogólny charakter zmian w widmach XPS monowarstw BPnCOO/Ag wywołany przez proces naświetlania wiązką elektronów o energii 50 eV.

Ogólny charakter zmian, jakie są widoczne w XPS w zakresie intensywności sygnałów C 1s, O 1s oraz Ag 3d_{5/2} uzyskanych dla monowarstw serii BPnCOO/Ag ($n = 2-6$) przed i po procesie naświetlania elektronowego wiązką o energii 50 eV jest analogiczny do tych, jakie były już przedstawione w poprzednim rozdziale opisującym analizę monowarstw BP2COO/Ag. Przykładem mogą być tutaj dane uzyskane dla monowarstwy BP3COO/Ag (Rysunek 39), które umożliwiają porównanie widm otrzymanych przed procesem naświetlania (kolor linii czarny) oraz po całkowitej dawce elektronów wynoszącej 150 mC/cm² (kolor linii czerwony).



Rysunek 39. Przykładowe widma XPS sygnałów (a) C 1s, (b) O 1s oraz (c) Ag 3d monowarstwy BP3COO/Ag(111) wraz z dopasowanymi pikami odpowiednich składowych. Kolorem czarnym i czerwonym oznaczono odpowiednio pomiar przed naświetlaniem oraz po całkowitej dawce elektronów 150 mC/cm² o energii 50 eV. Strzałkami oznaczono kierunek zachodzących zmian w wyniku naświetlania. Dla lepszego zobrazowania uzyskanych wyników intensywności sygnałów O 1s i Ag 3d zostały przemnożone przez faktor widoczny na wykresach.⁹⁰

W zakresie sygnału C 1s dla próbki nienaświetlanej widmo jest zdominowane przez obecność pików głównego pochodzącego od grupy bifenylowej i alifatycznego łącznika oraz znacznie mniej intensywnego pików pochodzącego od węgla z karboksylowej grupy COO- wiążącej cząsteczkę do podłoża, analogicznie jak opisano to we wcześniejszym rozdziale dla monowarstwy BP2COO/Ag. W wyniku naświetlania wiązką elektronów, dochodzi do znacznej redukcji intensywności pików głównego oraz niemal całkowitego zaniku pików pochodzącego od grupy wiążącej. Jednocześnie wyraźnie widoczne jest przesunięcie głównego pików w kierunku wyższych energii wiązania. Oba te efekty były również obserwowane wcześniej dla BP2COO/Ag, a ich szczegółowa, ilościowa, zależność od parametru n zostanie omówiona w dalszej części.

Podobnie jak dla monowarstwy BP2COO/Ag zanik sygnału C 1s związanego z grupą karboksylową jest w pełni skorelowany z niemal kompletnym zanikiem sygnału O 1s, co świadczy o efektywnym procesie usuwania grupy wiążącej. Ilościowa analiza tego procesu, jak również jego zależność od parametru n zostanie omówiona w dalszej części tego rozdziału.

Na Rysunku 39c przedstawiono także widma Ag 3d_{5/2}. Energia wiązania tego pików w przypadku warstwy nienaświetlanej wynosi ~368,2 eV.²¹⁴ W przeciwieństwie do dwóch wcześniejszych sygnałów pik srebra zwiększa intensywność wraz ze wzrostem dawki elektronów. Spadek intensywności sygnałów węgla i tlenu, przy jednoczesnym wzroście sygnału srebra świadczy o zmniejszeniu grubości monowarstwy, co zostanie dokładniej przeanalizowane w dalszej części tego rozdziału. Porównanie widm Ag 3d_{5/2} uzyskanych dla nienaświetlanej i naświetlanej monowarstwy pokazuje, że wzrostowi intensywności tego sygnału towarzyszy niewielka, ale widoczna zmiana szerokości połówkowej tego pików ~0,05 eV oraz równie niewielkie przesunięcie jego pozycji w kierunku wyższej energii wiązania o ~0,04 eV. Wcześniejsze pomiary przy pomocy wysokorozdzielczego (synchrotronowego) XPS, porównujące pozycję oraz szerokość pików Ag 3d_{5/2} dla czystego podłoża Ag(111) oraz po pokryciu monowarstwą tioli pokazały, że proces adsorpcji monowarstwy SAM na podłożu Ag(111) prowadzi do przeciwnego przesunięcia energii wiązania oraz zmniejszenia szerokości połówkowej tego pików, co wynika ze zmiany położenia powierzchniowej składowej sygnału Ag (sygnał XPS pochodzący od podłoża składa się ze składowej „objętościowej” i powierzchniowej pochodzącej od wierzchniej warstwy atomowej) w skutek adsorpcji monowarstwy SAM.²⁸ W ten sposób obserwowane tutaj niewielkie przesunięcie i poszerzenie pików Ag 3d_{5/2} w wyniku procesu naświetlania jest kolejnym, niezależnym, potwierdzeniem eliminacji wiązania molekula-metal i częściowej desorpcji w skutek procesu naświetlania wiązką elektronową.

6.3.3. Zmiana efektywnej grubości monowarstw BPnCOO/Ag ($n = 2-6$) w funkcji dozy elektronów

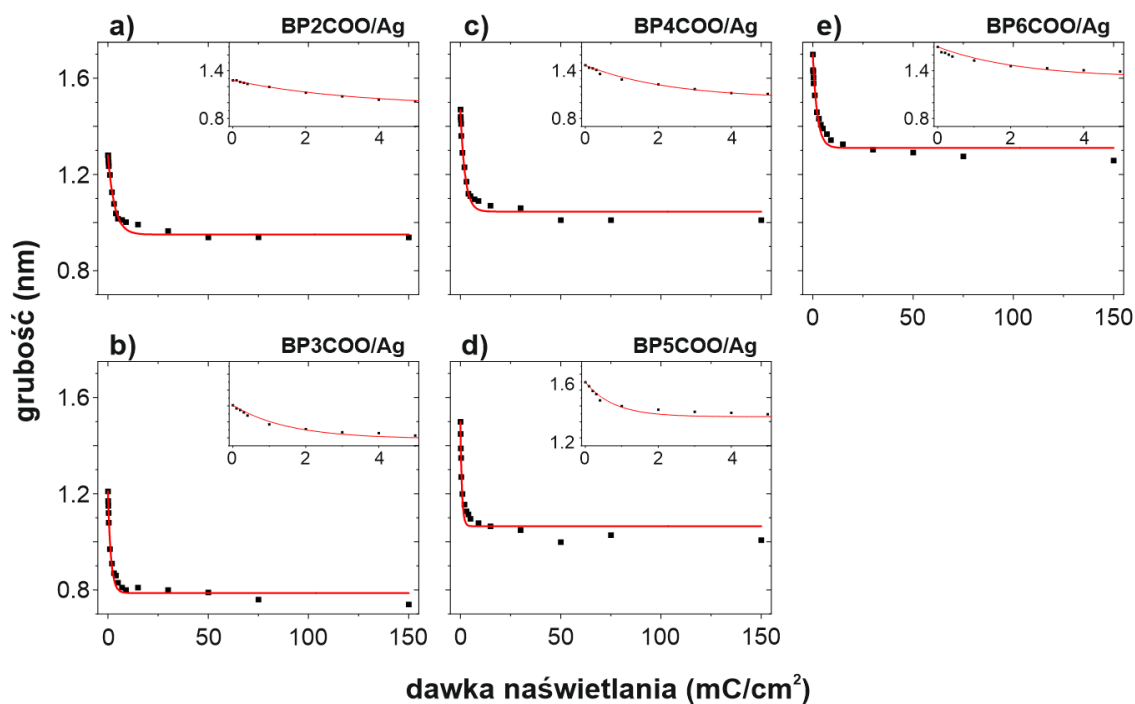
Jak pokazano na Rysunku 39 napromieniowanie elektronami monowarstw BPnCOO/Ag prowadzi do znacznego spadku sygnału węgla. Proces ten związany jest z częściową desorpcją monowarstwy oraz wynikającym z tego zmniejszeniem efektywnej grubości. Zgodnie z metodologią opisaną w Rozdziale 6.2.3, biorąc pod uwagę intensywność sygnału C 1s oraz Ag 3d_{5/2}, jak również grubość referencyjnej monowarstwy ODT/Ag na podstawie równania (8) określono zmianę grubości monowarstw BPnCOO/Ag wraz ze wzrostem dawki elektronów w zakresie od 0 do 150 mC/cm². Wyniki tych obliczeń przeprowadzonych dla każdej dawki przedstawiono na Rysunku 40 dla wszystkich monowarstw serii BPnCOO/Ag. Dla każdej z monowarstw spadek grubości jest bardzo gwałtowny w początkowym etapie procesu naświetlania, następnie już powyżej dozy ~5 mC/cm² proces ten ulega wyhamowaniu, aż do osiągnięcia wartości saturacyjnej. Taki charakter zmian grubości w funkcji całkowitej dawki elektronów jest typowy dla naświetlania elektronami monowarstw SAM i był obserwowany we wcześniejszych pomiarach wykonanych dla alkanotiolei na powierzchni Au(111) oraz Ag(111).⁷⁷ Proces ten można opisać poprzez funkcję saturacyjną^{77,151} zdefiniowaną wzorem:

$$d\left(\frac{Q}{S}\right) = d_{SAT} + (d_0 - d_{SAT}) \cdot \exp\left(\frac{-\sigma_a \cdot Q}{e \cdot S}\right) \quad (10)$$

gdzie: d_0 – grubość monowarstwy przed naświetlaniem [nm],

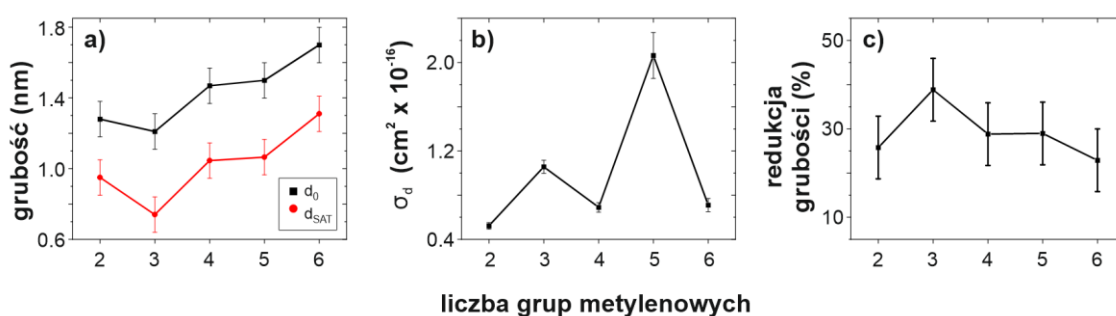
d_{SAT} – grubość naświetlonej monowarstwy [nm],

$\frac{Q}{S}$ – dawka napromieniowania elektronami [C/cm²]



Rysunek 40. Zmiana grubości monowarstwy w funkcji dawki naświetlania (energia elektronów 50 eV) dla serii BPnCOO/Ag ($n = 2-6$) wraz z dopasowaną funkcję saturacyjną.⁹⁰

W Tabeli 3 przedstawiono wartości grubości początkowej monowarstwy (d_0) oraz wyznaczone na podstawie dopasowania równania (10) wartości parametrów grubości saturacyjnej (d_{SAT}), przekroju czynnego σ_d oraz procentowej redukcji grubości Δd . Graficzne przedstawienie tych wielkości w funkcji parametru n pokazano dodatkowo na Rysunku 41.



Rysunek 41. (a) Grubość monowarstw przed i po naświetlaniu elektronami, (b) przekrój czynny, (c) redukcja grubości w funkcji parametru n .⁹⁰

Tabela 3. Zestawienie wyników uzyskanych podczas analizy grubości monowarstw BPnCOO/Ag.

Nazwa próbki	Grubość początkowa (d_0) [nm]	Grubość saturacyjna (d_{SAT}) [nm]	Przekrój czynny, σ_a [$cm^2 \times 10^{-16}$]	Redukcja grubości ($d_0 - d_{SAT}$)/ d_0 [%]
BP2COO/Ag	$1,28 \pm 0,1$	$0,95 \pm 0,1$	$0,522 \pm 0,029$	25,8
BP3COO/Ag	$1,21 \pm 0,1$	$0,74 \pm 0,1$	$1,056 \pm 0,059$	38,8
BP4COO/Ag	$1,47 \pm 0,1$	$1,05 \pm 0,1$	$0,689 \pm 0,043$	28,8
BP5COO/Ag	$1,50 \pm 0,1$	$1,07 \pm 0,1$	$2,064 \pm 0,207$	29,0
BP6COO/Ag	$1,70 \pm 0,1$	$1,31 \pm 0,1$	$0,710 \pm 0,060$	22,9

Dane przedstawione na Rysunku 41a ujawniają wyraźny wzrost początkowej grubości monowarstwy (d_0) wraz ze wzrostem długości łańcucha alifatycznego określonej przez parametr n (zaznaczony czarną linią). Zmiana d_0 w funkcji parametru n nie jest jednak monotoniczna i widoczny jest dodatkowy, nieznaczący, efekt parzystości. Efekt ten jest zgodny z wynikami wcześniejszej analizy spektroskopowej ujawniającej, że w przypadku monowarstw nieparzystych zarówno grupa bifenylowa, jak i wiążąca z powierzchnią grupa karboksylowa, są bardziej pochylone w kierunku podłoża, co redukuje grubość monowarstwy.

Naświetlanie elektronami wywołuje spadek grubości w przypadku wszystkich analizowanych monowarstw serii BPnCOO/Ag do wartości saturacyjnej d_{SAT} (zaznaczona czerwoną linią na Rysunku 41a). Parametr ten wykazuje podobne zachowanie jak d_0 tzn. jego wzrost z wielkością parametru n jest nałożony na efekt parzystości o tej samej fazie i podobnej, niewielkiej, amplitudzie jak w przypadku d_0 . Bardzo silny efekt parzystości jest z kolei widoczny w przypadku obliczonych wartości przekrojów czynnych σ_a przedstawionych na Rysunku 41b. Wynik ten pokazuje znacznie większą czułość na proces elektronowo stymulowanej redukcji grubości monowarstwy w przypadku nieparzystych przedstawicieli serii BPnCOO/Ag. Jak zostało to pokazane na Rysunku 41c nieznaczący efekt parzystości jest również obserwowany w przypadku całkowitej procentowej redukcji grubości monowarstwy zdefiniowanej jako:

$$\frac{d_0 - d_{SAT}}{d_0} \cdot 100\% \quad (11)$$

Przekrój czynny i procentowa redukcja grubości są skorelowane ze sobą i wykazują tę samą fazę efektu parzystości. Większa efektywność procesu redukcji obserwowana dla

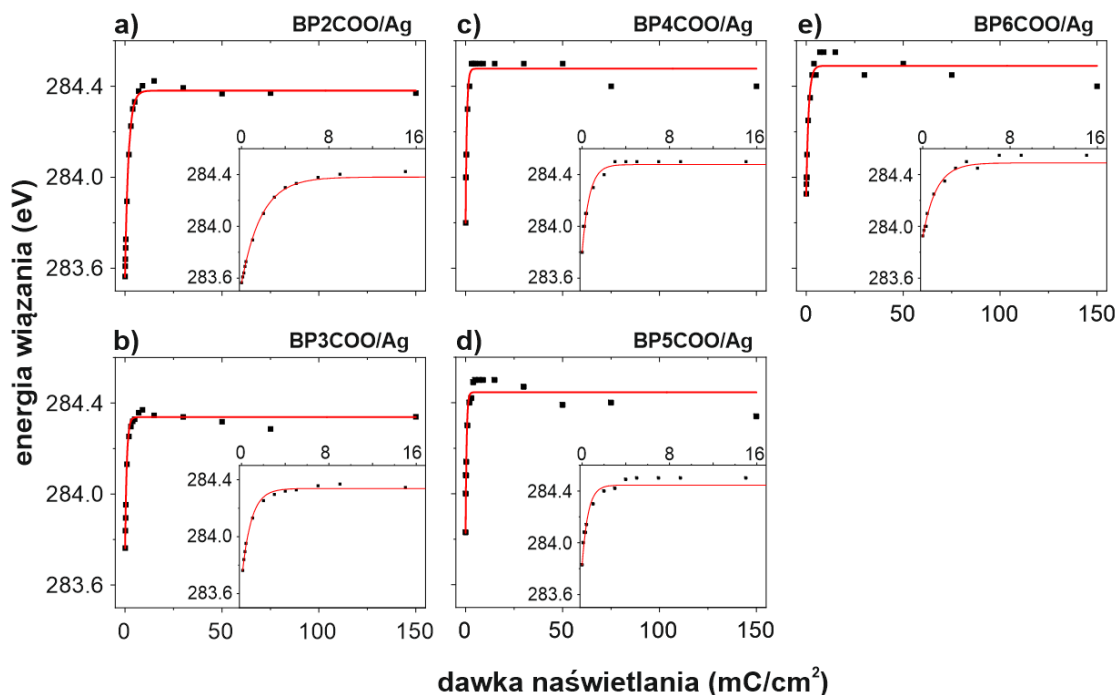
monowarstw o nieparzystej długości łańcucha alifatycznego wskazuje na bardziej efektywny proces desorpcji spowodowanej naświetlaniem elektronami. Widoczne różnice w procesach zachodzących w monowarstwach o różnej parzystości wynikają z różnic w ich budowie strukturalnej, która została omówiona we wstępie do tego rozdziału na podstawie wcześniejszej analizy.⁴⁹ Jak pokazały wcześniejsze badania mikroskopowe i spektroskopowe, monowarstwy BPnCOO/Ag o nieparzystej wartości parametru n wykazują mniejsze uporządkowanie w stosunku do bardzo dobrze uporządkowanych i stabilnych monowarstw parzystych. Charakteryzują się one większym pochyleniem molekuł w kierunku podłoża oraz mniejszą gęstością upakowania.⁴⁹ Te różnice strukturalne wpływają na zmniejszenie oddziaływań między-molekularnych w nieparzystych monowarstwach BPnCOO/Ag. Redukcja tych oddziaływań ułatwia z kolei proces desorpcji molekuł i fragmentów powstałych po elektronowo stymulowanym przerwaniu danego wiązania chemicznego skutkując obserwowanym wzrostem przekroju czynnego na ten proces w przypadku monowarstw nieparzystych. Zwiększenie procentowej redukcji grubości w przypadku monowarstw nieparzystych wskazuje na to, że zapobiegający desorpcji proces sieciowania jest znacznie mniej efektywny w tym przypadku. Taki efekt jest zrozumiały biorąc pod uwagę, że proces ten polega głównie na przerywaniu istniejących wiązań C–H i tworzeniu nowych wiązań C–C, co w przypadku nieuporządkowanej i mniej upakowanej struktury monowarstw nieparzystych może ograniczać jego efektywność.

Ogólnie wartości przekrojów czynnych σ_d na proces redukcji grubości otrzymane dla serii BPnCOO/Ag mieszczą się w zakresie $\sim(0,5-2,0) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ i są niższe w porównaniu z ostatnimi danymi literaturowymi dotyczącymi napromieniowania elektronami (50 eV) monowarstw na bazie alkanotiolu ($\sim(3-24) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$),²¹⁵ co potwierdza znacznie wyższą efektywność procesu sieciowania w przypadku cząsteczek zawierających grupę bifenylową, który ogranicza proces desorpcji, a w ten sposób przekrój czynny na redukcję grubości monowarstwy. W rzeczywistości różnica w wydajności procesu sieciowania pomiędzy monowarstwami typu BPnCOO/Ag, a alkanotiolami jest znacznie większa od tej, na jaką wskazuje różnica w zmierzonych przekrojach czynnych σ_d z uwagi na to, że pomiary przeprowadzone w poprzednim rozdziale wyraźnie pokazały znacznie bardziej wydajny proces przerywania wiązania molekuły z podłożem w przypadku monowarstw z karboksylową grupą wiążącą w porównaniu do grupy tiolowej w kompletnie analogicznym układzie SAM. Tę obserwację w pełni potwierdza także porównanie uzyskanych tutaj wartości przekroju czynnego σ_d ze wcześniejszymi pomiarami

przeprowadzonymi dla czysto aromatycznych monowarstw SAM na bazie bifenylotoli i bifenyloselonoli, dla których otrzymano znacznie mniejsze wartości tego parametru ($\sim 2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$).¹⁵⁷

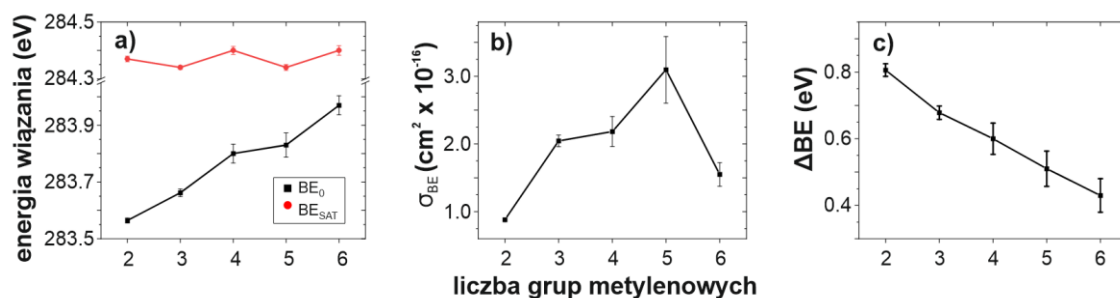
6.3.4. Analiza energii wiązania sygnału głównego C 1s

Jak pokazano na Rysunku 39a proces naświetlania monowarstw BPnCOO/Ag wiązką nieskoenergetycznych elektronów prowadzi nie tylko do obniżenia intensywności głównej składowej sygnału C 1s, ale także do zmiany odpowiadającej jej wartości energii wiązania (BE). Na Rysunku 42 przedstawiono szczegółową analizę zmiany BE tego sygnału w funkcji dawki naświetlania dla całej serii BPnCOO/Ag. Wraz ze zwiększaniem dawki elektronów BE ulega przesunięciu od wartości charakterystycznej dla monowarstw nienaświetlanych do znacznie większych wartości. Proces ten rozpoczyna się gwałtownym wzrostem już dla małych dawek elektronów i osiąga poziom saturacyjny dla wartości $\sim 10 \text{ mC/cm}^2$. Zachowanie to można dość dobrze opisać poprzez równanie (10) podobnie jak w przypadku analizowanych wcześniej zmian grubości monowarstwy. W tym wypadku jednak poziom dopasowania jest nieco gorszy, co wynika w dużej mierze ze znacznie mniejszej dokładności pomiaru tego parametru biorąc pod uwagę rozdzielczość energetyczną instrumentu.



Rysunek 42. Zmiana energii wiązania głównego piku C 1s w funkcji dawki naświetlania (energia elektronów 50 eV) dla serii BPnCOO/Ag ($n = 2-6$).⁹⁰

Rysunek 43a przedstawia wartości energii wiązania głównego sygnału węgla C 1s wyznaczone dla monowarstw przed naświetlaniem (oznaczone kolorem czarnym) oraz wartość saturacyjną po naświetlaniu elektronami (kolor czerwony). Można zauważyć, że dla natywnych monowarstw wartości BE stopniowo rosną wraz ze zwiększoną wartością parametru n od wartości $\sim 283,5$ eV dla $n = 2$ do $\sim 284,0$ eV dla $n = 6$. Aby wytłumaczyć ten efekt należy zauważyć, że wcześniejsza analiza przeprowadzona dla analogicznych monowarstw BP2S/Ag wykazała, że energia wiązania w przypadku tych monowarstw jest wyraźnie większa i przyjmuje wartości w zakresie $\sim 284,2$ – $284,5$ eV. Podobne wartości BE otrzymano także dla innych czysto aromatycznych monowarstw SAM na bazie tioli.¹⁵⁶ Tak jak omawiano to już w poprzednim rozdziale, przesunięcie wartości BE dla głównego piksu C 1s w kierunku niższych wartości BE w przypadku monowarstw BP n COO/Ag w stosunku do monowarstw tiolowych, jest związane z formowaniem się warstwy dipolowej na interfejsie molekula–metal skierowanej w stronę podłoża Ag(111), w skutek tworzenia się wiązań jonowych Ag–O. Prostopadła składowa tej warstwy dipolowej obniża energię wiązania sygnału C 1s atomów węgla położonych powyżej tej warstwy. Efekt ten powinien się zmniejszać z rosnącym dystansem pomiędzy danym atomem węgla a warstwą dipolową, co najprawdopodobniej wyjaśnia, dlaczego przesunięcie to maleje z długością molekuł BP n COO tworzących monowarstwę, skutkując obserwowanym na Rysunku 43a (oznaczone kolorem czarnym, BE₀) zwiększaniem się wartości BE dla rosnących wartości parametru n . Biorąc pod uwagę, że efekt parzystości dodatkowo modyfikuje grubość monowarstw BP n COO/Ag (tak jak jest to widoczne na Rysunku 41a) można spodziewać się, że wzrost BE będzie nieco mniejszy dla nieparzystych monowarstw charakteryzujących się większym pochyleniem molekuł je tworzących. Taki efekt parzystości, aczkolwiek nieznaczny, jest rzeczywiście widoczny w danych przedstawionych na Rysunku 43a.



Rysunek 43. (a) Energia wiązania sygnału C 1s przed i po naświetlaniu elektronami, (b) przekrój czynny, (c) zmiana energii wiązania w funkcji parametru n .⁹⁰

Tabela 4. Zestawienie wyników uzyskanych podczas analizy energii wiązania głównego piku sygnału C 1s monowarstw BPnCOO/Ag.

Nazwa próbki	Energia wiązania początkowa (BE ₀) [eV]	Energia wiązania saturacyjna (BE _{SAT}) [eV]	Przekrój czynny, σ_{BE} [$cm^2 \times 10^{-16}$]	Zmiana energii wiązania [eV]
BP2COO/Ag	283,56 ± 0,01	284,37 ± 0,01	0,881 ± 0,018	0,80 ± 0,02
BP3COO/Ag	283,66 ± 0,01	284,34 ± 0,01	2,045 ± 0,086	0,68 ± 0,02
BP4COO/Ag	283,80 ± 0,03	284,40 ± 0,01	2,184 ± 0,221	0,60 ± 0,04
BP5COO/Ag	283,83 ± 0,04	284,34 ± 0,01	3,095 ± 0,492	0,51 ± 0,05
BP6COO/Ag	283,97 ± 0,03	284,40 ± 0,02	1,550 ± 0,175	0,43 ± 0,05

Należy zauważyć, że podobny, nieznaczny, efekt parzystości w energii wiązania dla sygnału C 1s był obserwowany wcześniej także dla monowarstw serii BPnS/Ag z nieco większą energią wiązania dla parzystych monowarstw tej serii podobnie jak dla serii BPnCOO/Ag.²⁰² Biorąc pod uwagę tę samą fazę strukturalnych efektów parzystości w tych dwóch typach monowarstw oraz fakt, że moment dipolowy związany z formowaniem się wiązania Ag–S (które ma pewną polaryzację – wiązanie kowalencyjne spolaryzowane)^{136,216} ma ten sam kierunek jak w przypadku wiązania Ag–O, możemy przypuszczać, że geneza obserwowanych efektów jest taka sama. Ten scenariusz potwierdza fakt braku analogicznego efektu parzystości energii wiązania C 1s w przypadku monowarstw BPnS/Au,²⁰² dla których wiązanie Au–S ma znacznie bardziej kowalencyjny charakter.²¹⁶

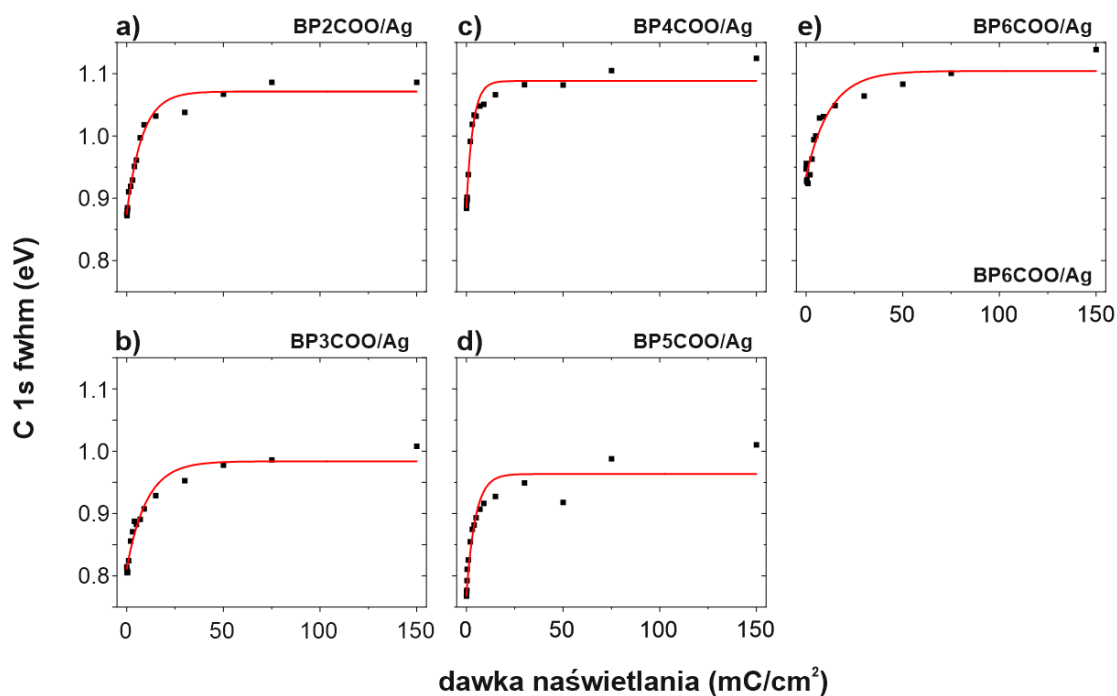
Dla naświetlonych elektronami monowarstw BPnCOO/Ag energia wiązania głównego sygnału C 1s osiąga wartość saturacyjną (BE_{SAT}) dla ~284,4 eV z zauważalnym, niewielkim, efektem parzystości. Zbliżoną wartość BE dla sygnału C 1s wyznaczono wcześniej dla innych naświetlanych elektronami aromatycznych SAM-ów opartych na tiolach.^{48,156,203} Również w przypadku tych wcześniejszych pomiarów obserwowano przesunięcie wartości BE dla C 1s w kierunku wyższych wartości, co tłumaczono, jako efekt przerywania wiązań C–H i zachodzenie procesu sieciowania. Należy jednak podkreślić, że zakres tych zmian był ~5–8 razy mniejszy w stosunku do zmian obserwowanych tutaj dla monowarstw serii BPnCOO/Ag pomimo zachodzenia tego samego procesu sieciowania. Dlatego możemy przyjąć, że obserwowane w

niniejszej pracy przesunięcie głównego piksu C 1s dla serii BPnCOO/Ag jest wywołane przede wszystkim indukowanym elektronami zniszczeniem warstwy dipolowej na granicy cząsteczka–podłoże poprzez zerwanie wiązania Ag–O. Zgodnie z taką interpretacją możemy przyjąć, że widoczny na Rysunku 43a (czerwona linia) niewielki efekt parzystości obserwowany dla saturacyjnej wartości BE ujawniający nieco wyższą wartość tego parametru dla monowarstw parzystych wskazuje na (i) większy poziom eliminacji wiązania molekula–metal dla tych monowarstw lub (ii) jest wspomnianym wcześniej wynikiem większej wydajności procesu sieciowania (przerywania wiązań C–H). Ponieważ efekt parzystości związany z eliminacją tlenu w naświetlanych warstwach, jak to zostanie pokazane w toku dalszej analizy, ma przeciwną fazę możemy raczej odrzucić pierwszą możliwość. Natomiast większą wydajność procesu sieciowania dla parzystych monowarstw potwierdza wcześniejsza analiza zmian grubości, która wykazuje tę samą fazę efektu parzystości, co wartość saturacyjna BE wskazując na zasadność takiego wyjaśnienia.

Dzięki dopasowaniu równania (10) wyznaczono przekrój czynny σ_{BE} na proces modyfikacji BE głównego piksu C 1s dla monowarstw serii BPnCOO/Ag, które zamieszczono wraz z pozostałymi parametrami dopasowania w Tabeli 4. Przedstawione graficznie na Rysunku 43b wyniki ujawniają efekt parzystości z wyższymi wartościami σ_{BE} dla monowarstw nieparzystych. Uzyskane wyniki charakteryzują się taką samą fazą jak przekrój czynny σ_d otrzymany podczas analizy grubości monowarstwy, co świadczy o korelacji obydwóch procesów tj. redukcji grubości monowarstwy i eliminacji warstwy dipolowej poprzez przerywanie wiązań Ag–O.

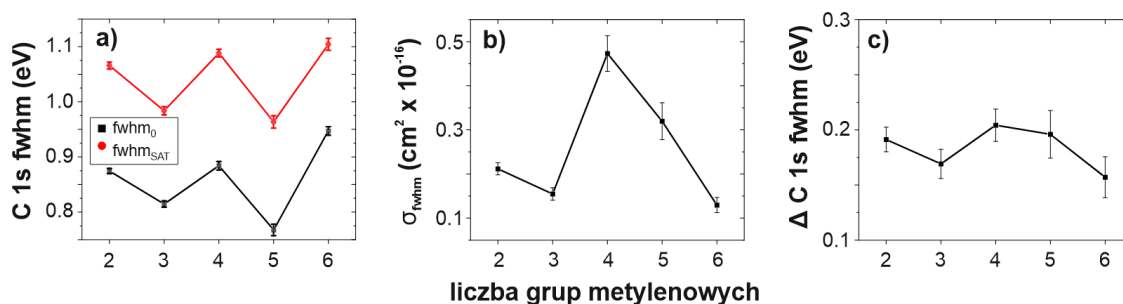
6.3.5. Analiza szerokości połówkowej głównego sygnału C 1s

Kolejnym przeanalizowanym parametrem jest szerokość połówkowa (fwhm) dla sygnału głównego piksu C 1s. Na Rysunku 44 przedstawiono wyniki uzyskane dla całej serii homologicznej BPnCOO/Ag.



Rysunek 44. Zmiana szerokości połówkowej głównego piksu C 1s w funkcji dawki naświetlania (energia elektronów 50 eV) dla serii BPnCOO/Ag ($n = 2-6$).⁹⁰

Jak widać dla każdej z monowarstw serii BPnCOO/Ag dochodzi do zwiększenia parametru fwhm wraz ze wzrostem dawki naświetlania. Podobnie jak dla analizowanych wcześniej zmian grubości oraz BE dla sygnału C 1s, również w tym przypadku zmiany te mają charakter saturacyjny i mogą być w przybliżeniu opisane równaniem (10). Parametry dopasowania przedstawiono graficznie na Rysunku 45 oraz zestawiono w Tabeli 5.



Rysunek 45. (a) Szerokość połówkowa przed i po naświetlaniu elektronami, (b) przekrój czynny, (c) zmiana szerokości połówkowej w funkcji parametru n .⁹⁰

Tabela 5. Zestawienie wyników uzyskanych podczas analizy szerokości połówkowej głównego pik sygnału C 1s monowarstw BPnCOO/Ag.

Nazwa próbki	fwhm początkowa (fwhm ₀) [eV]	fwhm saturacyjna (fwhm _{SAT}) [eV]	Przekrój czynny, σ_{fwhm} [cm ² × 10 ⁻¹⁶]	Zmiana fwhm [eV]
BP2COO/Ag	0,88 ± 0,01	1,07 ± 0,01	0,212 ± 0,014	0,20 ± 0,02
BP3COO/Ag	0,82 ± 0,01	0,98 ± 0,01	0,155 ± 0,014	0,17 ± 0,02
BP4COO/Ag	0,88 ± 0,01	1,09 ± 0,01	0,473 ± 0,040	0,21 ± 0,02
BP5COO/Ag	0,77 ± 0,01	0,96 ± 0,01	0,320 ± 0,042	0,19 ± 0,02
BP6COO/Ag	0,95 ± 0,01	1,10 ± 0,01	0,130 ± 0,017	0,15 ± 0,02

Na Rysunku 45a przedstawiono wartości fwhm początkowe oraz saturacyjne. Dla obu tych parametrów wyraźnie widoczny jest efekt parzystości przed i po naświetlaniu z wyższymi wartościami uzyskanymi dla parzystych monowarstw. Następnie wyznaczono przekrój czynny σ_{fwhm} . Jak pokazano na Rysunku 45b dla próbek BPnCOO/Ag w zakresie $n = 2-5$ widoczny jest wyraźny efekt parzystości, z wyższymi wartościami σ_{fwhm} dla parzystych monowarstw. Wynik uzyskany dla próbki BP6COO/Ag nie pasuje do trendu. Zwiększenie parametru fwhm w wyniku naświetlania jest podobne dla wszystkich monowarstw serii BPnCOO/Ag (Rysunek 45c). Podobny poziom zwiększenia fwhm^{149,156} jak i podobne wartości przekroju czynnego σ_{fwhm} były raportowane we wcześniejszych badaniach dla alifatycznych²¹⁵ i aromatycznych^{149,156} tioli. Fakt występowania tego zjawiska tak powszechnie jest dość intuicyjny i wynika najprawdopodobniej z powszechności zachodzenia procesu sieciowania pod wpływem naświetlania wiązką elektronową w czasie którego następuje zrywanie istniejących wiązań C–H i tworzenie nowych pojedynczych lub podwójnych wiązań węgla (C–C lub C=C). W wyniku tego procesu monowarstwa stają się mniej jednorodna chemicznie, a co za tym idzie poszerzeniu ulega pik węgla. Fakt obserwacji efektu parzystości parametru fwhm dla serii BPnCOO/Ag, którego faza i amplituda są praktycznie takie same dla próbek naświetlanych i nienaświetlanych jest intrygujący. Obserwacja ta wskazuje na to, że efekt ten jest powiązany z różnicami w strukturze parzystych i nieparzystych monowarstw BPnCOO/Ag tj. różnicy w gęstości upakowania i orientacji molekuł względem podłoża oraz, że te różnice strukturalne są najwyraźniej częściowo zachowane nawet po zakończeniu procesu naświetlania wiązką elektronową.

Co ciekawe wcześniejsza analiza monowarstw BPnS/Ag(Au) nie wykazała wyraźnego efektu parzystości parametru fwhm dla pików C 1s.²⁰⁵ Należy jednak podkreślić, że w przypadku monowarstw BPnCOO/Ag efekt parzystości ma znacznie silniejszy wpływ na strukturę monowarstwy, która zmienia się z krystalicznej dla monowarstw parzystych na kwazi-ciekłą w przypadku monowarstw nieparzystych.

6.3.6. Analiza koncentracji tlenu

W ostatnim etapie analizy skupiono się na sygnale tlenu na podstawie sygnału O 1s pochodzącego z grupy -COO wiążącej molekułę do podłoża Ag(111). Aby precyzyjniej określić zachowanie tlenu pod wpływem naświetlania nie wykorzystano bezpośrednio intensywności mierzonego sygnału O 1s (I_{mO1s}), ale jego skorygowaną wartość (I_{cO1s}) uwzględniającą eksponencjalny zanik sygnału O 1s podczas przechodzenia przez monowarstwę o określonej grubości stosując równanie:

$$I_{cO1s} = I_{mO1s} \cdot \exp\left(\frac{d}{\lambda_{O1s}}\right) \quad (12)$$

gdzie:

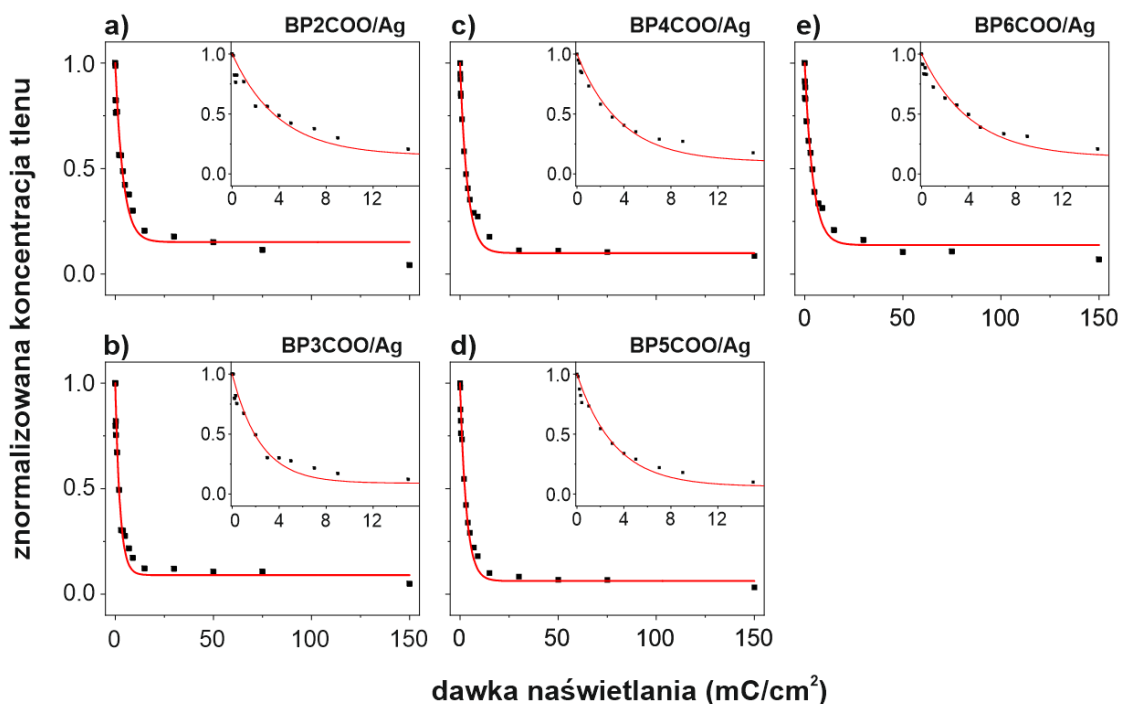
I_{cO1s} – skorygowana koncentracja tlenu

I_{mO1s} – intensywność mierzonego sygnału O 1s

d – grubość monowarstwy obliczona wcześniej dla danej dawki elektronów (patrz Tabela 3)

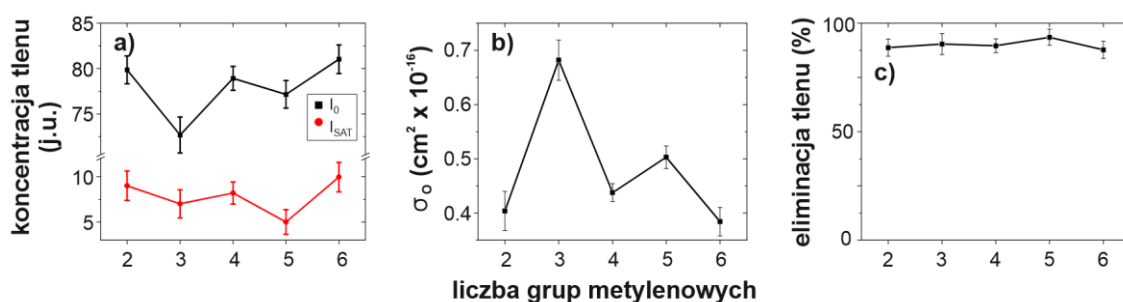
λ_{O1s} – średnia droga swobodna elektronów emitowanych z poziomu O 1s obliczona na podstawie danych literaturowych ($\lambda_{O1s} = 24,25 \text{ Å}^{210}$)

Na podstawie wyliczonych wartości I_{cO1s} sporządzono wykresy znormalizowanej koncentracji tlenu (do wartości 1 dla monowarstwy nienaświetlanej) w funkcji dawki naświetlania dla całej analizowanej serii BPnCOO/Ag, które są przedstawione na Rysunku 46.



Rysunek 46. Zmiana znormalizowanej koncentracji tlenu w funkcji dawki naświetlania (energia elektronów 50 eV) dla serii BPnCOO/Ag ($n = 2-6$).⁹⁰

Analizując otrzymane wykresy można zauważyć gwałtowny spadek znormalizowanej koncentracji tlenu wraz ze wzrostem dawki napromieniowania w zakresie do $\sim 15 \text{ mC/cm}^2$, a następnie, dla dawek powyżej $\sim 50 \text{ mC/cm}^2$, saturację poziomu tego sygnału w pobliżu wartości zerowej. Podobnie jak w przypadku analizy grubości monowarstwy, proces ten może być przybliżony funkcją saturacyjną opisaną równaniem (10).



Rysunek 47. (a) Koncentracja tlenu przed i po naświetlaniu elektronami, (b) przekrój czynny, (c) eliminacja tlenu w funkcji parametru n .⁹⁰

Tabela 6. Zestawienie wyników uzyskanych podczas analizy koncentracji tlenu monowarstw BPnCOO/Ag.

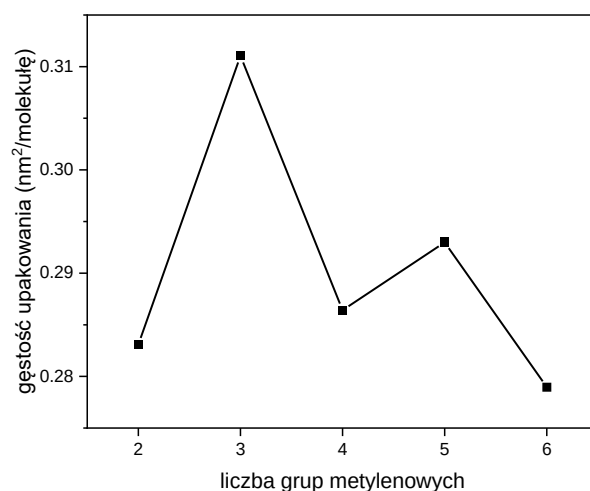
Nazwa próbki	Koncentracja tlenu początkowa (I ₀) [j.u.]	Koncentracja tlenu saturacyjna (I _{SAT}) [j.u.]	Przekrój czynny, σ ₀ [cm ² × 10 ⁻¹⁶]	Eliminacja tlenu [%]
BP2COO/Ag	79,85 ± 1,54	9,00 ± 1,62	0,404 ± 0,036	88,7
BP3COO/Ag	72,67 ± 1,98	7,00 ± 1,56	0,682 ± 0,037	90,4
BP4COO/Ag	78,92 ± 1,32	8,20 ± 1,22	0,438 ± 0,017	89,6
BP5COO/Ag	77,15 ± 1,51	5,00 ± 1,35	0,503 ± 0,021	93,5
BP6COO/Ag	81,03 ± 1,57	9,95 ± 1,62	0,384 ± 0,027	87,7

Początkowa koncentracja tlenu, przedstawiona w Tabeli 6 oraz w formie wykresu na Rysunku 47a, wykazuje wyraźny efekt parzystości z większą koncentracją tlenu w przypadku parzystych przedstawicieli serii BPnCOO/Ag. Koncentracja tlenu pochodzącego z grupy karboksylowej jest proporcjonalna do koncentracji molekuł na powierzchni i odwrotnie proporcjonalna do powierzchni przypadającej na jedną molekułę (s):

$$s = \frac{A}{I_{mO1s} \cdot \exp\left(\frac{d}{\lambda_{O1s}}\right)} = \frac{A}{I_{cO1s}} \quad (13)$$

gdzie: A – stała aparaturowa.

Przyjmując monowarstwę BP2COO/Ag jako układ referencyjny, dla którego znana jest wartość powierzchni na jedną molekułę ($s_2 \approx 0,283 \text{ nm}^2/\text{molekułę}$) na podstawie wcześniejszych pomiarów STM,⁴⁹ możemy określić wartość stałej A z równania (13), a następnie wyliczyć wartości s dla wszystkich pozostałych monowarstw serii BPnCOO/Ag, tak jak przedstawiono to na Rysunku 48. W ten sposób efekt parzystości obserwowany w koncentracji tlenu dla nienaświetlanych monowarstw pokazujący mniejszą powierzchnię na jedną molekułę w przypadku molekuł parzystych jest spójny z wcześniejszą analizą strukturalną dla monowarstw BPnCOO/Ag.⁴⁹ Jak pokazano na Rysunku 47a ten efekt parzystości w koncentracji tlenu jest także częściowo zachowany dla monowarstw naświetlanych dawką w obszarze saturacyjnym.



Rysunek 48. Zależność wartości powierzchni na molekułę wyznaczona na podstawie równania (13) w funkcji parametru n dla serii BP n COO/Ag.

Effekt parzystości jest również bardzo wyraźnie widoczny dla obliczonego przekroju czynnego na proces eliminacji tlenu (σ_O) z grupy wiążącej, pokazując wyższe wartości dla nieparzystych przedstawicieli serii BP n COO/Ag (Rysunek 47b). Faza tego efektu jest identyczna z fazami efektu parzystości związanymi z przekrojem czynnym dla redukcji grubości monowarstwy (σ_d) oraz modyfikacji energii wiązania (σ_{BE}). Korelacja efektów parzystości przekroju czynnego na modyfikację energii wiązania (σ_{BE}) z przekrojem na eliminację tlenu z grupy karboksylowej (σ_O) potwierdza wcześniejszą hipotezę, że przesunięcie BE głównego piku C 1s jest związane z wywołanym przez wiązkę elektronów zniszczeniem warstwy dipolowej na interfejsie molekula–metal wytworzonej poprzez spolaryzowane wiązania Ag–O.

Wyjaśnienie korelacji efektów parzystości dla przekroju czynnego σ_d oraz σ_O jest bardziej złożone. Po pierwsze należy zauważyć, że w trakcie procesu naświetlania niemal kompletnej eliminacji tlenu w układzie SAM odpowiada jedynie ~30% redukcja grubości monowarstwy. Oznacza to, że usuwanie grupy wiążącej molekuly z metalicznym podłożem zachodzące podczas naświetlania wiązką elektronową nie jest równoznaczne z kompletną desorpcją monowarstwy. Taki przebieg procesu modyfikacji monowarstwy jest wynikiem zachodzenia procesu sieciowania, który stabilizuje monowarstwę podczas eliminacji grupy wiążącej. Proces eliminacji tlenu w naświetlanej monowarstwie ma dwa etapy. Pierwszym z nich jest indukowane wiązką elektronową przerwanie wiązań Ag–O oraz O–C, a drugim proces desorpcji tlenu oraz fragmentów zawierających tlen. Oba

etapy mają czynniki kontrolujące efektywność ich realizacji. Proces przerywania wiązań chemicznych jest kontrolowany zarówno poprzez prawdopodobieństwo elektronowo stymulowanego wzbudzenia do stanu dysocjacyjnego jak i relaksacji z tego wzbudzonego stanu bez dysocjacji wiązania chemicznego. Proces wzbudzenia elektronowego jest zależny od strumienia elektronów docierających do miejsca wzbudzenia. Biorąc pod uwagę wykorzystanie elektronów o energii 50 eV oraz odpowiadającą tej energii długość średniej drogi swobodnej elektronów w monowarstwie SAM wynoszącą $\sim 6,5 \text{ \AA}^{210}$, strumień elektronów zostanie zwiększony o $\sim 36\%$ jeśli zmniejszymy grubość monowarstwy o zaledwie 2 $\text{\AA}$. Dlatego zredukowana grubość nieparzystych monowarstw BPnCOO/Ag w stosunku do monowarstw parzystych tej serii może znacząco zwiększyć wydajność przerywania wiązań Ag–O oraz O–C korelując w ten sposób przekrój czynny na redukcję grubości monowarstwy (σ_d) z przekrojem czynnym na eliminację tlenu z monowarstwy (σ_o), tak jak wynika to z przeprowadzonych przez nas doświadczeń. Ponadto, tak jak omawiano to bardziej szczegółowo w Rozdziale 6.2, jeśli wzbudzenie danego wiązania chemicznego dotyczy molekuł chemisorbowanych na powierzchni metalu, tak jak ma to miejsce w przypadku grupy karboksylowej w monowarstwach BPnCOO/Ag, to proces przerywania tego wzbudzenia jest kontrolowany przez proces bezpromienistej relaksacji, który jest z kolei związany z transportem ładunku pomiędzy stanem wzbudzonym, a podłożem metalicznym w procesie tunelowania.¹⁵⁰ Biorąc pod uwagę, że proces tunelowania bardzo silnie zależy od odległości oraz struktury elektronowej stanów, pomiędzy którymi zachodzi, jest zrozumiałym, że efektywność przerywania wiązań chemicznych znajdujących się w pobliżu podłoża metalicznego monowarstw SAM, takich jak wiązania Ag–O oraz O–C, będzie silnie zależeć od struktury monowarstwy. W ten sposób strukturalny efekt parzystości w monowarstwach BPnCOO/Ag, który jak pokazały badania IRRAS silnie zmienia konfigurację grupy karboksylowej, w naturalny sposób wpłynie na wydajność tego procesu. Wielkość i faza tego procesu pozostają jednak nieznane z uwagi na nieznany wpływ konfiguracji wiązania karboksylowego na proces tunelowania. Tak jak zaznaczono wcześniej sam proces przerywania wiązań chemicznych jest warunkiem koniecznym, ale niewystarczającym do desorpcji tlenu lub fragmentów go zawierających z monowarstw BPnCOO/Ag. Proces desorpcji tych fragmentów stanowiący drugi etap ich eliminacji z układu i będzie zależał od oddziaływań między-molekularnych, ograniczeń sterycznych oraz grubości warstwy przez którą będzie następowała emisja. Te parametry zależą z

kolei od gęstości upakowania, wydajności procesu sieciowania oraz aktualnej grubości monowarstwy podczas procesu naświetlania. W świetle tych argumentów, w przypadku nieparzystych monowarstw serii BPnCOO/Ag bardziej wydajna desorpcja molekuł, niższa gęstość upakowania, mniej wydajny proces sieciowania oraz mniejsza grubość warstwy są spójne z większą wydajnością usuwania tlenu w tych układach. W ten sposób z punktu widzenia analizy zarówno wydajności wzbudzenia jak i prawdopodobieństwa późniejszej desorpcji korelacja przekrojów czynnych σ_d oraz σ_O jest dobrze uzasadniona.

6.3.7. Wnioski

Na podstawie wcześniejszej szczegółowej analizy mikroskopowej oraz spektroskopowej⁴⁹ homologicznej serii monowarstw BPnCOO/Ag ($n = 2-6$) wykazano istnienie silnego strukturalnego efektu parzystości, który określa gęstość upakowania, zdolność do formowania struktury krystalicznej oraz orientację molekuł względem podłoża Ag(111). Przedstawione w tym rozdziale wyniki naświetlania monowarstw BPnCOO/Ag za pomocą niskoenergetycznej wiązki elektronów o energii 50 eV ujawniły bardzo silny wpływ tego efektu parzystości na proces ich elektronowo stymulowanej modyfikacji. Szczegółowa analiza XPS wykazała, że częściowa desorpcja monowarstw następująca w trakcie naświetlania i odpowiadająca jej redukcja grubości jest znacznie bardziej wydajna w przypadku monowarstw nieparzystych ujawniając w ten sposób efekt parzystości. Proces redukcji grubości monowarstwy ma charakter saturacyjny w wyniku zachodzenia konkurencyjnego procesu sieciowania pod wpływem wiązki elektronowej, który blokuje proces desorpcji, a co za tym idzie dalszą redukcję grubości monowarstwy. Obserwowany efekt parzystości jest w pełni skorelowany ze strukturalnym efektem parzystości, w którym monowarstwy nieparzyste charakteryzują się kwasi-ciekłą strukturą o niższej gęstości upakowania, która ułatwia desorpcję fragmentów molekularnych po przerwaniu odpowiednich wiązań chemicznych łączących je z powierzchnią. Analiza sieciowania zachodzącego podczas naświetlania, którego wydajność może być w pewnym stopniu monitorowana poprzez poszerzenie głównych pików węgla w widmach XPS, wykazała, że wydajność tego procesu również zależy od parzystości monowarstwy. Mniejszą wydajnością procesu sieciowania w przypadku nieparzystych monowarstw powiązano z mniejszą gęstością i stopniem uporządkowania obserwowaną dla tych monowarstw. Nasze wyniki pokazały także, że naświetlanie wiązką elektronową prowadzi do niemal kompletnej eliminacji tlenu w tych układach

SAM, co potwierdzono zarówno bezpośrednio poprzez analizę koncentracji tego pierwiastka w trakcie procesu desorpcji, jak i pośrednio poprzez destrukcję natywnej warstwy dipolowej, jaką tworzą wiązania Ag–O w tych monowarstwach. Proces eliminacji tlenu również wykazuje silny efekt parzystości i jest bardziej wydajny dla nieparzystych monowarstw BPnCOO/Ag. Efekt ten powiązano z efektem parzystości strukturalnej analizując związek pomiędzy strukturą parzystych i nieparzystych monowarstw BPnCOO/Ag, a wydajnością procesów wzbudzenia, de-ekscytacji i desorpcji. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na możliwość optymalizacji struktury monowarstw BPnCOO/Ag w celu ich zastosowania w wytwarzaniu węglowych nanomembran węglowych CNM biorąc pod uwagę ich grubość i czystość chemiczną.

7. Analiza struktury, stabilności termicznej oraz procesu modyfikacji wiązką elektronową dla monowarstw SAM na bazie antracenu na powierzchni Ag(111)

W tym rozdziale dokonano analizy czysto aromatycznych monowarstw SAM na podłożu Ag(111) utworzonych na bazie antracenu. W porównaniu do analizowanych wcześniej hybrydowych monowarstw BPnCOO/Ag na bazie bifenylu, wykorzystanie znacznie bardziej sztywnego antracenu połączonego bezpośrednio z tiolową, selenolową lub karboksylową grupą wiążącą może mieć bardzo istotny wpływ na uporządkowanie i właściwości utworzonych monowarstw na tym podłożu. Przeprowadzone badania podzielono na trzy zasadnicze etapy, z których pierwszy poświęcony był szczegółowej analizie struktury mikroskopowej i możliwości jej optymalizacji poprzez dobór odpowiedniej grupy wiążącej, kolejny ustaleniu wpływu tej grupy na stabilność termiczną monowarstw, a ostatni określeniu mechanizmu modyfikacji tych monowarstw poprzez naświetlanie wiązką elektronową oraz ustaleniu jego zależności od wykorzystanej grupy wiążącej.

7.1. Motywacja badań

Cienkie warstwy organiczne utworzone z wykorzystaniem czysto aromatycznych molekuł stanowią obiekt zainteresowania od wielu lat, głównie ze względu na unikatowe właściwości transportu ładunku oraz związane z tym zastosowania elektroniczne. W szczególności molekuły z rodziny acenów, takie jak antracen czy pentacen, są szeroko wykorzystywane w formie krystalicznej, jako półprzewodniki organiczne charakteryzujące się bardzo wysoką ruchliwością ładunku pośród materiałów organicznych.^{217–219} Ruchliwość ładunków w tych materiałach w sposób krytyczny zależy jednak od jakości struktury krystalicznej, jaką tworzą te organiczne półprzewodniki w urządzeniach typu OFET,²²⁰ OLED,²²¹ czy OPV.²²² Aby możliwie ograniczyć koncentrację defektów w krystalicznych warstwach acenów, a przez to zmaksymalizować ruchliwość ładunków, proces ich depozycji powinien odbywać się w podwyższonych temperaturach i na powierzchni odpowiednio sfunkcjonalizowanej elektrody, która zapewnia jak najlepszy kontakt z deponowanym na jej powierzchni półprzewodnikiem organicznym. Taką właśnie organiczną funkcjonalizację zapewniają

monowarstwy SAM, które najlepiej, jeśli są wytworzone z tego samego typu molekuł, co deponowany półprzewodnik, czyli w tym przypadku na bazie acenów. Poziom krystalizacji cienkiej warstwy półprzewodnika organicznego zależy od poziomu uporządkowania monowarstwy SAM, na której inicjowany jest jej wzrost. Dlatego odpowiednia monowarstwa na bazie acenów powinna być jak najlepiej uporządkowana oraz dodatkowo cechować się jak największą stabilnością termiczną tak, aby umożliwiać wzrost półprzewodnika w podwyższonych temperaturach. Warto podkreślić, że poza kompatybilnością strukturalną z najbardziej powszechnymi półprzewodnikami organicznymi, monowarstwy SAM na bazie acenów charakteryzują się także bardzo dobrym przewodnictwem elektrycznym, które jest o około rząd wielkości wyższe w porównaniu do oligofenyli o tej samej długości i wynika najprawdopodobniej z pełnej aromatyczności tych struktur (koplanarność pierścieni aromatycznych).^{79,81}

Z uwagi na bardzo słabą rozpuszczalność dłuższych acenów w rozpuszczalnikach organicznych, badania możliwości formowania monowarstw SAM na bazie tego typu molekuł ograniczono głównie do antracenu^{26,36,53,54} oraz jeszcze krótszego naftalenu.^{30,79,81} Wcześniejsze badania mikroskopowe, pozwalające ocenić stopień uporządkowania monowarstw SAM na bazie antracenu, zostały przeprowadzone na powierzchni Au(111). Pomiarzy te wykazały, że w przypadku wykorzystania tiolowej grupy wiążącej powstające monowarstwy są wprawdzie uporządkowane, ale wykazują bardzo dużą koncentrację defektów w postaci gęstej sieci domen rotacyjnych i translacyjnych.⁵⁴ Ten stan stosunkowo niskiego uporządkowania jest związany najprawdopodobniej z niedopasowaniem struktury krystalicznej antracenu ze strukturą podłoża Au(111), a następnie relaksacji powstających naprężeń w postaci gęstej sieci defektów.⁵⁴ Jak pokazano w kolejnej pracy znaczną poprawę uporządkowania struktury tych monowarstw uzyskano poprzez zmianę grupy czołowej na selenolową.³⁶ Efekt fundamentalnej poprawy struktury czysto aromatycznych monowarstw SAM na powierzchni Au(111), poprzez taką zmianę grupy czołowej (S→Se) pokazano już wcześniej dla monowarstw na bazie bifenyli.³³ Te wcześniejsze badania wskazały, że obserwowany efekt wynika najprawdopodobniej ze znacznie niższej bariery na dyfuzję powierzchniową w przypadku molekuł z selenolową grupą wiążącą, co pozwala na lepsze dopasowanie struktury monowarstwy do preferowanej przez oddziaływania międzymolekularne struktury krystalicznej antracenu bez generowania silnych naprężeń w monowarstwie redukując w ten sposób koncentrację defektów.³³ Dla powierzchni Ag(111) nie przeprowadzono do tej pory analizy mikroskopowej pozwalającej ocenić

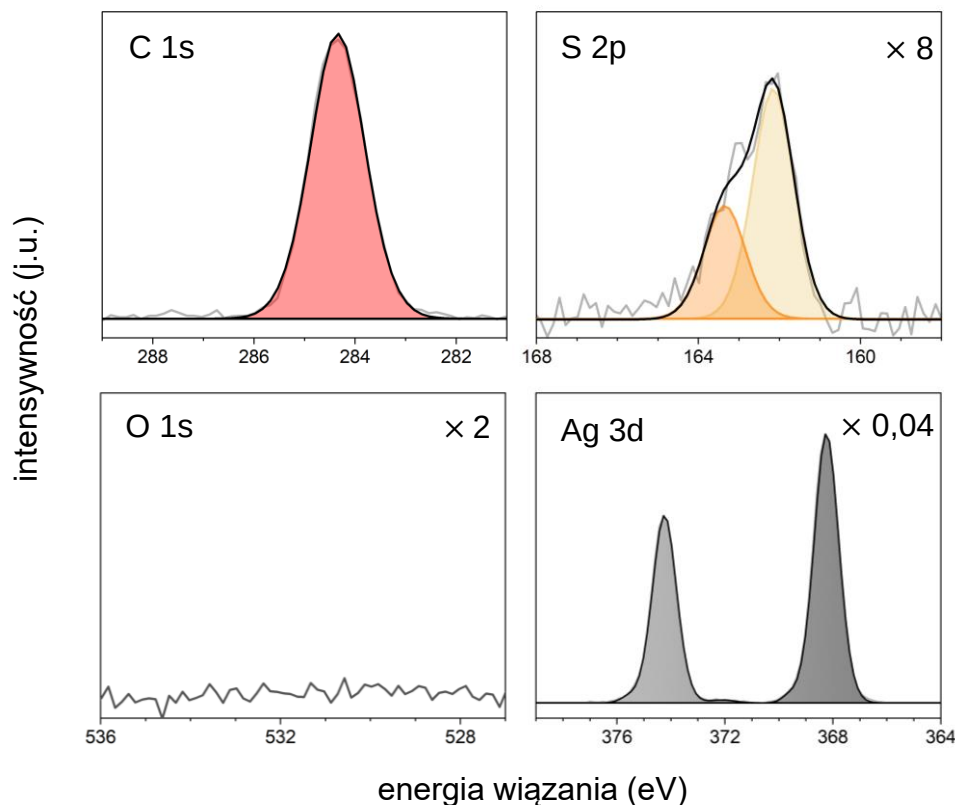
stopień uporządkowania SAM-ów na bazie acenów, natomiast pomiary spektroskopowe (XPS/NEXAFS/IRRAS) przeprowadzone dla tioli na bazie antracenu²⁶ oraz dla tioli i selenoli na bazie naftalenu⁸¹ potwierdziły możliwość formowania gęsto upakowanych monowarstw na tym podłożu. Dlatego pierwsza część tego rozdziału została poświęcona analizie struktury w tym, w szczególności, strukturze mikroskopowej osadzonych na powierzchni Ag(111) monowarstw na bazie antracenu z tiolową, selenolową i karboksylową grupą wiążącą.

W kontekście głównej tematyki tej pracy należy podkreślić, że tiolowe monowarstwy SAM na bazie naftalenu oraz antracenu osadzone na podłożu Au(111) były także wykorzystywane do formowania nanomembran węglowych oraz grafenu wykazując bardzo podobny wpływ naświetlania niskoenergetyczną wiązką elektronową do analogicznych monowarstw opartych na bifenylu.¹⁴⁹ W dalszej części tego rozdziału zbadano zarówno wpływ zmiany podłoża z Au(111) na Ag(111) jak i przede wszystkim grupy wiążącej na proces modyfikacji wiązką elektronową monowarstw SAM na bazie antracenu odnosząc także uzyskane wyniki do analogicznej analizy dla monowarstw na bazie bifenyli, jaką przedstawiono w poprzednim rozdziale pracy.

7.2. Analiza spektroskopowa XPS natywnych monowarstw acenów na podłożu Ag(111)

Pierwszym etapem analizy strukturalnej monowarstw SAM na bazie antracenu osadzonych na powierzchni Ag(111) z tiolową (AntS/Ag), selenolową (AntSe/Ag) oraz karboksylową (AntCOO/Ag) grupą wiążącą o wzorze ogólnym $C_6H_4-C_6H_2-C_6H_3-(COO/S/Se)/Ag$ były pomiary XPS. Na Rysunkach 49–51 przedstawiono uzyskane widma sygnałów C 1s, Ag 3d oraz odpowiednio S 2p, Se 3p oraz O 1s. Dla monowarstwy AntS/Ag sygnał węgla C 1s składa się z pojedynczego symetrycznego pików związanego z obecnością pierścieni aromatycznych budujących cząsteczkę antracenu, którego energia wiązania (BE) $\sim 284,3$ eV (fwhm = 1,27 eV) jest zbliżona do danych raportowanych wcześniej w literaturze.²⁶ Sygnał S 2p pochodzący od tiolowej grupy wiążącej ujawnia charakterystyczny pojedynczy dublet o energiach $\sim 162,1$ eV (S 2p_{3/2}) i $\sim 163,3$ eV (S 2p_{1/2}) (fwhm = 1,2), co potwierdza, że wszystkie grupy wiążące utworzyły wiązanie chemiczne z podłożem srebra.^{26,156,166,204,223} Brak sygnału O 1s potwierdza natomiast uformowanie czystej chemicznie monowarstwy, jak również brak widocznego utlenienia powierzchni Ag(111) przed procesem chemisorpcji. Widmo

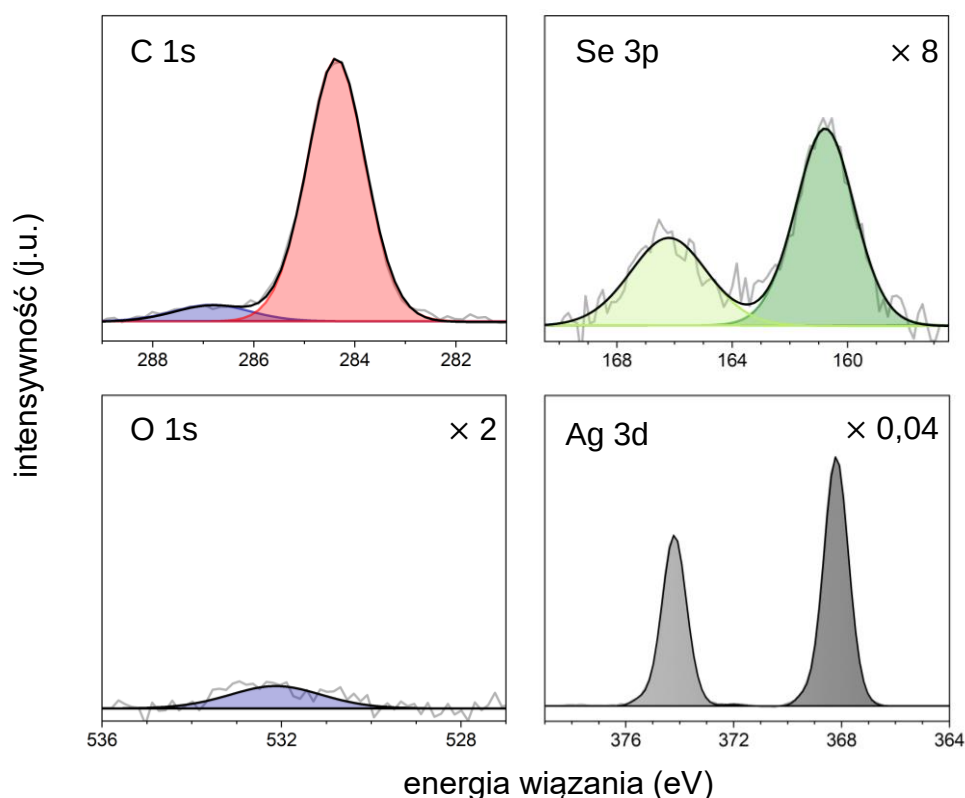
sygnału srebra z charakterystycznym dubletem o energiach 368,2 eV (Ag 3d_{5/2}, fwhm = 1,08) oraz 374,3 eV (Ag 3d_{3/2}, fwhm = 1,07) wykorzystano zarówno do kalibracji skali energii wiązania jak i do określenia grubości monowarstwy (na podstawie równań (6)–(9) opisanych w Rozdziale 6.2.3) wynoszącej $1,17 \pm 0,1$. Otrzymana wartość jest zgodna z wynikami wcześniejszych pomiarów ($1,1 \pm 0,1$ nm) dla tego układu.²⁶



Rysunek 49. Widma XPS monowarstwy AntS/Ag(111) przygotowanej w EtOH (czas inkubacji 24 h, warunki RT). Dla lepszego zobrazowania intensywności, sygnały S 2p, O 1s oraz Ag 3d zostały przemnożone przez faktor zaznaczony w danym panelu.

Analogiczną analizę XPS przeprowadzono także dla monowarstwy AntSe/Ag (Rysunek 50). Jak należało się spodziewać podobnie jak dla AntS/Ag sygnał C 1s odpowiada głównie pikowi o bardzo zbliżonej wartości energii wiązania ($\sim 284,4$ eV, fwhm = 1,36 eV) odpowiadającego za obecność pierścieni aromatycznych. Pikowi głównemu towarzyszy bardzo niewielki, dodatkowy pik o energii wiązania $\sim 286,7$ eV (fwhm = 1,8 eV), który najprawdopodobniej wynika z pozostałych na powierzchni fizysorbowanych cząsteczek acetylu (który jest jedną z grup prekursora wykorzystywanego do formowania tych monowarstw),³⁶ zawierających wiązanie z tlenem (C=O) odpowiadające tej składowej.²²⁴ Tą hipotezę potwierdza także analiza

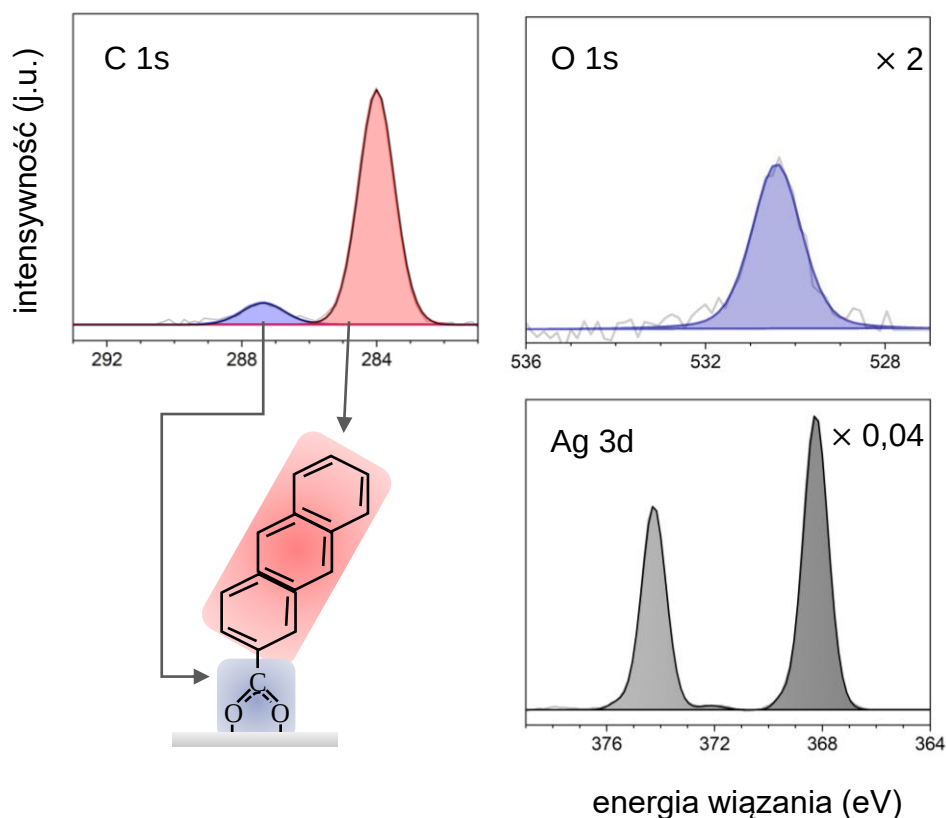
sygnału O 1s, która w przeciwieństwie do przygotowanej w analogicznych warunkach i w tym samym eksperymencie monowarstwy AntS/Ag (tutaj prekursorem jest docelowa molekula tiolu) wykazuje niewielki sygnał w zakresie energii wiązania $\sim 532,1$ eV (fwhm = 2,43 eV) odpowiadającej grupie acetylowej. Widmo Se 3p pochodzące od grupy wiążącej składa się z charakterystycznego pojedynczego dubletu o energiach 160,8 eV (Se 3p_{3/2}, fwhm = 2,39 eV) oraz 166,2 eV (Se 3p_{1/2}), fwhm = 3,18 eV), co podobnie jak dla AntS/Ag potwierdza, że w monowarstwie AntSe/Ag wszystkie grupy wiążące utworzyły wiązanie chemiczne z metalicznym podłożem.^{225,226} Analogicznie jak dla AntS/Ag także w tym przypadku pomiary sygnału srebra wykorzystano do określenia grubości monowarstwy wynoszącej $1,3 \pm 0,1$ nm, która w granicach dokładności tego pomiaru jest taka sama jak dla monowarstwy AntS/Ag.



Rysunek 50. Widma XPS monowarstwy AntSe/Ag(111) przygotowanej w EtOH (czas inkubacji 24 h, warunki RT). Dla lepszego zobrazowania intensywności, sygnały Se 3p, O 1s oraz Ag 3d zostały przemnożone przez faktor zaznaczony w danym panelu.

Jako ostatnią analizowano monowarstwę AntCOO/Ag (Rysunek 51). W przeciwieństwie do dwóch poprzednich monowarstw widmo C 1s składa się z dwóch składowych tj. głównej odpowiadającej energii wiązania $\sim 284,0$ eV (fwhm = 1,25 eV)

oraz znacznie mniejszej z energią wiązania $\sim 287,4$ eV (fwhm = 1,5 eV) pochodzącą od wiążącej grupy karboksylowej. Podobnie jak dla analizowanych wcześniej monowarstw serii BPnCOO/Ag^{47,48,90} również w tym przypadku w porównaniu do monowarstw AntS/Ag oraz AntSe/Ag energia wiązania głównej składowej C 1s jest wyraźnie przesunięta o $\sim 0,4$ eV w kierunku niższych wartości, co jest konsekwencją tworzenia się momentu dipolowego na interfejsie molekula-podłoże wynikającego z jonowego charakteru wiązania O–Ag. Tworzenie się takiego symetrycznego wiązania z podłożem poprzez oba atomy tlenu potwierdza pojedyncza i symetryczna składowa sygnał O 1s dla energii wiązania $\sim 530,4$ eV (fwhm = 1,31 eV). Analiza grubości monowarstwy AntCOO/Ag przeprowadzona analogicznie jak dla AntS/Ag oraz AntSe/Ag z wykorzystaniem sygnału srebra ($\sim 368,2$ eV dla Ag 3d_{5/2} z fwhm = 1,08 eV i $\sim 374,3$ eV dla Ag 3d_{3/2}, z fwhm = 1,07 eV) oraz C 1s ujawniła identyczną (w granicach niepewności) wartość, która wyniosła $1,12 \pm 0,1$ nm.



Rysunek 51. Widma XPS monowarstwy AntCOO/Ag(111) przygotowanej w mieszaninie EtOH:H₂O (1:1) (Czas inkubacji 5 min, warunki RT). Dla lepszego zobrazowania intensywności, sygnały O 1s oraz Ag 3d zostały przemnożone przez faktor zaznaczony w danym panelu. W lewym dolnym rogu przedstawiono schematycznie molekułę z zaznaczonymi elementami odpowiadającymi dwóm sygnałom C 1s.

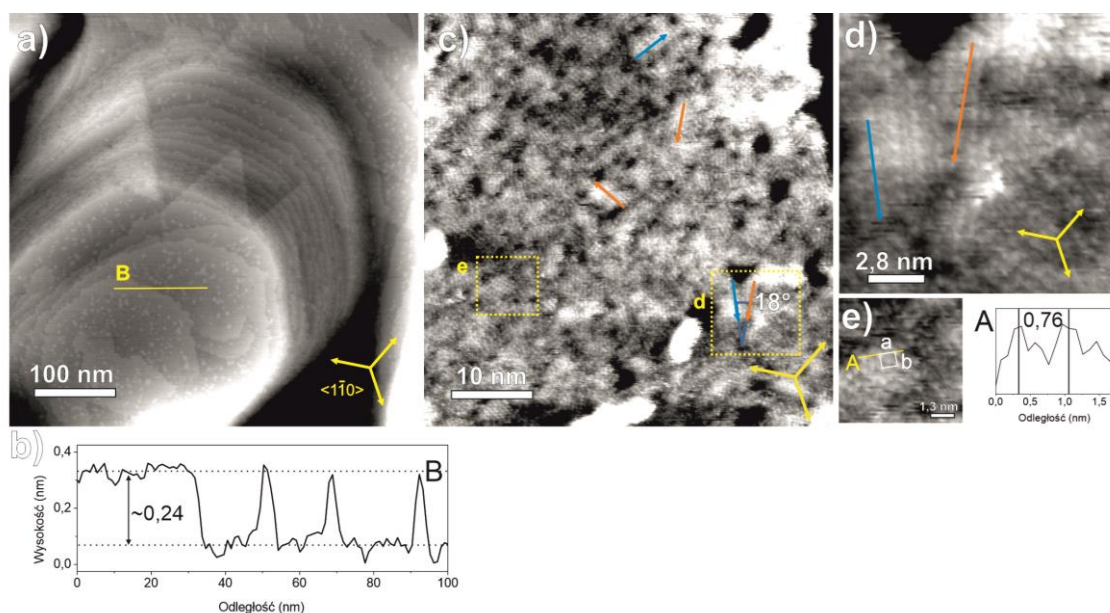
7.3. Analiza mikroskopowa STM natywnych monowarstw acenów na podłożu Ag(111)

7.3.1. AntS/Ag(111)

Analizę STM rozpoczęto od monowarstwy AntS/Ag uformowanej w wyniku 24 godzinnej inkubacji w roztworze etanolu w temperaturze pokojowej, którą przedstawiono na Rysunku 52 za pomocą reprezentatywnych obrazów w różnej skali. Na Rysunku 52a wyraźnie można zauważyć obecność wysp o dużym stopniu zagęszczenia i wymiarach w zakresie $\sim 5\text{--}10$ nm. Aby precyzyjnie określić parametry struktury powierzchni wykonano profil przekroju, zaznaczony żółtą linią (B) na Rysunku 52a i przedstawiony na Rysunku 52b. Identyczna wysokość wysp i monoatomowych tarasów podłoża Ag(111) o wysokości $\sim 0,24$ nm potwierdza, że obserwowane wyspy są wyspami podłoża powstającymi w trakcie formowania się monowarstwy. Obecność analogicznych wysp, o zbliżonych rozmiarach, obserwowano również we wcześniejszej analizie mikroskopowej monowarstw aromatycznych tioli na powierzchni Au(111) otrzymanych na bazie antracenu,⁵⁴ bifenylu,⁸⁶ oraz innych struktur zawierających pierścienie fenyłowe w swojej budowie.^{227–229} Dane przedstawione na Rysunku 52c, ujawniają formowanie uporządkowanych struktur o niewielkich rozmiarach domen wynoszących zaledwie $\sim 5\text{--}8$ nm z licznymi defektami. Porównanie uzyskanych wyników z wcześniejszymi danymi otrzymanymi dla tej samej monowarstwy na podłożu Au(111),⁵⁴ gdzie uzyskano domeny o wymiarach rzędu 5–15 nm, wskazuje na niższy poziom uporządkowania na podłożu Ag(111). Pomimo niskiego stopnia uporządkowania podjęto próbę oznaczenia kierunków obserwowanych domen molekularnych dla układu AntS/Ag. Przeprowadzona analiza wykazała obecność 6 kierunków zrotowanych względem kierunków wysokiej symetrii podłoża $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ o kąt $\sim 9^\circ$. Podobnie jak dla analizowanych wcześniej monowarstw BPnS/Ag,^{47,75} podwojenie liczby kierunków domen rotacyjnych na powierzchni Ag(111) jest wynikiem obserwowanej rotacji, która prowadzi do powstania domen lustrzanych. Wyznaczoną wartość kąta rotacji potwierdza także zaznaczony na Rysunku 52c (obszar d) kąt rotacji względnej struktur domenowych wynoszący $\sim 18^\circ$ (podwojona wartość w stosunku do kąta rotacji względem kierunków $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ podłoża wynikająca z istnienia domen lustrzanych). Następnie na wybranym obszarze Rysunku 52c przedstawionym w powiększeniu na Rysunku 52e dopasowano profil A, dzięki czemu oszacowano

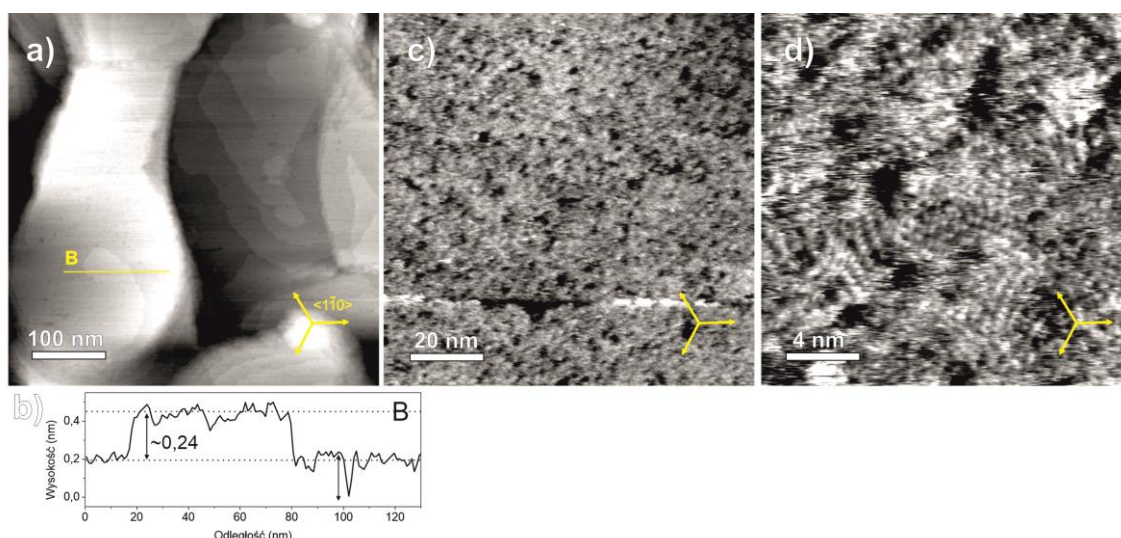
(orientacyjnie, z uwagi na niską jakość uporządkowania struktury) jeden z wymiarów zaznaczonej komórki elementarnej w kierunku zbliżonym do kierunku szybkiego kierunku skanowania, tak aby zmniejszyć niepewność pomiaru, uzyskując wartość $a \sim 0,76 \pm 0,06$ nm. Niestety ze względu na niską jakość zdjęć uzyskiwanych dla próbki tiolowej wyznaczenie dokładnych parametrów sieci było znacznie utrudnione, dlatego pominięto analizę wymiaru b komórki elementarnej (kierunek wolnego skanu). Zakładając, że w przybliżeniu komórka ta jest kwadratowa z dwiema molekułami na komórkę można oszacować powierzchnię przypadającą na jedną molekułę na poziomie $\sim 0,29$ nm², czyli na poziomie gęstości upakowania, jaką wyznaczono dla analogicznych monowarstw AntS/Au(111).⁵⁴

Tak jak zaproponowano to wcześniej⁵⁴ w badaniach układu AntS/Au strukturę tworzoną przez molekuły antracenotoli na powierzchni Au(111) lub Ag(111) można odnieść do kryształu antracenu. Tworzy on strukturę warstwową opisaną przez jednoskośną komórkę elementarną i zbudowaną z warstw wertykalnie ułożonych molekuł antracenu w płaszczyźnie (001) tego kryształu nachylonych pod kątem 34,8° w kierunku normalnej do tej powierzchni.⁵⁴ Prostokątna komórka elementarna molekuł antracenu w pojedynczej warstwie (001) antracenu ma wymiary $a = 0,853$ nm oraz $b = 0,601$ nm, co daje (dla dwóch molekuł na komórkę ułożonych w strukturze jodełkowej) powierzchnię na molekułę równą 0,256 nm². Porównując tę wielkość z powierzchnią na molekułę w strukturze AntS/Au (lub oszacowaną w obecnych pomiarach strukturą AntS/Ag) możemy stwierdzić ~13% mniejszą gęstość upakowania molekuł antracenotolu na powierzchni Au(111)/Ag(111) w stosunku do maksymalnego upakowania, jakie jest teoretycznie możliwe dla tych molekuł, przyjmując kryształ antracenu jako przypadek graniczny.



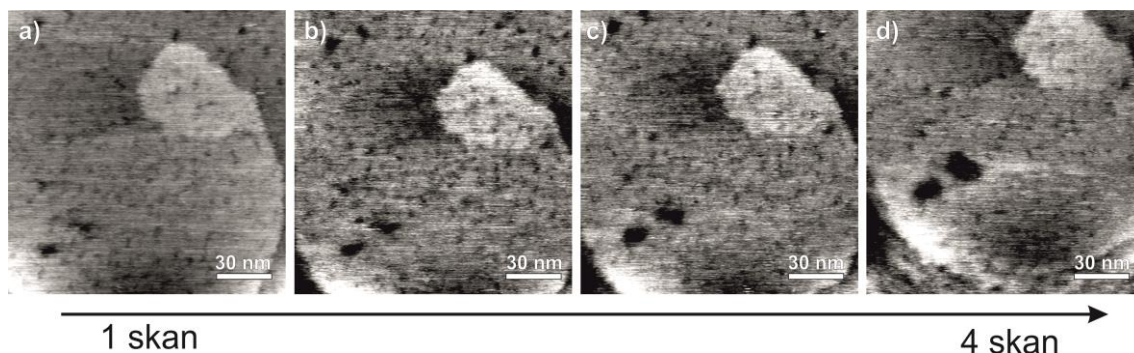
Rysunek 52. Obrazy STM dla próbki AntS/Ag przygotowanej w temperaturze pokojowej w czasie 24 h. (a,c,d) Żółtymi strzałkami oznaczono kierunki $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ na powierzchni Ag(111). (a) Obraz w dużej skali wraz z zaznaczonym przekrojem B (żółta linia) przedstawionym na rysunku (b). (c) Przedstawienie kierunków domen rotacyjnych oznaczonych pomarańczowymi i niebieskimi strzałkami. (c) Żółtą linią przerywaną zaznaczono obszary przedstawione w (d) oraz (e). (d) Pomarańczową oraz niebieską strzałką oznaczono kierunki domen rotacyjnych. (e) Białymi liniami oznaczono komórkę elementarną o wymiarach a i b wraz z przekrojem A (żółta linia) przedstawionym po prawej stronie.

W kolejnym etapie analizy układu AntS/Ag podjęto próbę poprawy uporządkowania monowarstwy poprzez inkubację podłoża Ag(111) w podwyższonej temperaturze (60 °C) roztworu molekuł AntS przy zachowaniu tego samego czasu inkubacji (24 h). Reprezentatywne obrazy STM przedstawiono na Rysunku 53. Zdjęcia uzyskane w większej skali (Rysunek 53a) ujawniają gładką powierzchnię podłoża pozbawioną wysp, które tak wyraźnie obserwowano dla tej samej monowarstwy przygotowanej w temperaturze pokojowej. Wykonany przekrój topograficzny (Rysunek 53a, żółta linia, B) ujawnił natomiast pojawienie się charakterystycznych zagłębień, których głębokość odpowiada wysokości monoatomowych tarasów (~0,24 nm, profil przedstawiono na Rysunku 53b). Formowanie się takich monoatomowych depresji (defektów podłoża) jest charakterystycznym efektem adsorpcji tiloli zarówno na powierzchni Au(111)²²⁹ jak i Ag(111).^{47,230} Obrazy przedstawione na Rysunkach 53c,d wykazały obecność domen o wielkościach zaledwie ~5 nm, zatem uporządkowanie monowarstwy AntS/Ag w skutek podniesienia temperatury inkubacji uległo pogorszeniu, co również objawia się znacznie większą koncentracją defektów.



Rysunek 53. Zdjęcia STM dla SAM AntS/Ag przygotowanej w temperaturze 60 °C w czasie 24 h. (a,c,d) Żółtymi strzałkami oznaczono kierunki $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ na powierzchni Ag(111). (a) Obraz w dużej skali wraz z zaznaczonym przekrojem B (żółta linia) przedstawionym na rysunku (b).

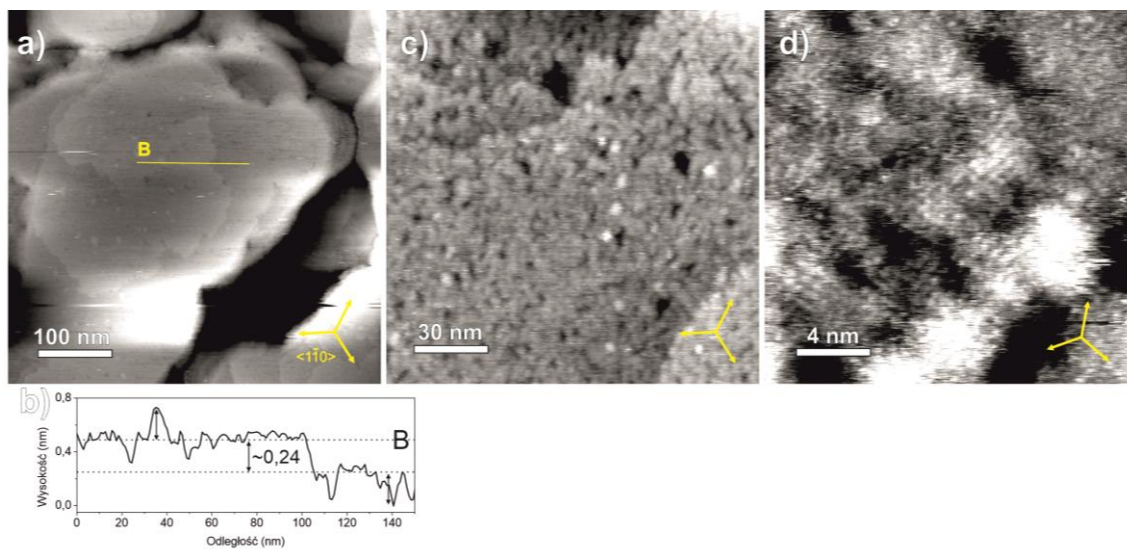
Uzyskany wynik jest dość zaskakujący biorąc pod uwagę wcześniejsze badania przeprowadzone dla monowarstwy BP2S/Ag, dla których analogiczna procedura wygrzewania znacząco poprawia jakość monowarstwy zwieszając rozmiary domen z początkowych $\sim 3\text{--}5$ nm (dla inkubacji w temp. pokojowej) do nawet ~ 20 nm (dla inkubacji w 60 °C), umożliwiając dokładne określenie parametrów sieci molekularnej.⁴⁷ Ponadto, tak jak pokazano to na Rysunku 54, wielokrotne skanowanie powierzchni próbki AntS/Ag ujawnia powiększanie się wielkość obserwowanych depresji, co wskazuje dodatkowo na dużą mobilność kompleksów molekula–metal w analizowanym układzie. Biorąc pod uwagę, że oddziaływania międzymolekularne w monowarstwie antracenu są najprawdopodobniej większe niż w analizowanej wcześniej monowarstwie BP2S/Ag (z uwagi na obecność 3 a nie 2 pierścieni i wynikające z tego zwiększenie oddziaływania typu $\pi\text{--}\pi$), zwiększona mobilność molekuł AntS i związanych z nimi atomów podłoża Ag oraz obserwowane różnice w koncentracji defektów wynikają najprawdopodobniej z różnicy w charakterze wiązania siarki do powierzchni Ag(111) w obu typach związków, w których siarka jest związana albo bezpośrednio z pierścieniem aromatycznym (AntS) albo poprzez łańcuch alifatyczny (BP2S).



Rysunek 54. Obrazy STM dla próbki AntS/Ag przygotowanej w temperaturze 60 °C w czasie 24 h. Kolejno wykonane obrazy po (a) jednym, (b) dwóch, (c) trzech, (d) czterech skanach tego samego obszaru.

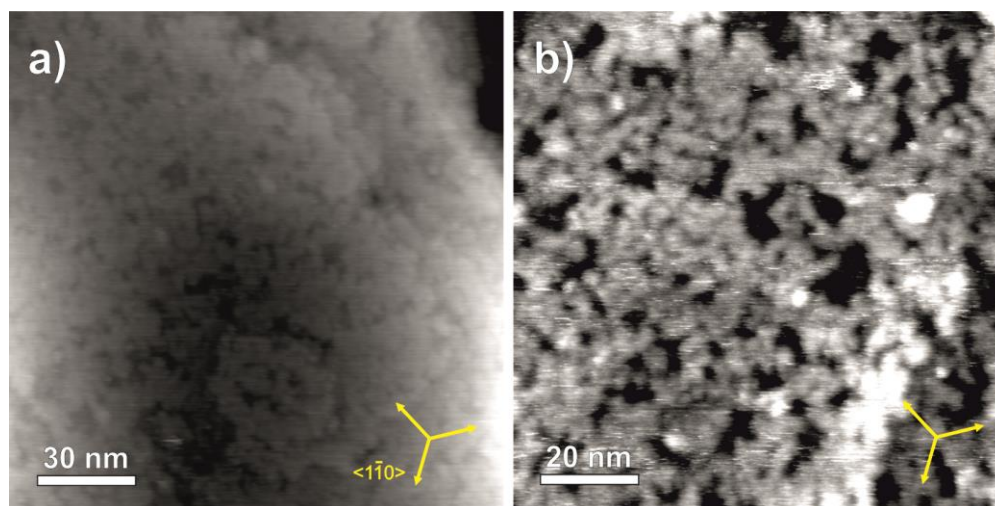
7.3.2. AntSe/Ag(111)

Jak zaznaczono we wstępie do tego rozdziału, jedną z podstawowych ścieżek mających na celu poprawę parametrów czysto aromatycznych monowarstwy SAM na powierzchni Au(111) jest zmiana grupy wiążącej z tiolowej na selenolową.³³ W szczególności takie podejście, z sukcesem, zastosowano w przypadku analizy monowarstw antracenu na powierzchni Au(111),³⁶ co było bezpośrednią motywacją do podjęcia takiej próby również w ramach tej pracy w przypadku formowania monowarstw antracenu na podłożu Ag(111). W pierwszym kroku analizy przeprowadzono pomiary monowarstw AntSe/Ag uformowanych w trakcie 24 godzinnej inkubacji w temperaturze pokojowej. Reprezentatywne obrazy mikroskopowe przedstawiono na Rysunku 55. Obraz w dużej skali (Rysunek 55a) ukazuje obecność wysp o wymiarach około ~10 nm, natomiast ich zagęszczenie nie jest tak duże jak w przypadku analizowanej wcześniej monowarstwy AntS/Ag. Zaznaczony kolorem żółtym przekrój B (przedstawiony na Rysunku 55b) pozwala stwierdzić, że podobnie jak dla AntS/Ag również w tym przypadku wysokość wysp (~0,24 nm) odpowiada monoatomowym stopniom podłoża Ag(111). Co zaskakujące, w świetle wyników uzyskanych wcześniej na podłożu Au(111), monowarstwy AntSe/Ag nie wykazują wysokiego stopnia uporządkowania, który wydaje się nawet niższy niż w przypadku monowarstw AntS/Ag, uniemożliwiając szczegółową analizę struktury molekularnej.



Rysunek 55. Obrazy STM dla próbki AntSe/Ag przygotowanej w temperaturze pokojowej w czasie 24 h. (a,c,d) Żółtymi strzałkami oznaczono kierunki $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ na powierzchni Ag(111). (a) Obraz w dużej skali wraz z zaznaczonym przekrojem B (żółta linia) przedstawionym na rysunku (b).

W kolejnym etapie doświadczenia, analogicznie jak dla monowarstw AntS/Ag wykonano inkubację monowarstw AntSe/Ag w podwyższonej temperaturze 60 °C w czasie 24 h. Na Rysunku 56 przedstawiono uzyskane obrazy STM. Wyraźnie można zauważyć, że taka preparatyka skutkuje znacznie większą koncentracją defektów. Jest to widoczne zarówno na obrazach w większej (Rysunek 56a) jak i mniejszej (Rysunek 56b) skali. Bardzo niska jakość uporządkowania oraz wysoka mobilność kompleksów molekula-metal uniemożliwiła analizę molekularną.



Rysunek 56. Obrazy STM dla próbki AntSe/Ag przygotowanej w temperaturze 60 °C w czasie 24 h. (a,b) Żółtymi strzałkami oznaczono kierunki $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ na powierzchni Ag(111).

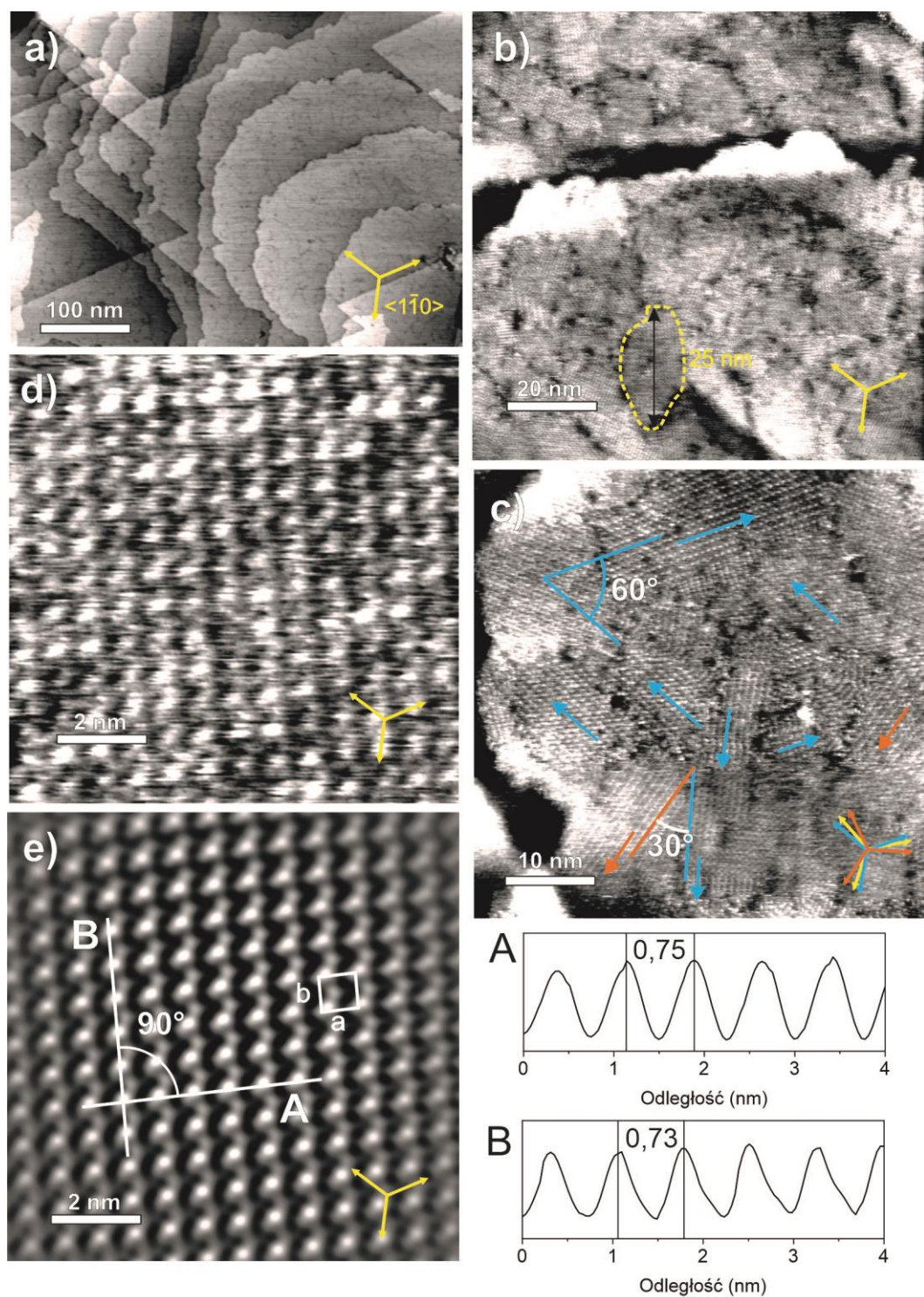
7.3.3. AntCOO/Ag(111)

Pomimo potwierdzonej we wcześniejszych pracach możliwości formowania na powierzchni złota uporządkowanych monowarstw antracenu z wykorzystaniem zarówno tiolowej⁵⁴ jak i selenolowej³⁶ grupy wiążącej badania przeprowadzone w niniejszej pracy wskazują na nieznaczne potencjalne zastosowanie tych molekuł do formowania wysoce uporządkowanym monowarstw na srebrze. Wynik ten jest szczególnie zaskakujący w przypadku wykorzystania selenolowej grupy wiążącej, która na powierzchni Au(111) dawała bardzo wyraźny wzrost stopnia uporządkowania układu w stosunku do grupy tiolowej. Biorąc pod uwagę przeprowadzoną wcześniej analizę monowarstw SAM na powierzchni srebra z wykorzystaniem hybrydowych układów na bazie bifenyłu z karboksylową grupą wiążącą tj. serii BPnCOO/Ag zdecydowano się na analizę monowarstw AntCOO/Ag, które nie były wcześniej badane mikroskopowo. Obiecujące wyniki, jakie uzyskano dla tego układu, skłoniły autorkę pracy do szerszej analizy mikroskopowej obejmującą różne warunki preparatyki opisane w kolejnych podrozdziałach.

W pierwszej kolejności analizie poddano strukturę monowarstw AntCOO/Ag przygotowanych w analogicznych warunkach do tych, jakie wykorzystano w formowaniu badanych wcześniej monowarstw serii BPnCOO/Ag tj. poprzez 5 minutową inkubację w temperaturze pokojowej w odpowiednim roztworze. Reprezentatywne wyniki STM uzyskane dla tej preparatyki przedstawiono na Rysunku 57. Nawet obrazy wykonane w dużej skali (Rysunek 57a) pokazują zasadniczą zmianę struktury tych monowarstw w stosunku do analizowanych wcześniej AntS/Ag oraz AntSe/Ag formowanych w temperaturze pokojowej tzn. brak wysp. Analiza przeprowadzona w mniejszej skali ujawniła natomiast formowanie się bardzo dobrze uporządkowanych struktur domenowych o wielkości ~25 nm (Rysunek 57b–c), która jest ~3–5 krotnie większa niż w przypadku monowarstw AntS/Ag oraz AntSe/Ag przy jednocześnie ~300 razy krótszym czasie trwania procesu inkubacji (5 min, zamiast 24 h). Jak pokazano na Rysunku 57c orientacja obserwowanych domen rotacyjnych nie pokrywa się z (zaznaczonymi żółtymi strzałami) kierunkami $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ wysokiej symetrii podłoża Ag(111). Kierunki $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, czyli kierunki do najbliższego sąsiada na powierzchni Ag(111), zostały wyznaczone na podstawie orientacji charakterystycznych (niskoenergetycznych) krawędzi tarasów podłoża Ag(111) w pomiarze tej samej próbki z zachowaniem jej

orientacji względem kierunków skanowania mikroskopu STM. Szczegółowa analiza obserwowanych struktur domenowych ujawnia, że są one skręcone o kąt około $\pm 15^\circ$ względem kierunków $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, co tak jak wspomniano wcześniej przy trzykrotnej symetrii podłoża Ag(111) prowadzi do powstania dwóch grup lustrzanych domen (zaznaczonych kolorem niebieskim i pomarańczowym) i daje w sumie sześć różnych kierunków struktur domenowych zaznaczonych na Rysunku 57c. Analiza z rozdzielczością molekularną (Rysunek 57d) i po zastosowaniu filtracji transformaty FFT (Rysunek 57e) pozwala opisać obserwowaną strukturę molekularną poprzez komórkę elementarną o wymiarach $a = 0,75 \text{ nm} \pm 0,04 \text{ nm}$ i $b = 0,73 \pm 0,04 \text{ nm}$ oraz kącie $\alpha \sim 90^\circ$, które zostały wyznaczone na podstawie przekrojów A i B zaznaczonych na Rysunku 57e. Na komórkę elementarną przypadają dwie molekuly, co daje gęstość upakowania $\sim 0,274 \text{ nm}^2/\text{molekułę}$. Charakterystyczna dla tej struktury zmiana intensywności rzędów molekularnych w co drugim rzędzie wzdłuż kierunku przekroju A na Rysunku 57e jest typowa dla aromatycznych monowarstw SAM i wynika z naprzemiennej orientacji pierścieni aromatycznych w strukturze jodełkowej określanej w literaturze jako *herringbone*.^{31,35,47,74,78,80,231,232}

Otrzymaną strukturę możemy porównać ze wspomnianą wcześniej strukturą kryształu antracenu, a dokładniej z komórką elementarną w ramach płaszczyzny (001) tego kryształu. Co ciekawe struktura ta jest podobna do AntCOO/Ag i charakteryzuje się prostokątną komórką o wymiarach $a_{Ant} = 0,853 \text{ nm}$ oraz $b_{Ant} = 0,601 \text{ nm}$, oraz dwiema molekułami na jedną komórkę, co daje powierzchnię na molekułę równą $0,256 \text{ nm}^2$. W stosunku do komórki antracenu, komórka AntCOO/Ag jest podobna strukturalnie i charakteryzuje się jedynie zwiększeniem wymiaru b przy jednoczesnej redukcji wymiaru a , co prowadzi do zaledwie 7% zwiększenia powierzchni na jedną molekułę w stosunku do maksymalnej gęstości upakowania wyznaczonej przez kryształ antracenu. Możemy zatem już na tym etapie analizy stwierdzić, że monowarstwy AntCOO/Ag nie tylko pozwalają na formowanie wysoce uporządkowanych struktur antracenu na powierzchni Ag(111) w przeciwieństwie do analogicznych monowarstw AntS/Ag oraz AntSe/Ag, ale również, co jest jeszcze bardziej istotne, struktury te są znacznie bliższe strukturze kryształu antracenu niż te jakie udało się do tej pory stworzyć na podłożach Au(111) w przypadku monowarstw AntS/Au⁵⁴ oraz AntSe/Au.³⁶

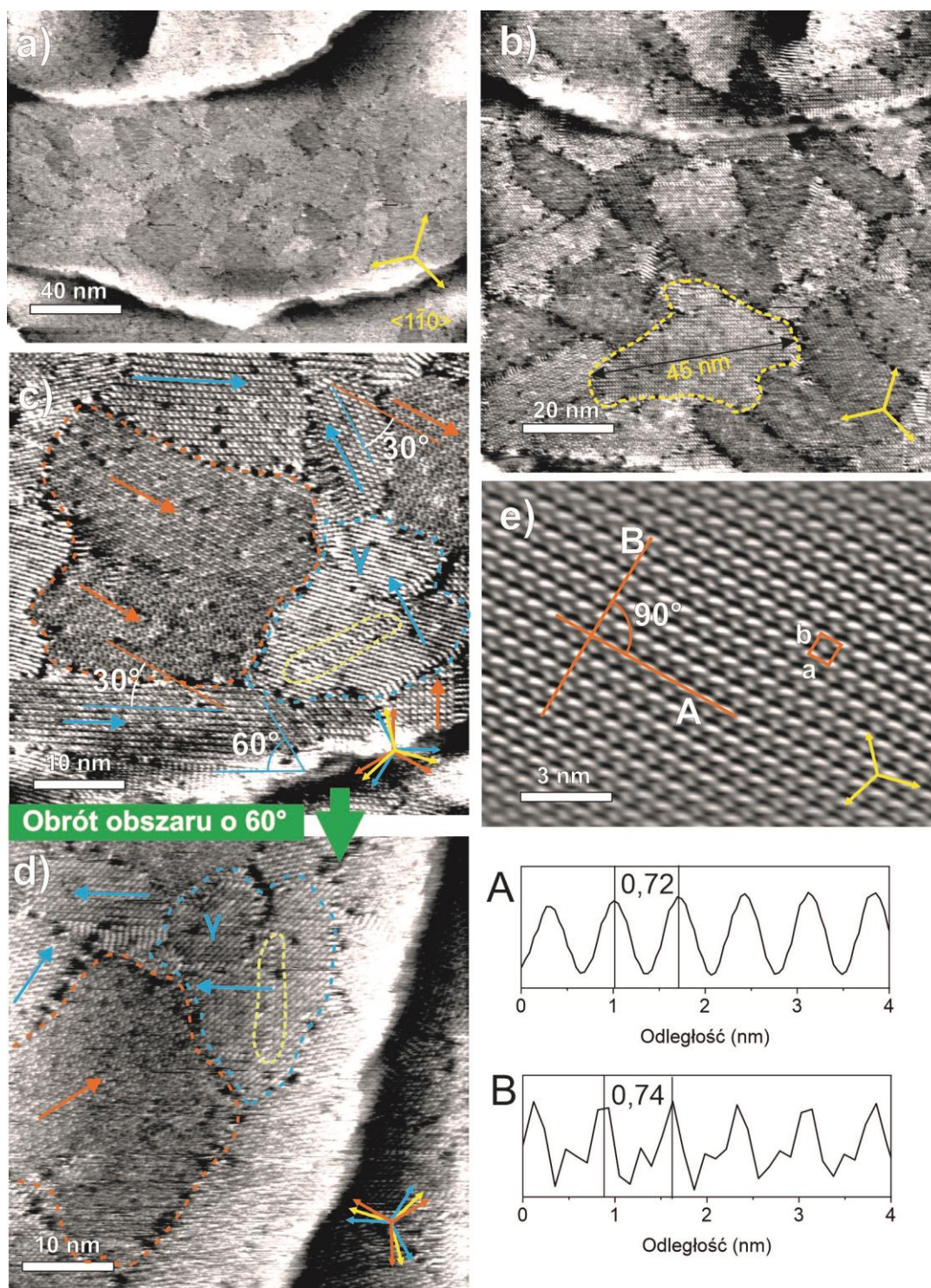


Rysunek 57. Obrazy STM dla próbki AntCOO/Ag przygotowanej w temperaturze pokojowej w czasie 5 min. (a–e) Żółtymi strzałkami oznaczono kierunki $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ na powierzchni Ag(111). (b) Żółtą linią przerywaną zaznaczono przykładową domenę molekularną. (c) Pomarańczowymi i niebieskimi strzałkami oznaczono kierunki obserwowanych domen rotacyjnych obróconych o około $\pm 15^\circ$ i będących w symetrii lustrzanej względem kierunku $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. (d,e) Obrazy w skali molekularnej przed (d) i po (e) odfiltrowaniu poprzez transformatę Fourier’a. (e) Białymi liniami oznaczono komórkę elementarną o wymiarach a i b wraz z zmierzonymi przekrojami A i B przedstawionymi po prawej stronie tego panelu.

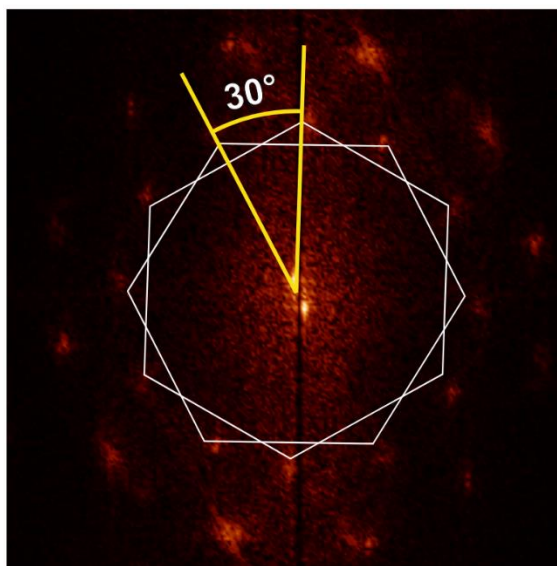
W celu sprawdzenia, czy możliwe jest wytworzenie monowarstw AntCOO/Ag o większym stopniu uporządkowania podobnie jak w przypadku monowarstw AntS/Ag oraz AntSe/Ag podniesiono temperaturę roztworu do 60 °C. Przedstawione na Rysunku 58 reprezentatywne dane STM wskazują, że zmiana ta powoduje znacznie lepszą organizację molekuł na podłożu Ag(111), co jest widoczne nawet na obrazach wykonanych w dużej skali. Uzyskane w ten sposób monowarstwy ujawniają domeny o wielkości $\sim 45 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ (Rysunek 58b), zatem około 2-krotnie większe niż otrzymane w warunkach RT. Dodatkowo ilość defektów monowarstwy jest zmniejszona w porównaniu do wcześniej przygotowanych próbek.

Na obrazach uzyskanych w mniejszej skali widoczna jest struktura periodyczna monowarstwy ze zmianą kontrastu w co drugim rzędzie molekularnym (Rysunek 58c–e), co jest charakterystyczne dla struktury aromatycznej typu *herringbone* i umożliwia dokładniejszą identyfikację kierunku domen.^{31,35,47,74,78,80,231,232} Na Rysunku 58c żółtym kolorem strzałek oznaczono kierunki wysokiej symetrii $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ podłoża Ag(111). Wyznaczone lustrzane domeny rotacyjne charakteryzują się zmianą kierunku o około $\pm 15^\circ$ (strzałki w kolorze niebieskim i pomarańczowym) względem kierunku $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Na podstawie obrazów przedstawionych powyżej oraz całkowitej analizy wszystkich otrzymanych danych zauważono obecność sześciu kierunków domen rotacyjnych. Biorąc pod uwagę ograniczenia techniki STM tj. dryf termiczny, zaburzenia obrazowania, wykonano pomiary wybranego obszaru próbki (Rysunek 58c) obróconego o kąt 60° (Rysunek 58d). Zabieg ten miał na celu określenie kierunku domeny rotacyjnej oznaczonej symbolem Y (niebieska linia przerywana), która ze względu na ograniczenia obrazowania nie była możliwa na pierwszym z obrazów. Dla łatwiejszego oznakowania poszczególnych obszarów, kolorem pomarańczowym (linia przerywana, Rysunek 58c,d) zaznaczono charakterystyczną i dobrze zdefiniowaną domenę rotacyjną oraz obrysowano granicę domeny translacyjnej (kolor jasnożółty, linia przerywana). Umożliwiło to wyznaczenie kierunku rzędów molekularnych, które pierwotnie wydawały się skierowane w inną stronę. W celu potwierdzenia współlistnienia lustrzanych domen rotacyjnych oraz określenia kąta rotacji, wykonano dwuwymiarową transformatę Fouriera obrazu przedstawionego na Rysunku 58c uzyskując obraz przedstawiony na Rysunku 59 z wyznaczonym kątem $\sim 30^\circ$, co potwierdza prawidłową identyfikację kierunków domen na poprzednim rysunku jak również wartość kąta skręcenia domen lustrzanych względem podłoża (względna rotacja w symetrii lustrzanej domen jest

podwojonym kątem skręcenia względem kierunku wysokiej symetrii podłoża wynoszącym $\sim 15^\circ$).

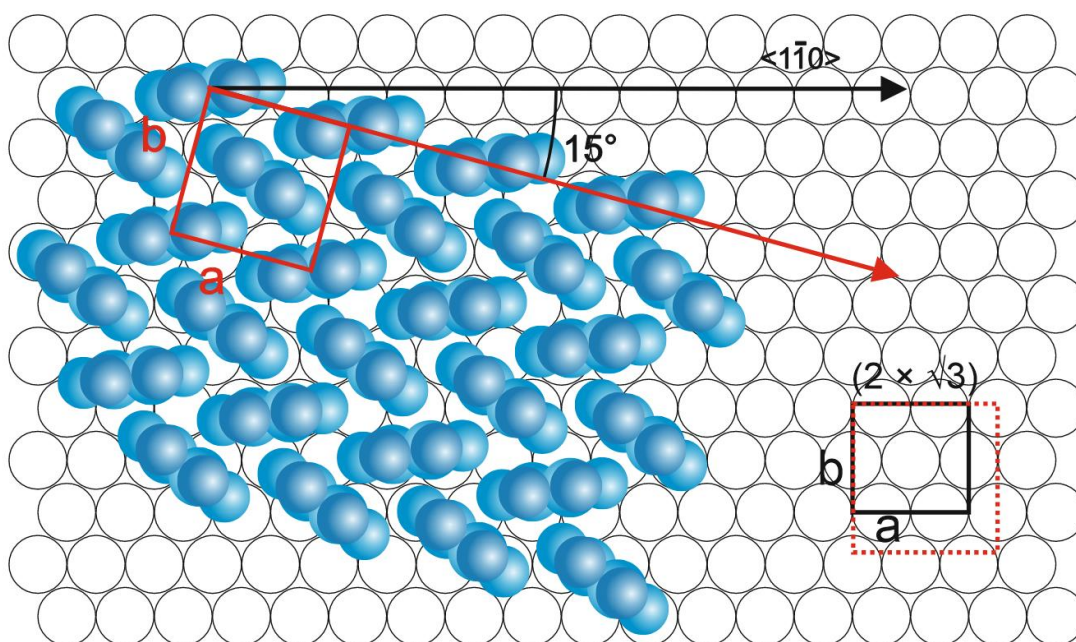


Rysunek 58. Obrazy STM dla próbki AntCOO/Ag przygotowanej w temperaturze 60°C w czasie 5 min. (a–e) Żółtymi strzałkami oznaczono kierunki $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ na powierzchni Ag(111). (b) Żółtą linią przerywaną zaznaczono granicę domeny rotacyjnej. (c,d) Pomarańczowymi i niebieskimi strzałkami oznaczono kierunki obserwowanych domen rotacyjnych obróconych o około $\pm 15^\circ$ i będących w symetrii lustrzanej względem kierunku $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Jasnożółtą linią przerywaną oznaczono granicę domen translacyjnych. (e) Zdjęcie w skali molekularnej, pomarańczowym kolorem oznaczono komórkę elementarną o wymiarach a i b wraz z zmierzonymi przekrojami A i B przedstawionymi poniżej.



Rysunek 59. Obraz transformaty Fouriera uzyskany na podstawie Rysunku 58c, potwierdzający kąty 30° między lustrzanymi domenami rotacyjnymi.

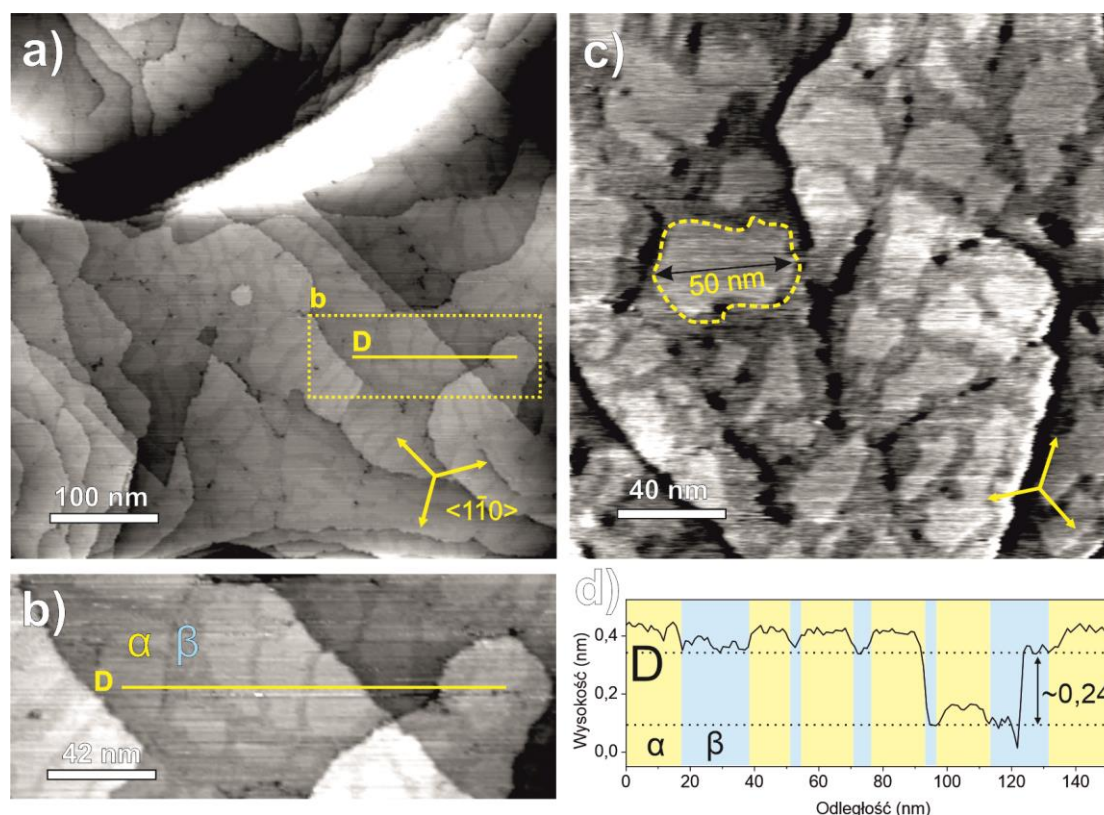
Na Rysunku 58e przedstawiono obraz wykonany w skali molekularnej, który dodatkowo potwierdza „jodełkową” strukturę upakowania z charakterystycznymi naprzemiennymi pasami jasnymi i ciemnymi. Na podstawie przekrojów A i B przecinających się pod kątem $\sim 90^\circ$ (linie pomarańczowe) uzyskano wymiary komórki elementarnej wynoszące: $a = 0,72 \pm 0,04$ nm i $b = 0,74 \pm 0,04$ nm. Wyznaczona komórka elementarna zawiera dwie molekuly, co daje gęstość upakowania wynoszącą $\sim 0,266$ nm²/molekułę. Zarówno wymiary komórki elementarnej jak i uzyskana gęstość upakowania są, w granicach dokładności pomiarowej, identyczne z tymi, jakie zostały uzyskane dla próbki AntCOO/Ag wykonanej w warunkach RT. Na podstawie uzyskanych wyników na Rysunku 60 przedstawiono schematyczny model struktury monowarstwy AntCOO/Ag z zaznaczonym jodełkowy motywem upakowania molekuł. Zaprezentowany układ dodatkowo uwidacznia rotację niewspółmiernej komórki elementarnej o kąt 15° względem kierunku wysokiej symetrii podłoża Ag(111). Niewspółmierną komórkę możemy opisać w przybliżeniu jako prostokątną komórkę $(2,5 \times 1,5\sqrt{3})R15^\circ$ w stosunku do sieci Ag(111).



Rysunek 60. Model zaadsorbowanych molekuł AntCOO/Ag(111) przygotowanych poprzez inkubację podłoża w roztworze przez 5 min w temperaturze 60 °C (widok z góry). Strzałką czarną oznaczono jeden z kierunków $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ podłoża oraz czerwoną kierunek a komórki elementarnej zrotowanej o kąt 15° względem podłoża. Czerwonym prostokątem (linia ciągła i przerywana) oznaczono komórkę elementarną monowarstwy $(2.5 \times 1.5\sqrt{3})$. Czarnym prostokątem oznaczono najbardziej zbliżoną współmierną komórkę $(2 \times \sqrt{3})$.

W kolejnym etapie analizy wpływu temperatury na strukturę monowarstw AntCOO/Ag zdecydowano się na prowadzenie dodatkowego wygrzewania w warunkach kontrolowanej atmosfery (atmosfera argonu w komorze rękawicowej) w temperaturze 100 °C, która przekracza temperaturę wrzenia roztworu. Analogiczna metoda wygrzewania była stosowana wcześniej w przypadku analizy monowarstw BPnS/Au^{78,231} ujawniając polimorfizm i pozwalając na znaczną redukcję koncentracji defektów. Wyniki pomiarów STM uzyskane dla AntCOO/Ag po procesie dodatkowego wygrzewania w czasie 1 godziny zostały podsumowane na Rysunkach 61 oraz 62. Dane przedstawione na Rysunku 61 wskazują na występowanie dwóch obszarów o różnym kontraście, które oznaczono α i β . Przekrój D zaznaczony na Rysunkach 61a i 61b oraz przedstawiony na Rysunku 61d ujawnia, że różnica wysokości pomiędzy obszarami α i β ($\sim 0,04$ nm) jest kilkukrotnie mniejsza od wysokości ($\sim 0,24$ nm) monoatomowego tarasu. Ponadto biorąc pod uwagę, że grubość monowarstwy AntCOO/Ag, oszacowana na podstawie pomiarów XPS, wynosi $\sim 1,12$ nm możemy przypuszczać, że ciemniejsze obszary widoczne na obrazach STM (β) najprawdopodobniej nie odpowiadają obszarom, na których nastąpiła desorpcja monowarstwy, lecz stanowią obszar innej fazy strukturalnej monowarstwy AntCOO/Ag. Obszary fazy α tworzą wyspy o typowych rozmiarach $\sim 50\text{--}20$ nm otoczone

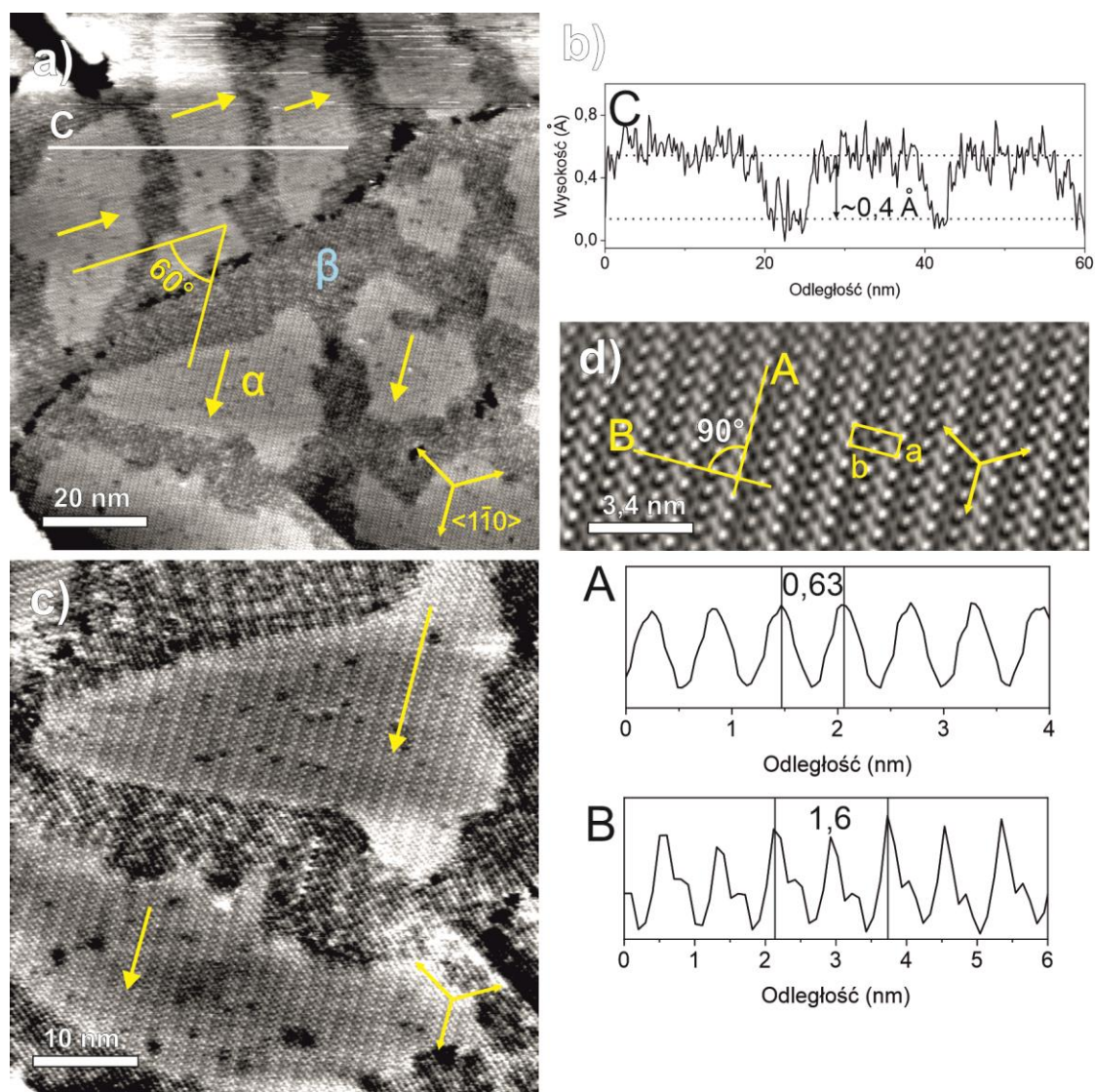
fazą β . Analiza kilkunastu obrazów wykazała, że faza α pokrywa $\sim 56 \pm 5\%$ powierzchni. Szczegółowa analiza struktury fazy α została przedstawiona na Rysunku 62 zawierającym obrazy z rozdzielczością molekularną.



Rysunek 61. Obrazy STM dla próbki AntCOO/Ag przygotowanej w temperaturze 60 °C w czasie 5 min i dodatkowo wygrzewanej przez 1 h w 100 °C na płycie grzewczej w warunkach kontrolowanej atmosfery (glovebox). (a,c) Żółtymi strzałkami oznaczono kierunki $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ na powierzchni Ag(111). (a) Żółtą linią przerywaną zaznaczono obszar przedstawiony w panelu (b). (c) Żółtą linią przerywaną oznaczono przykładową domenę molekularną. (d) Przekrój D (zaznaczony na rysunkach (a) i (b) żółtą linią) z podziałem na obszar fazy α (kolor żółty) oraz fazy β (kolor niebieski).

Na Rysunku 62a ponownie przeprowadzono pomiar względnej różnicy wysokości obszarów faz α i β potwierdzając wartość ($\sim 0,04$ nm) uzyskaną na podstawie obrazów wykonanych w mniejszym powiększeniu (przekrój C zaznaczony na Rysunku 62a i przedstawiony na Rysunku 62b). Wyraźnie widoczna struktura molekularna w obszarze fazy α pozwala wyróżnić orientację struktur domenowych, która w zakresie dokładności pomiarów STM jest bardzo bliska kierunkom wysokiej symetrii podłoża $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Oznacza to obserwację jedynie trzech różnych orientacji struktur domenowych w odróżnieniu od sześciu kierunków w przypadku wyraźnie widocznego skrzywienia struktury monowarstwy względem podłoża, tak jak to obserwowano dla tej samej monowarstwy przed procesem dodatkowego wygrzewania. Na Rysunku 62b potwierdzono różnicę wysokości między fazami o wartości około 0,04 nm. Szczegółowa analiza struktury molekularnej fazy α

została przedstawiona na Rysunku 62c,d, na którym można zauważyć, że oprócz struktury rzędów molekularnych o naprzemiennym kontraście wyraźnie widoczna jest jeszcze dodatkowa nadstruktura w postaci pasów, która powoduje zmianę kształtu komórki elementarnej na prostokątny (żółty prostokąt na Rysunku 62d). Wymiary tej komórki elementarnej, ustalone na podstawie przekrojów A i B zaznaczonych na Rysunku 62d, wynoszą, odpowiednio $a = 0,63 \pm 0,03$ nm oraz $b = 1,60 \pm 0,08$ nm. Biorąc po uwagę trzy molekuly przypadające na komórkę elementarną otrzymano powierzchnię na molekułę w strukturze α wynoszącą $\sim 0,252$ nm². Należy podkreślić, że wartość ta jest praktycznie identyczna z powierzchnią przypadającą na jedną molekułę w płaszczyźnie (001) kryształu antracenu, która wynosi 0,256 nm². Co więcej, jeśli pominiemy nadstrukturę pasów, która podwaja wymiar b komórki elementarnej ($b/2 \sim 0,80$ nm), to wymiary obserwowanej sieci są także zgodne, w zakresie dokładności naszych pomiarów, z wymiarami komórki elementarnej kryształu antracenu w płaszczyźnie (001) tj. $a_{Ant} = 0,853$ nm oraz $b_{Ant} = 0,601$ nm. Oznacza to, że struktura fazy α jest bardzo bliska strukturze krystalicznej kryształu antracenu w płaszczyźnie (001). Ponieważ zarówno wymiary jak i orientacja komórki elementarnej fazy β są bliskie tym, jakie przyjmuje faza α , analiza struktury β wymagała uzyskania wysokorozdzielczych obrazów STM zawierających obie struktury, tak aby możliwe było precyzyjne porównanie i ustalenie różnic. Analizę danych spełniających takie wymagania przedstawiono w dalszej części tego podrozdziału.



Rysunek 62. Obrazy STM dla próbki AntCOO/Ag przygotowanej w temperaturze 60 °C w czasie 5 min i dodatkowo wygrzewanej przez 1 h w 100 °C na płycie grzewczej w warunkach kontrolowanej atmosfery. (a,c,d) Żółtymi strzałkami oznaczono kierunki $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ na powierzchni Ag(111) oraz zaznaczono domeny o kierunku zgodnym z kierunkiem wysokiej symetrii podłoża. (a) Obraz w dużej skali wraz z zaznaczonym przekrojem C (biała linia) przedstawionym na rysunku (b). Symbolem α i β oznaczono dwie występujące fazy strukturalne. (d) Obraz w skali molekularnej fazy α , żółtym kolorem oznaczono komórkę elementarną o wymiarach a i b wraz ze zmierzonymi przekrojami A i B przedstawionymi poniżej tego panelu.

W kolejnym etapie doświadczenia analizowano wpływ wydłużenia czasu wygrzewania monowarstw AntCOO/Ag na ich strukturę mikroskopową. Proces prowadzono analogicznie jak poprzednio tj. w warunkach kontrolowanej atmosfery (*glovebox*) z zachowaniem tej samej temperatury wygrzewania wynoszącej 100 °C. Wyniki uzyskane po zwiększeniu czasu wygrzewania z jednej do dwóch godzin podsumowano na Rysunku 63. Uzyskane dane ujawniają dalsze współlistnienie faz α i β z tym, że rozmiary, kształt oraz stopień pokrycia związanych z nimi struktur

domenowych uległy widocznej zmianie. Zwiększenie czasu wygrzewania do 2h zwiększyło typowe rozmiary i kształt struktur domenowych fazy α , które stały się wyraźnie wydłużone w kierunkach zbliżonych do kierunków $\langle 11\bar{2} \rangle$ podłoża (odpowiadających kierunkom do dalszego sąsiada na powierzchni Ag(111)) tj. kierunków prostopadłych do $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Jednocześnie rozmiary tych wydłużonych struktur domenowych zbliżyły się do wartości sięgających $\sim 100 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$. Analiza pokrycia powierzchni wskazała również wzrost procentowego obszaru zajmowanego przez fazę α , który osiągnął wartość $\sim 63\%$ ($\pm 3\%$). Udało się w tym przypadku także zarejestrować obrazy STM z rozdzielczością molekularną, które pozwalają bezpośrednio porównać ze sobą struktury faz α i β na jednym obrazie przedstawionym na Rysunku 63c. Zaznaczone na tym obrazie liniami (żółtą dla fazy α oraz niebieską dla fazy β) kierunki rzędów molekularnych są skrócone względem siebie o niewielki kąt ($\sim 3^\circ$) potwierdzając nieco różną orientację azymutalną obu faz. Ta względna rotacja implikuje, że obie struktury są najprawdopodobniej zrotowane względem podłoża o niewielkie kąty względem kierunków $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, których wartość jest poniżej precyzji naszych pomiarów. Oznacza to, z uwagi na symetrię lustrzaną, występowanie w istocie 6 domen rotacyjnych dla każdej z faz, których kierunki są bardzo bliskie kierunkom $\langle 1\bar{1}0 \rangle$.

Szczegółowa analiza wymiarów komórek elementarnych faz α i β została przeprowadzona na podstawie odpowiednich przekrojów, które wykonano wykorzystując obrazy przedstawione na Rysunku 63d i 63e. Wymiary komórki fazy α ($a_\alpha = 0,61 \pm 0,03 \text{ nm}$ oraz $b_\alpha = 1,62 \pm 0,08 \text{ nm}$) są w granicach dokładności naszych pomiarów identyczne z tymi, jakie uzyskano dla próbki AntCOO/Ag otrzymanej po 1 godzinie wygrzewania. W porównaniu do fazy α , wymiary komórki fazy β wynoszące $a_\beta = 0,71 \pm 0,04 \text{ nm}$ oraz $b_\beta = 0,82 \pm 0,04 \text{ nm}$, są istotnie różne. Jak widać wymiar b_β ($\sim 0,82 \text{ nm}$) jest w przybliżeniu połową wymiaru b_α ($\sim 1,62 \text{ nm}$), co wskazuje, że odległość pomiędzy molekułami w tym kierunku jest podobna w obu fazach z tym, że w fazie β nie występuje dodatkowa nadstruktura zwiększająca dwukrotnie wymiar komórki elementarnej. Wymiar a_β ($\sim 0,71 \text{ nm}$) jest natomiast wyraźnie większy od wymiaru a_α ($\sim 0,61 \text{ nm}$), co dopowiada większej odległości pomiędzy molekułami w tym kierunku. To właśnie ta różnica wpływa na różną powierzchnię przypadającą na jedną molekułę w fazach α i β , które na podstawie tych pomiarów wynoszą, odpowiednio, $\sim 0,247$ oraz $\sim 0,291 \text{ nm}^2$. Pomiary te potwierdzają, że w wyniku procesu wygrzewania pierwotnej struktury AntCOO/Ag w warunkach kontrolowanej atmosfery, ujawnia się polimorfizm

tej struktury i dochodzi do powstania dwóch nowych faz, z których jedna ma powierzchnię przypadającą na molekułę mniejszą (faza α $\sim 0,247 \text{ nm}^2$) a druga większą (faza β $\sim 0,291 \text{ nm}^2$) od powierzchni przypadającej na jedną molekułę w pierwotnej strukturze ($\sim 0,274 \text{ nm}^2$), jaką obserwowano przed procesem wygrzewania. Należy podkreślić, że obserwowana różnica w gęstości upakowania faz α i β jest spójna z obserwowaną różnicą wysokości w obrazach STM, zakładając oczywiście, że zmiana ta nie wynika ze zmian w strukturze elektronowej. Niższa w obrazach STM faza β ma jednocześnie mniejszą gęstość upakowania, co prawdopodobnie skutkuje większym nachyleniem w stosunku do podłoża molekuł tworzących fazę β w stosunku do molekuł tworzących gęściej upakowaną fazę α .

Na Rysunku 64 przedstawiono schemat struktury molekularnej odpowiadający obserwowanym fazom α i β . W przypadku fazy α strukturę tę można w przybliżeniu opisać przez prostokątną komórkę ($2,1 \times 3,2\sqrt{3}$). Warto zauważyć, że niewspółmierność tej struktury z podłożem (około 5% w kierunku wymiaru boku a i 6,6% w kierunku boku b) jest mniejsza w stosunku do struktury monowarstwy AntCOO/Ag przed procesem wygrzewania (struktura pierwotna) z prostokątną komórką ($2,5 \times 1,5\sqrt{3}$)R15° (25% w kierunku boku a i 50% w kierunku boku b). Znacznie mniejsza niewspółmierność fazy α jest dodatkowo połączona z bardzo niewielkim kątem rotacji tej struktury względem kierunku $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ (najprawdopodobniej poniżej $\sim 3^\circ$) w porównaniu do struktury pierwotnej (kąt rotacji $\sim 15^\circ$). Tak jak podkreślono to już wcześniej, pomijając dodatkową nadstrukturę, która odpowiada za podwojenie wymiaru komórki w kierunku b , faza α jest w granicy dokładności naszych pomiarów bardzo zbliżona do struktury kryształu antracenu w płaszczyźnie (001) dając praktycznie taką samą gęstość upakowania. Oznacza to, że faza α pozwala na jednoczesne zmniejszenie niewspółmierności z podłożem, a więc optymalizację oddziaływań molekula-podłoże, jak i uzyskanie struktury bardzo bliskiej do kryształu antracenu tzn. struktury minimalizującej oddziaływania molekula-molekuła. Chociaż niewspółmierność struktury α w kierunkach a i b jest bardzo podobna w zakresie dokładności naszych pomiarów, to znacznie większe rozmiary struktur domenowych w kierunku boku b wskazują na mniejsze naprężenia w tym kierunku.

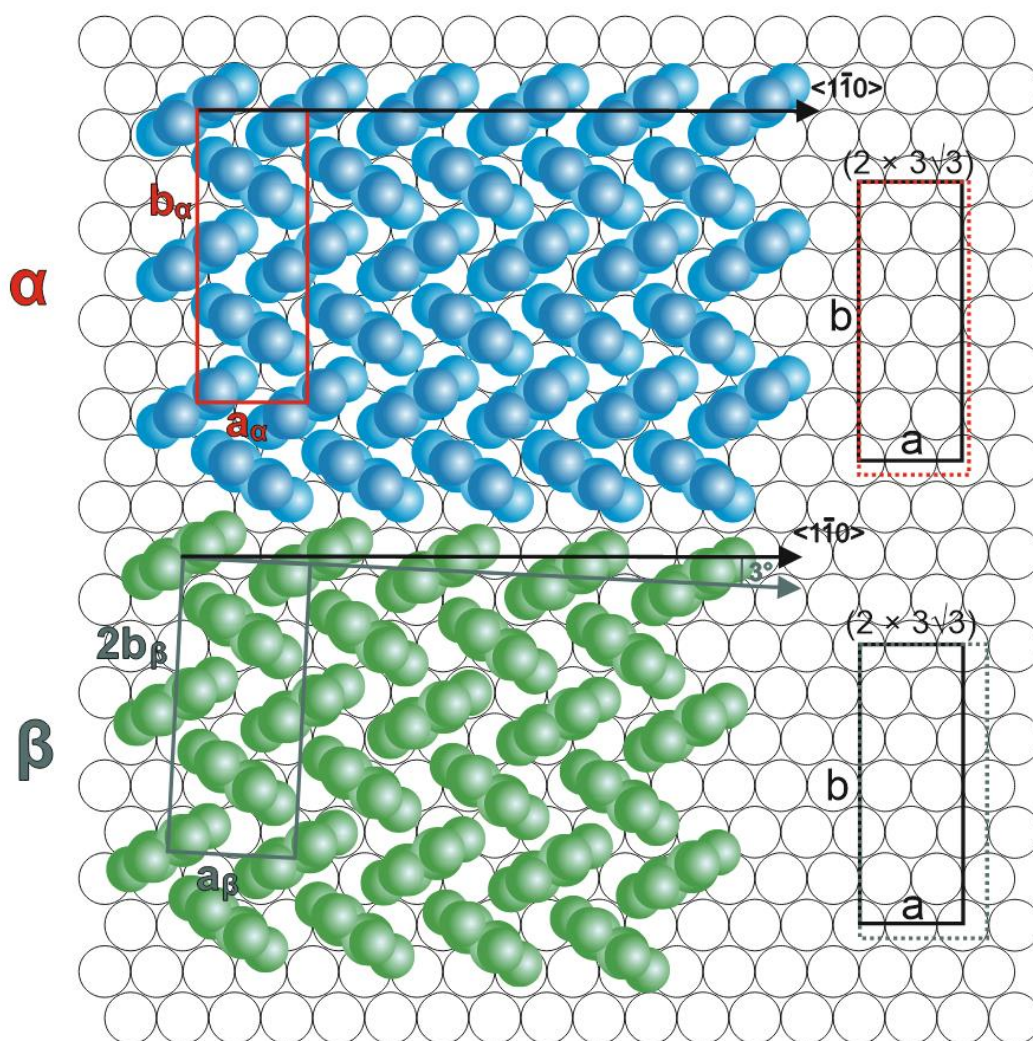
W przypadku fazy β strukturę tę można opisać w przybliżeniu poprzez prostokątną komórkę ($2,5 \times 1,6\sqrt{3}$), której niewspółmierność z podłożem jest zbliżona do struktury pierwotnej. W odróżnieniu jednak od struktury pierwotnej, w strukturze β odległość

Figure 1. Structural characterization of the α/β interface in a single crystal of poly(2,5-bis(phenylthio)thiophene). (a) TEM image of a single crystal. (b) High-resolution TEM image of the α/β interface. (c) High-resolution TEM image of the α/β interface. (d) High-resolution TEM image of the α phase. (e) High-resolution TEM image of the β phase. (f) Intensity profiles along the A and B directions for the α phase. (g) Intensity profiles along the A and B directions for the β phase.

Direction	Phase	Measured Lattice Parameter (nm)
A	α	0.61
B	α	1.62
A	β	0.71
B	β	0.82

130

oznaczono kierunki $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ na powierzchni Ag(111). (b,c) Zielonymi strzałkami oznaczono kierunki $\langle 11\bar{2} \rangle$ do dalszego sąsiada na powierzchni Ag(111) (b–e) Symbolami α i β oznaczono dwie występujące fazy strukturalne. (a) Żółtą linią przerywaną zaznaczono przykładową domenę fazy α . (b,c) Żółtymi strzałkami oznaczono kierunki obserwowanych domen rotacyjnych fazy α o kierunkach zgodnych (w przybliżeniu – patrz tekst) z kierunkami $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. (c) Jasnoniebieską strzałką oznaczono kierunek fazy β , wraz z oznaczonym kątem ($\sim 3^\circ$) między kierunkami struktur α i β . (d) Obraz w skali molekularnej fazy α , żółtym kolorem oznaczono komórkę elementarną o wymiarach a_α i b_α wraz ze zmierzonymi przekrojami A_α i B_α przedstawionymi poniżej. (e) Obraz w skali molekularnej fazy β , jasnoniebieskim kolorem oznaczono komórkę elementarną o wymiarach a_β i b_β wraz ze zmierzonymi przekrojami A_β i B_β przedstawionymi po prawej.



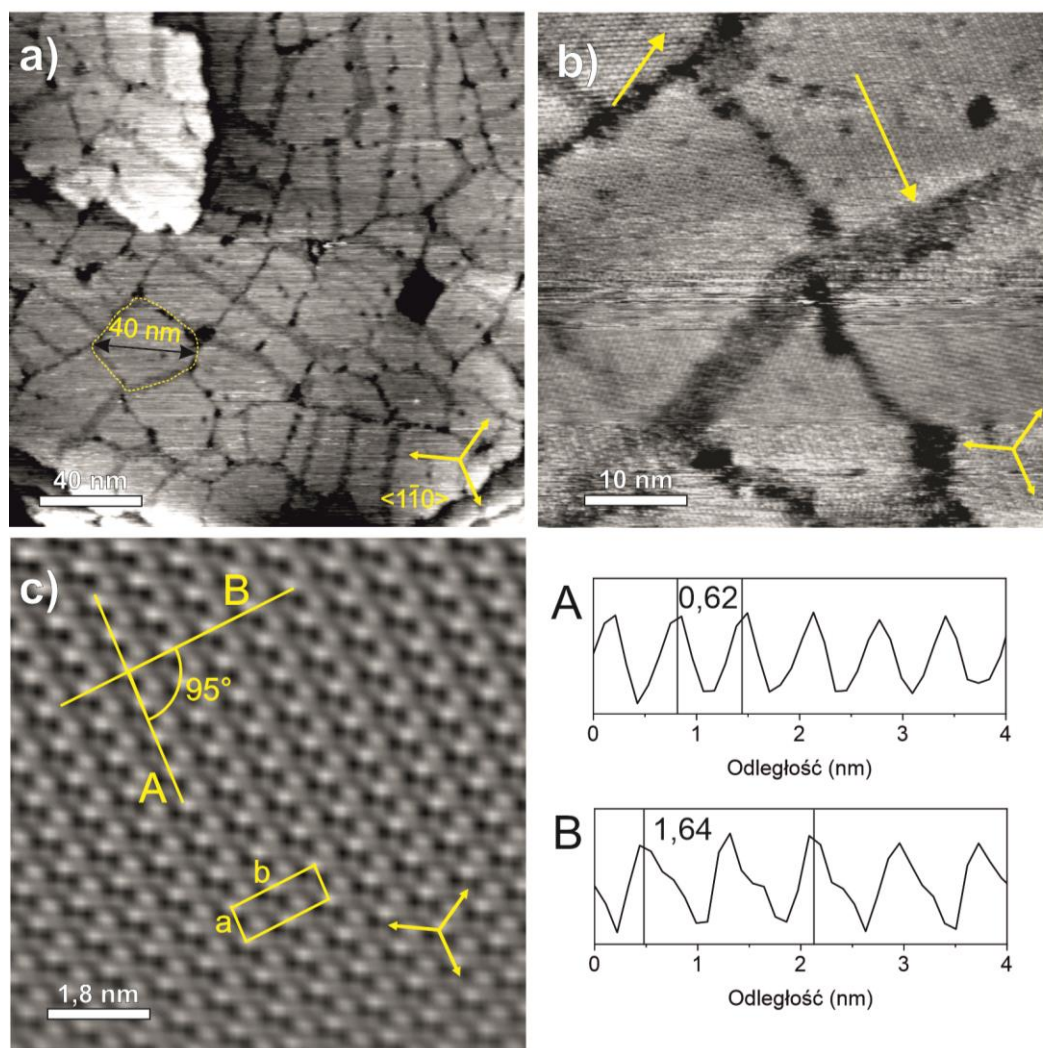
Rysunek 64. Model zaadsorbowanych molekuł AntCOO/Ag(111) przygotowanych poprzez inkubację podłoża w roztworze przez 5 min w 60°C i dodatkowo wygrzewanych na płycie w temperaturze 100°C (widok z góry). Czarnym prostokątem oznaczono najbardziej zbliżoną współmierną komórkę $(2 \times 3\sqrt{3})$. Niebieskie molekuly reprezentują fazę α , gdzie czerwonym kolorem (linia ciągła i przerywana) oznaczono jej komórkę elementarną $(2,1 \times 3,2\sqrt{3})$. Zielone molekuly reprezentują fazę β , gdzie ciemnozielonym kolorem (linia ciągła i przerywana) oznaczono komórkę elementarną $(2,5 \times 1,6\sqrt{3})$. Dla uproszczenia przyjęto orientację fazy α zgodną z kierunkiem $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ (wartość kąta rotacji jest poniżej dokładności naszych pomiarów) zaznaczając niewielką rotację fazy β ($\sim 3^\circ$) względem tego kierunku.

Jak pokazują reprezentatywne dane zamieszczone na Rysunku 65 dalsze wydłużenie procesu wygrzewania w temperaturze 100 °C nie prowadzi już do zwiększania rozmiarów struktur domenowych. Przeciwnie, typowe rozmiary struktur domenowych uzyskane po 9 godzinach wygrzewania (~40 nm) są zazwyczaj mniejsze w stosunku do tych, jakie obserwowano dla 2 godzinowego wygrzewania z wymiarami komórki elementarnej $a = 0,62 \pm 0,03$ nm oraz $b = 1,64 \pm 0,08$ nm, co daje powierzchnię na molekułę równą $0,253 \text{ nm}^2$. Analiza powierzchni zajmowanej przez fazę α , której strukturę potwierdzono na podstawie danych przedstawionych na Rysunku 65b,c, wskazuje na zwiększenie stopnia pokrycia powierzchni próbki do wartości około $\sim 79\% \pm 3\%$. Biorąc pod uwagę, że (i) faza α ma mniejszą powierzchnię na molekułę w stosunku do struktury obserwowanej przed procesem wygrzewania oraz to, że (ii) proces wygrzewania monowarstwy w atmosferze z definicji nie może prowadzić do zwiększania jej gęstości (brak dostępu do molekuł tworzących monowarstwę), pojawienie się fazy o większej gęstości upakowania w stosunku do początkowej struktury musi być skompensowane współlistnieniem fazy o niższej gęstości upakowania lub/i zwiększaniem się koncentracji defektów na powierzchni próbki w skutek zachodzenia procesów desorpcji.

W celu przybliżonej analizy koncentracji molekuł na powierzchni próbki przed i po procesie wygrzewania można oszacować średnią powierzchnię $\bar{A}$ przypadającą na molekułę biorąc pod uwagę powierzchnię na molekułę przypadającą dla każdej z faz ($A_{\alpha/\beta}$) oraz odpowiadający im stopień pokrycia powierzchni ($p_{\alpha/\beta}$) w postaci:

$$A_{\alpha} \cdot p_{\alpha} + A_{\beta} \cdot p_{\beta} = \bar{A} \quad (14)$$

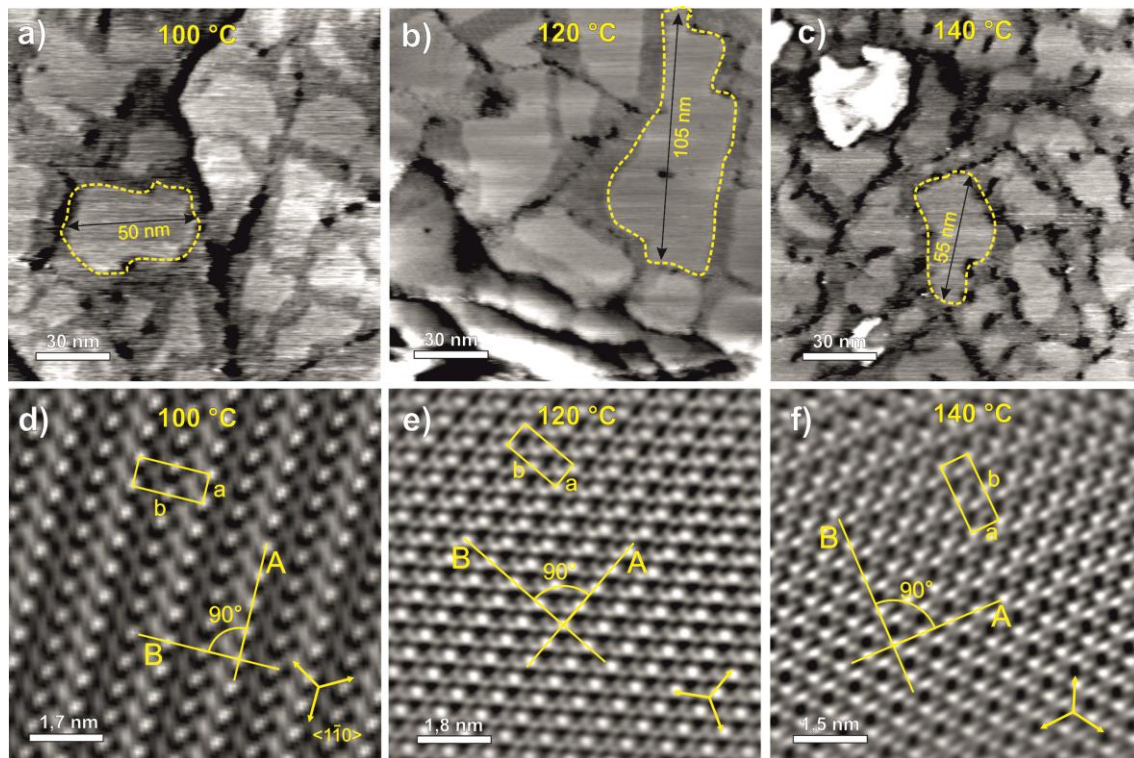
W przypadku 1, 2 oraz 9 godzin wygrzewania wartości $\bar{A}$ wynoszą odpowiednio 0,267; 0,265 oraz 0,258 nm^2 . Spadek tego parametru, zwłaszcza poniżej początkowej wartości 0,274 nm^2 , wskazuje na rosnącą koncentrację zdefektowanych (w skutek termicznej desorpcji) obszarów o obniżonej gęstości upakowania w stosunku do faz α i β , które nie są wzięte pod uwagę w równaniu (14). Na podstawie obserwowanej różnicy w średniej powierzchni przypadającej na molekułę w strukturze pierwotnej oraz po 9 godzinach wygrzewania można oszacować, że proces desorpcji jest na poziomie kilku procent oryginalnej monowarstwy i w związku z tym dotyczy zapewne jedynie obszarów naturalnych defektów monowarstwy.



Rysunek 65. Obrazy STM dla próbki AntCOO/Ag przygotowanej w temperaturze 60 °C w czasie 5 min i dodatkowo wygrzewanej przez 9 h w 100 °C na płycie grzewczej w warunkach kontrolowanej atmosfery (glovebox). (a–c) Żółtymi strzałkami oznaczono kierunki $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ na powierzchni Ag(111). (a) Żółtą linią przerywaną zaznaczono przykładową domenę fazy α . (b) Żółtymi strzałkami oznaczono kierunki obserwowanych domen zgodne (w przybliżeniu – patrz tekst) z kierunkami $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. (c) Zdjęcie w skali molekularnej fazy α , żółtym kolorem oznaczono komórkę elementarną o wymiarach a i b wraz z zmierzonymi przekrojami A i B przedstawionym po prawej stronie tego panelu.

Wzrost koncentracji defektów w wyniku procesu wygrzewania w warunkach kontrolowanej atmosfery potwierdzają także dane przedstawione na Rysunku 66 pokazujące zmiany w strukturze monowarstw AntCOO/Ag wygrzewanych w czasie 1 godziny w temperaturach 100, 120 oraz 140 °C. We wszystkich przypadkach widoczna jest opisywana powyżej separacja fazowa struktury monowarstwy (wysoko rozdzielcze zdjęcia fazy α pokazane są w dolnym panelu Rysunku 66) z wyraźnie rosnącą z temperaturą wygrzewania koncentracją defektów (czarne obszary) głównie w obszarach granic domenowych pomiędzy fazami α i β . Te wyniki potwierdzają także znaczącą stabilność termiczną monowarstw AntCOO/Ag, których pokrycie jest w stosunkowo

niewielkim stopniu zmienione nawet po wygrzewaniu przez jedną godzinę w temperaturze 140 °C. Szczegółową analizę stabilności termicznej monowarstw AntCOO/Ag, a zwłaszcza jej porównanie ze stabilnością monowarstw AntS/Ag oraz AntSe/Ag, przedstawiono w kolejnym rozdziale pracy przy pomocy TP-SIMS.

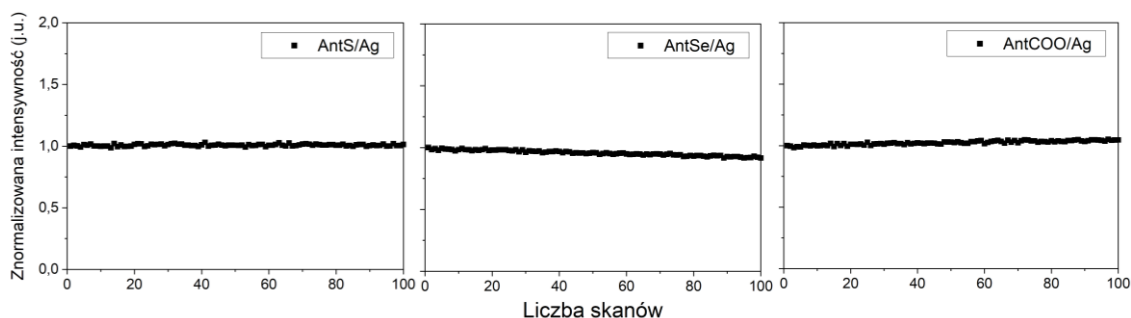


Rysunek 66. Obrazy STM dla próbek AntCOO/Ag przygotowanych w temperaturze 60 °C w czasie 5min i dodatkowo wygrzewanych przez 1h na płycie grzewczej w warunkach kontrolowanej atmosfery w temperaturze (a) 100 °C, (b) 120 °C, (c) 140 °C. (a–c) Żółtą linią przerywaną zaznaczono przykładowe domeny fazy α . Żółtymi strzałkami oznaczono kierunki $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ na powierzchni Ag(111). (d–f) Obrazy z rozdzielczością molekularną identyfikujące fazę α dla tych samych próbek podczas wygrzewania w temperaturze, odpowiednio, (d) 100 °C, (e) 120 °C, (f) 140 °C.

7.4. Analiza TP-SIMS

Analizę stabilności termicznej monowarstw AntS/Ag, AntSe/Ag oraz AntCOO/Ag przeprowadzono z wykorzystaniem techniki TP-SIMS. Pomiary były przeprowadzane indywidualnie dla każdej z monowarstw poprzez analizę intensywności sygnału jonu $[M]^-$ odpowiadającego kompletnej molekuły, który jest emitowany z powierzchni w wyniku przzerwania wiązania chemicznego danej molekuły z podłożem. Zakładając, że intensywność emisji tego jonu jest proporcjonalna do koncentracji kompletnych molekuł na powierzchni monitorowano proces desorpcji termicznej monowarstwy poprzez analizę tego sygnału w funkcji zmiany temperatury próbki. To założenie jest prawdziwe jeśli

proces desorpcji jonowej ma charakter statyczny, co w tym przypadku oznacza, że intensywność analizowanego sygnału $[M]^-$ nie ulega istotniej zmianie przy całkowitej dozie jonów wiązki pierwotnej takiej, jaka jest potrzebna do przeprowadzenia właściwego eksperymentu termicznego (100 skanów). Wyniki kontrolnego pomiaru przedstawiono na Rysunku 67.



Rysunek 67. Pomiary referencyjne SIMS wykonane w temperaturze pokojowej potwierdzające, poprzez brak istotnej zmiany intensywności sygnału $[M]^-$ (M – kompletna molekula) w trakcie kolejnych 100 skanów, pracę układu w trybie statycznym dla analizy monowarstw (a) AntS/Ag, (b) AntSe/Ag oraz (c) AntCOO/Ag.

Pomiar stabilności termicznej przeprowadzono przy zmianie temperatury próbki z szybkością 3,75 K/min w zakresie od temperatury pokojowej do ~ 700 K. Wyniki uzyskane dla trzech badanych typów monowarstw antracenu przedstawiono w postaci znormalizowanej intensywności sygnału (do jego wartości w temperaturze pokojowej), która monitoruje zmianę pokrycia próbki w funkcji temperatury (Rysunku 68a). Dane uzyskane dla wszystkich trzech monowarstw charakteryzują się gwałtownym spadkiem sygnału $[M]^-$ w pewnym zakresie temperatur. Aby wyznaczyć temperaturę, przy której następuje desorpcja monowarstwy otrzymane wykresy najpierw wygładzono metodą Savitzky'ego Golay'a (w celu ograniczenia wpływu szumów), a następnie obliczono pierwszą pochodną (dI/dT), uzyskując wykresy przedstawione na Rysunku 68b. Dopasowanie funkcji Gaussa do widocznych na Rysunku 68b minimów umożliwiło wyznaczenie temperatury desorpcji (T_D) wraz z błędem oszacowania. Największą wartość T_D uzyskano dla próbki z tiolową grupą wiążącą AntS/Ag (~ 589 K), co wskazuje na znacznie wyższą stabilność termiczną tej monowarstwy w porównaniu do analogicznych monowarstw z selenolową i karboksylową grupą wiążącą. Ponadto uzyskana charakterystyka dla monowarstwy AntS/Ag wskazuje na dwuetapowy proces desorpcji z całkowitą desorpcją w drugim etapie dla temperatury ~ 675 K. Podobnie dwuetapowy proces desorpcji obserwowano również dla monowarstwy AntSe/Ag, dla której pierwszy etap desorpcji następował już w temperaturze ~ 517 K, co jest najniższą

wartością z pośród wszystkich analizowanych próbek. Pośrednią wartość $T_D \sim 537$ K uzyskano dla monowarstwy AntCOO/Ag, której wykres wskazuje na jednoetapowy proces desorpcji. W kolejnym kroku analizy otrzymanych danych wyznaczono energię desorpcji (E_D) stosując formułę Redhead'a²³³ opisaną za pomocą wzoru:

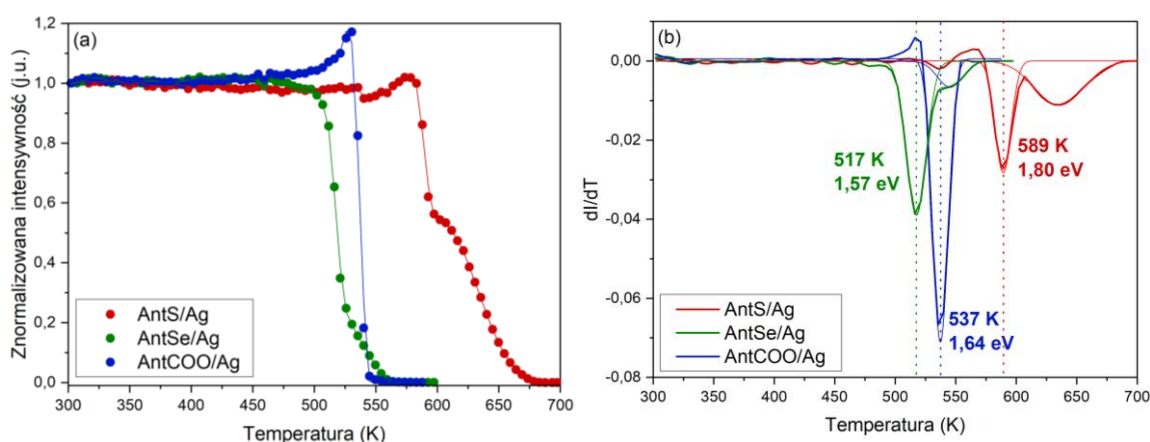
$$\frac{E_D}{k_B T_D} = \ln \frac{\nu_T T_D}{\beta} - 3,64 \quad (15)$$

Gdzie: β - tempo wygrzewania ($\beta = 3,75$ K/min)

ν_T - współczynnik częstotliwości ($\nu_T \cong 10^{13}$ Hz dla monowarstw typu SAM)²³³

k_B - stała Boltzmanna

Wartości uzyskane dla każdej z próbek przedstawiono na Rysunku 68b oraz w Tabeli 7.



Rysunek 68. Analiza stabilności termicznej wykonana przy pomocy TP-SIMS dla antracenu: AntS/Ag- kolor czerwony, AntSe/Ag -kolor zielony, AntCOO/Ag - kolor niebieski. (a) Znormalizowana intensywność sygnału $[M]^-$ w funkcji zmiany temperatury. (b) Pochodna dI/dT wykonana na podstawie danych na wykresie (a) wraz z dopasowaną funkcją Gaussa dla każdego z minimów. Linia przerywaną oznaczono główne piki dla każdej z próbek.

Tabela 7. Wartości temperatury desorpcji (T_D) oraz energii desorpcji (E_D) uzyskane dla monowarstw antracenu.

Nazwa próbki		T_D [K]	E_D [eV]
AntS/Ag(111)	1	589 ± 7	$1,80 \pm 0,02$
	2	635 ± 20	$1,94 \pm 0,06$
AntSe/Ag(111)	1	517 ± 8	$1,57 \pm 0,03$
	2	545 ± 10	$1,66 \pm 0,03$
AntCOO/Ag(111)	1	537 ± 6	$1,64 \pm 0,02$

Przede wszystkim należy zwrócić uwagę na znacznie wyższą energię desorpcji czysto aromatycznych antracenów w porównaniu do związków alifatycznych tioli, gdzie na srebrze uzyskano wartości $E_D = 1,42$ ⁸¹ lub $1,43$ eV²³⁴ oraz na złocie $E_D = 1,32$.⁶¹ Wyniki

otrzymane w ramach niniejszej pracy można także bezpośrednio porównać do niedawno przeprowadzonych w grupie Prof. Cyganika badań dotyczących aromatycznych SAM na bazie naftalenów (NC-Nap) osadzonych na powierzchni srebra.⁸¹ Badania te zostały przeprowadzone przy użyciu tej samej aparatury wykorzystując identyczny sposób analizy danych. Porównanie stabilności monowarstw na bazie naftalenu z tiolową, selenolową oraz karboksylową grupą wiążącą wykazały, podobnie jak dla analizowanych tutaj monowarstw na bazie antracenu, największą stabilność i energię desorpcji dla NC-NapS/Ag ($\sim 1,69$ eV), najmniejszą dla NC-NapSe/Ag ($\sim 1,41$ eV) oraz pośrednią dla NC-NapCOO/Ag ($\sim 1,52$ eV). Warto podkreślić, że energie desorpcji uzyskane dla monowarstw na bazie antracenu dla każdej z grup wiążących S/Se/COO są wyraźnie większe od wartości uzyskanych dla monowarstw na bazie naftalenu, co wskazuje na wpływ długości rdzenia acenowego na termiczną stabilność monowarstwy. Ponadto należy zauważyć, że w przypadku monowarstw NC-Nap(S/Se/COO)/Ag nie udało się uzyskać obrazów STM potwierdzających tworzenie uporządkowanych struktur (prawdopodobnie z uwagi na zbyt dużą rychliwość molekuł na powierzchni), które w przypadku analogicznych monowarstw na bazie AntS/Se/COO/Ag były obserwowane dla każdej z monowarstw, w tym szczególnie dobrze uporządkowane układy powstają z zastosowaniem grupy karboksylowej. Ta obserwacja to kolejne wskazanie na kluczową rolę zwiększenia długości rdzenia acenowego na stabilność układu.

Odnosząc szerzej uzyskane wyniki stabilności termicznej monowarstw SAM na bazie antracenu należy podkreślić, że stabilność ta (określona poprzez wartość E_D) dla monowarstw AntS/Ag ($E_D \sim 1,80$ eV) oraz AntCOO/Ag ($E_D \sim 1,64$ eV) jest albo znacznie większa (w przypadku grupy tiolowej) albo identyczna (w przypadku grupy karboksylowej) w porównaniu do wartości jakie były raportowane dla typowych monowarstw SAM na bazie N-heretocyklicznych karbenów (HNC) na powierzchni złota ($E_D = 1,64$ eV)²³⁵ lub miedzi ($E_D = 1,58$ eV),²³⁶ które powszechnie uważane są za szczególnie stabilne termicznie. Jedynie wyniki uzyskane ostatnio w grupie Prof. Cyganika dla specjalnie zaprojektowanych SAM-ów na bazie NHC na powierzchni złota wskazują na nieco większą energię desorpcji ($E_D \sim 1,89$ eV)¹⁹¹ w stosunku do analizowanych tutaj monowarstw AntS/Ag.

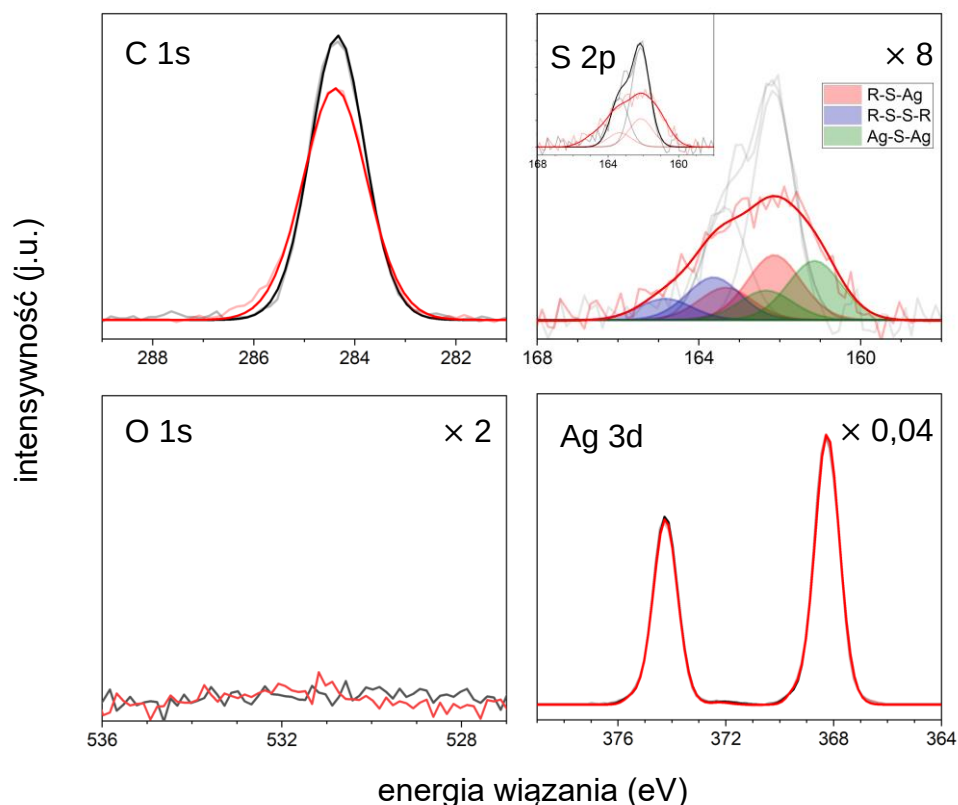
7.5. Ogólny charakter zmian w widmach XPS monowarstw Ant(S/Se/COO)/Ag(111) wywołany naświetlaniem wiązką elektronów o energii 50 eV

W poniższym rozdziale przedstawiono widma XPS monowarstw SAM na bazie antracenu, które poddano naświetlaniu niskoenergetyczną wiązką elektronów. W celu przedstawienia ogólnych zmian zachodzących w układach na Rysunkach 69–71 pokazano widma zawierające dane uzyskane przed naświetlaniem (kolor czarny) oraz po osiągnięciu całkowitej dozy 150 mC/cm^2 (kolor czerwony- AntS, zielony- AntSe, niebieski- AntCOO). Następnie, w celu szczegółowego porównania, jaki wpływ ma zmiana grupy wiążącej na modyfikacje monowarstw antracenu wywołane wiązką elektronów, w kolejnych podrozdziałach przeanalizowano poszczególne jej parametry tj. grubość monowarstwy, energię wiązania sygnału węgla, szerokość połówkową tego sygnału oraz sygnał pochodzący od grupy wiążącej.

Na Rysunku 69 przedstawiono widma AntS/Ag. Na ich podstawie można zauważyć, że naświetlanie powoduje nieznaczną redukcję sygnału C 1s ($\sim 6\%$) oraz niewielkie przesunięcie energii wiązania od wartości 284,3 do 284,4 eV. Takie zachowanie jest spójne z wcześniejszymi pomiarami, jakie przeprowadzono dla innych, w pełni aromatycznych, monowarstw na bazie tioli na powierzchni złota.^{149,156} W szczególności wcześniejsza analiza monowarstw AntS/Au wykazała podobną zmianę intensywności ($\sim 2\%$)¹⁴⁹ oraz położenia sygnału C 1s (przesunięcie maksimum od 284,1 do 284,2 eV).¹⁵⁶ Co warte zauważenia obserwowana zmiana intensywności i przesunięcie sygnału C 1s dla AntS/Ag są praktycznie identyczne z wynikami,⁴⁸ jakie uzyskano dla analizowanej w Rozdziale 6.2.2 hybrydowej monowarstwy BP2S/Ag wskazując na podobny przebieg procesu modyfikacji dla monowarstw aromatycznych i hybrydowych z krótkim linkerem alifatycznym. Niewielka zmiana sygnału C 1s jest skorelowana z praktycznie niezauważalną zmianą sygnału Ag 3d pochodzącego od podłoża, co potwierdza bardzo niewielką utratę grubości monowarstwy, którą analizowano dokładniej w kolejnym podrozdziale.

Jak pokazano na Rysunku 69 całkowity sygnał S 2p w skutek naświetlania również ulega nieznacznemu zmniejszeniu w zakresie $\sim 12\%$ podobnie jak obserwowano to wcześniej dla monowarstwy BP2S/Ag ($\sim 10\%$). Analogicznie jak dla BP2S/Ag⁴⁸ również w tym przypadku charakterystyczny dla natywnej monowarstwy AntS/Ag dublet pików o energiach wiązania 162,1 eV (S 2p_{3/2}) i 163,3 eV (S 2p_{1/2}) odpowiadający utworzeniu

wiązania Ag–S ulega znacznej redukcji z jednoczesnym pojawianiem się nowych związków siarki tj. siarczków srebra (Ag–S–Ag) oraz disiarczków (R–S–S–R) widocznych poprzez pojawienie się nowych dubletów przy energiach wiązania dla głównej składowej S 2p_{3/2} wynoszących, odpowiednio, 161,1 eV oraz 163,6 eV, tak jak zaznaczono na Rysunku 69. Co ciekawe wcześniejsze badania naświetlania analogicznych monowarstw AntS/Au,¹⁵⁶ wykazały nieco inny przebieg procesu modyfikacji grupy tiolowej na podłożu złota tj. wyraźnie nie obserwowano pojawiania się sygnału S 2p dla energii wiązania głównej składowej (S 2p_{3/2}) w zakresie ~161.0 eV. Ta różnica może wskazywać na nieco inny przebieg procesu elektronowo stymulowanego przerywania wiązań na interfejsie C–S–M (M-metal) w przypadku monowarstw AntS na podłożu Au i Ag. Tego samego typu różnica jest obserwowana w przypadku monowarstw BP2S/Ag i BP2S/Au tj. w przypadku monowarstw BP2S/Au nie obserwowano sygnału S 2p dla energii wiązania ~161.0 eV, co wskazuje na bardziej ogólny charakter tej zależności, która obejmuje zarówno przypadek, w którym grupa tiolowa jest związana (wiązanie C–S) z aromatycznym pierścieniem jak i z łańcuchem alifatycznym. Warto zauważyć, że wcześniejsza analiza wzajemnej stabilności wiązań Au–S–C oraz Ag–S–C, poprzez wykorzystanie desorpcji jonowej dla monowarstw BPnS/Au(Ag),⁶² wskazywała na większą energię wiązania Ag–S w porównaniu do Au–S. Prawdopodobnie w przypadku podłoża Ag prawdopodobieństwo przerywania wiązania C–S pod wpływem wiązki elektronowej jest większe niż w przypadku podłoża Au, co powoduje efektywne wiązanie atomowej siarki z podłożem Ag i powstawanie siarczków srebra (Ag–S–Ag) pod wpływem naświetlania. W przypadku złota najwyraźniej relacja wzajemnej stabilności tych dwóch wiązań jest przeciwna i efektywniej przerywane jest wiązanie S–Ag w porównaniu do C–S, co skutkuje pojawianiem się wyłącznie disiarczków (R–S–S–R). Zarówno przed jak i po naświetlaniu nie zaobserwowano tlenu w układzie, co świadczy o czystości monowarstwy oraz warunków prowadzenia procesu naświetlania. Zmiana sygnału Ag 3d jest praktycznie niezauważalna w tym przypadku, potwierdzając bardzo nieznaczną zmianę grubości monowarstwy w wyniku procesu naświetlania wiązką elektronową.



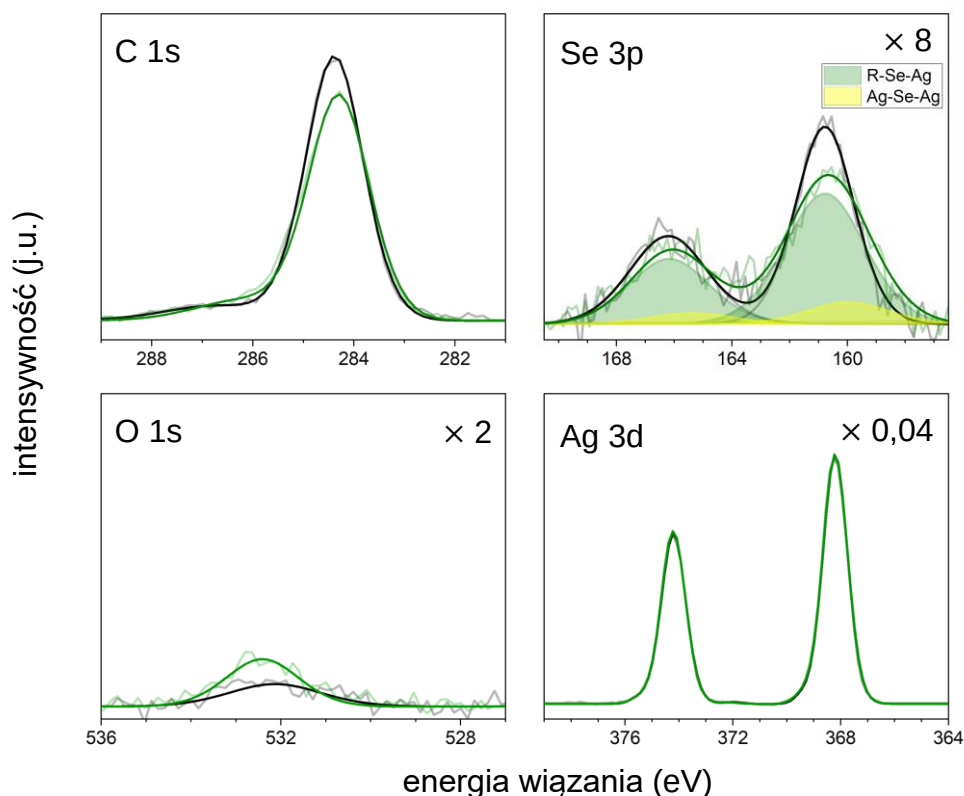
Rysunek 69. Widma XPS dla natywnej monowarstwy AntS/Ag(111) (czas inkubacji 24 h, warunki RT) (**kolor czarny**) oraz po naświetlaniu wiązką elektronów o energii 50 eV całkowitą dawką elektronów 150 mC/cm² (**kolor czerwony**). Dla lepszego zobrazowania intensywności, sygnały S 2p, O 1s oraz Ag 3d zostały pomnożone przez faktor zaznaczony w danym panelu.

Następnie przeanalizowano próbkę AntSe/Ag. Analogicznie jak dla jej odpowiednika tiolowego, naświetlanie elektronami wywołało niewielki spadek intensywności sygnału C 1s węgla (~7%) oraz nieznaczne przesunięcie w kierunku niższych energii o ~0,1 eV bez istotnych zmian w sygnale podłoża Ag 3d. Sygnał pochodzący od grupy wiążącej Se 3p dla nienaświetlanej próbki ujawnia charakterystyczny dublet z energią wiązania dla składowej Se 3p_{3/2} wynoszącą ~160,8 eV, co potwierdza uformowanie czystego chemicznie wiązania R–Se–Ag z podłożem metalicznym bez śladów utlenienia lub obecności niezwiązanego selenu.^{81,225,226} Naświetlanie wiązką elektronową prowadzi do nieznacznej redukcji pierwotnego sygnału wraz z powstaniem nowego dubletu odpowiadającemu nieco niższej energii wiązania ~160 eV dla głównej składowej Se 3p_{3/2}, co najprawdopodobniej wynika z obecności wiązania Ag–Se–Ag.^{237,238} Składowa R–Se–Se–R, w tym przypadku nie jest obserwowana. Należy zauważyć, że proces naświetlania monowarstwy BP0Se/Au, analizowany we wcześniejszych badaniach charakteryzuje się zupełnie innym przebiegiem.¹⁵⁷ Przede wszystkim sygnał Se 3d_{5/2} ulega redukcji wraz z

pojawieniem się nowego dubletu o wyższej energii, który utożsamiany jest z uszkodzeniem wiązania Se–Au i powstawaniem nowych form selenu związanego z fragmentami cząsteczek monowarstwy (R–Se–Se–R).¹⁵⁷ Można zatem stwierdzić, że dla czysto aromatycznych monowarstwy selenoli na srebrze prawdopodobieństwo zerwania wiązania Se–C pod wpływem naświetlania jest dużo większe niż wiązania Se–Ag, co wpływa na efektywne wiązanie selenu z podłożem, natomiast w przypadku zmiany podłoża na złoto relacja ta jest odwrócona, co skutkuje przyłączeniem selenu do fragmentów molekuł.

Należy podkreślić, że proces modyfikacji monowarstwy elektronami jest nieco odmienny dla tioli i selenoli. W przypadku naświetlania AntS/Ag zaobserwowano powstawanie dubletów zarówno o energii wiązania większej oraz mniejszej w stosunku do sygnału podstawowego, co jak wspomniano świadczy o obecności siarki związanej z podłożem, jak i z fragmentami łańcuchów molekuł. Ponieważ dla układu AntSe/Ag obserwowane są tylko pierwsze z nich, można wnioskować o większej sile wiązania Se–Ag w stosunku do S–Ag w tych monowarstwach. Taki wniosek potwierdza również wcześniejsza analiza SIMS oraz reakcje wymiany dla hybrydowych monowarstw BPnS(Se)/Ag⁶² oraz monowarstw NC-NapS(Se)/Ag na bazie naftalenu⁸¹ wskazując tym samym, że relacja ta jest bardzo ogólna i dotyczy zarówno układów SAM, w których grupa selenolowa jest podłączona z pierścieniem aromatycznym jak i z łańcuchem alifatycznym.

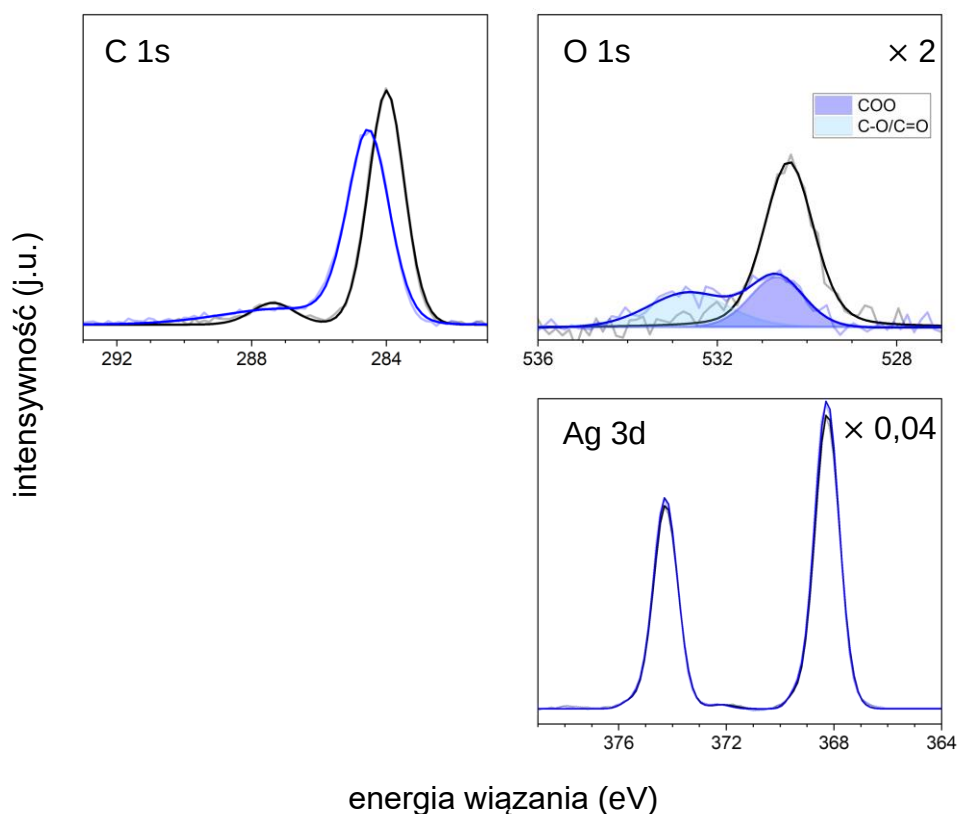
Jak opisywano w Rozdziale 7.2, bardzo nieznaczny sygnał O 1s widoczny przed naświetlaniem monowarstw AntSe/Ag świadczy prawdopodobnie o śladowej obecności związanej z podłożem grupy acetylowej, która stanowi składową prekursora molekuły AntSe. Wzrost sygnału O 1s po naświetleniu wynika najprawdopodobniej ze zmniejszenia tłumienia tego sygnału po redukcji grubości monowarstwy.



Rysunek 70. Widma XPS dla natywnej monowarstwy AntSe/Ag(111) (czas inkubacji 24 h, warunki RT) (**kolor czarny**) oraz po naświetlaniu wiązką elektronów o energii 50 eV całkowitą dawką elektronów 150 mC/cm² (**kolor zielony**). Dla lepszego zobrazowania intensywności, sygnały Se 3p, O 1s oraz Ag 3d zostały przemnożone przez faktor zaznaczony w danym panelu.

W ostatnim kroku przeprowadzono naświetlanie wiązką elektronową dla próbek antracenu karboksylowego (Rysunek 71). Ogólny charakter zmian zachodzących pod wpływem naświetlania w tym przypadku nawiązuje do analizowanych w poprzednich rozdziałach karboksylowych związków BPnCOO/Ag i jest całkowicie odmienny od jego analogów AntS/Ag oraz AntSe/Ag/. W przypadku AntCOO/Ag zauważono zdecydowane zmniejszenie intensywności całkowitego sygnału węgla na poziomie ~20% oraz niewielkie, ale widoczne, zwiększenie się intensywności sygnału Ag 3d. Zmniejszenie intensywności sygnału C 1s jest połączone z wyraźnym przesunięciem położenia głównej składowej C 1s związanej z częścią antracenową molekuł od początkowej wartości energii wiązania ~284,0 eV do wartości ~284,5 eV. Efekt ten jest analogiczny jak dla analizowanych wcześniej monowarstw BPnCOO/Ag i wynika ze zniszczenia pierwotnej warstwy dipolowej powstającej w wyniku powstania wiązań Ag–O. W odróżnieniu jednak od monowarstw BPnCOO/Ag, proces ten nie prowadzi w tym przypadku do niemal całkowitej eliminacji tlenu ze struktury monowarstwy, co potwierdza zarówno

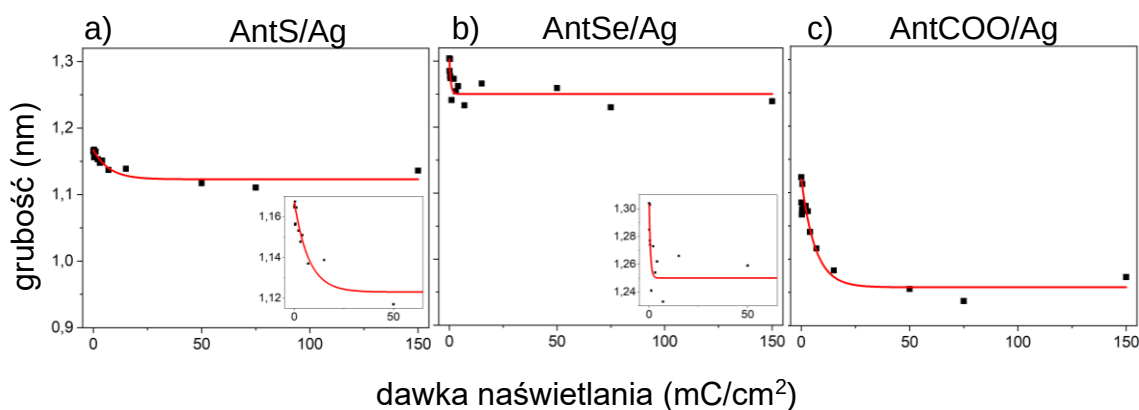
jedynie częściowa redukcja pierwotnego sygnału O 1s (do poziomu ~65%) jak i również jedynie częściowa redukcja (do poziomu ~88%) pierwotnej składowej C 1s (~287,4 eV) związanej z wiążącą grupą karboksylową. Obserwowane jest natomiast pojawienie się pod wpływem naświetlania nowych, wyżej energetycznych, składowych zarówno w sygnale O 1s (~532,7 eV) jak i C 1s (~288,5 eV), co potwierdza formowanie wiązań C–O/C=O, w których atomy tlenu nie są związane z podłożem Ag.⁹¹



Rysunek 71. Widma XPS dla natywnej monowarstwy AntCOO/Ag(111) (czas inkubacji 5 min., warunki RT) (**kolor czarny**) oraz po naświetlaniu wiązką elektronów o energii 50 eV całkowitą dawką elektronów 150 mC/cm² (**kolor niebieski**). Dla lepszego zobrazowania intensywności, sygnały O 1s oraz Ag 3d zostały przemnożone przez faktor zaznaczony w danym panelu.

7.5.1. Zmiana efektywnej grubości monowarstw Ant(S/Se/COO)/Ag(111) w funkcji dozy elektronów

Wstępna analiza otrzymanych wyników przedstawiona w poprzednim paragrafie (Rysunki 69–71) wskazuje na to, że wpływ naświetlania elektronami monowarstw na bazie antracenu silnie zależy od rodzaju grupy czołowej wykorzystanej do formowania monowarstwy. Jednym z parametrów ilościowo określających tę zależność jest zmiana grubości monowarstwy wywołana procesem naświetlania. W celu analizy grubości monowarstw posłużono się identycznym schematem analizy do tego, jaki przedstawiono w Rozdziale 6.2.3, wykorzystując stosunek sygnałów C 1s oraz Ag 3g. Na Rysunku 72 przedstawiono wyniki pomiaru grubości monowarstw w funkcji dozy naświetlania wiązką elektronową uzyskane dla każdej z próbek wraz z dopasowaniem równania (10), dzięki któremu wyznaczono charakterystyczny przekrój czynny σ_d na proces redukcji grubości monowarstwy. Uzyskane wartości parametrów dopasowania wraz z wyznaczonym przekrojem czynnym przedstawiono w Tabeli 8.



Rysunek 72. Zmiana grubości w funkcji dawki naświetlania wiązką elektronów o energii 50 eV dla próbek (a) AntS/Ag (b) AntSe/Ag oraz (c) AntCOO/Ag. Dla każdego z wykresów zastosowano wspólną skalę.

Tabela 8. Zestawienie wyników uzyskanych podczas analizy grubości monowarstw antracenu tiolowego, selenolowego i karboksylowego na podłożu Ag(111).

	Grubość początkowa (d_0) [nm]	Grubość saturacyjna (d_{SAT}) [nm]	Przekrój czynny, σ_d [$cm^2 \times 10^{-16}$]	Zmiana grubości ($d_0 - d_{SAT}$)/ d_0 [%]
AntS/Ag	$1,17 \pm 0,1$	$1,13 \pm 0,1$	$0,219 \pm 0,041$	3,4
AntSe/Ag	$1,30 \pm 0,1$	$1,25 \pm 0,1$	$2,451 \pm 0,934$	3,9
AntCOO/Ag	$1,12 \pm 0,1$	$0,96 \pm 0,1$	$0,250 \pm 0,037$	14,3

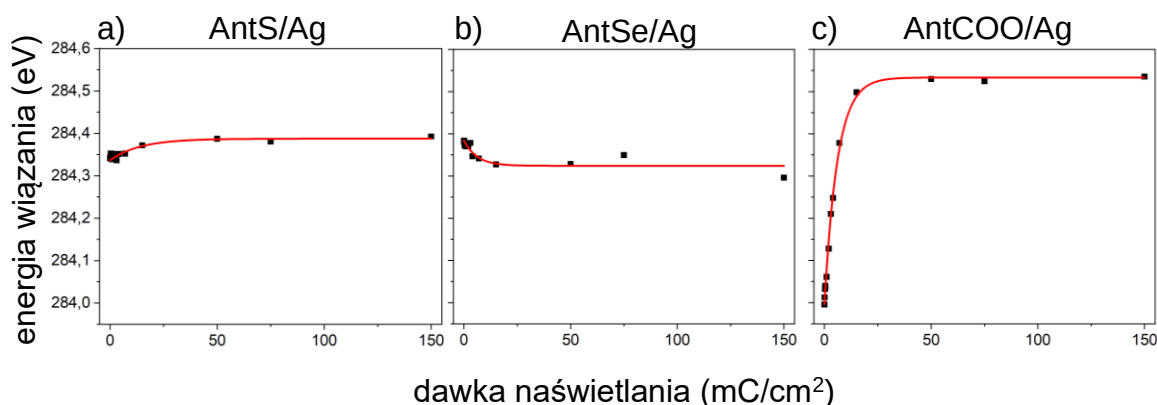
Analogicznie jak dla monowarstw BPnCOO/Ag analizowanych w poprzednim rozdziale spadek grubości monowarstwy jest największy w początkowym etapie procesu naświetlania. Następnie ulega wyhamowaniu, aż do osiągnięcia wartości saturacyjnej, co jest wynikiem sieciowania pierścieni aromatycznych powodującym blokowanie usuwania fragmentów molekularnych z układu. Wyraźnie również widać, że w przypadku antracenu grupa wiążąca ma znaczący wpływ na efektywność redukcji grubości monowarstwy pod wpływem naświetlania wiązką elektronową. W przypadku próbki z tiolową oraz selenolową grupą wiążącą redukcja grubości jest na bardzo podobnym poziomie ~3,4–3,9%, który jest identyczny w granicach błędu pomiarowego. Zatem, w przypadku AntS/Ag oraz AntSe/Ag sieciowanie zachodzi niemal natychmiast po rozpoczęciu naświetlania bez możliwości usunięcia większej ilości cząsteczek i ich fragmentów. Warto podkreślić, że wynik ten jest zasadniczo różny od wcześniejszego porównania stabilności czysto aromatycznych monowarstw na bazie bifenyli z tiolową i selenolową grupą wiążącą osadzonych na podłożu Au.¹⁵⁷ Te wcześniejsze badania, przeprowadzone dla wiązki elektronów o tej samej energii (50 eV) i podobnym zakresie maksymalnej dawki (45 mC/cm²) wskazywały wyraźnie większą stabilność na redukcję grubości w przypadku monowarstw BP0Se/Au (~8% redukcji grubości) w porównaniu do BP0S/Au (~22% redukcji grubości). Różnica pomiędzy wcześniejszą, a obecną analizą porównującą wpływ tiolowej i selenolowej grupy wiążącej na stabilność aromatycznych monowarstw na naświetlanie wiązką elektronową może zatem wynikać zarówno ze zmiany podłoża metalicznego (z Au na Ag) oraz typu struktury aromatycznej porównywanych molekuł (z oligofenyli na aceny).

Dla monowarstwy AntCOO/Ag (Rysunek 72c) widoczna jest wyraźnie większa redukcja grubości (~14,3%) w porównaniu do monowarstw AntS/Ag oraz AntSe/Ag. Efekt ten jest podobny do tego, jaki opisano w Rozdziale 6.2.2 porównując monowarstwy BP2S/Ag oraz BP2COO/Ag. Podobnie jak w przypadku wcześniejszej analizy większa efektywność redukcji grubości dla monowarstwy AntCOO/Ag, w porównaniu do monowarstw AntS(Se)/Ag, wynika z silnej eliminacji grupy wiążącej (widocznej poprzez redukcję sygnału O 1s), której następstwem jest znacząca desorpcja molekuł. Należy podkreślić, że zakres procentowej redukcji grubości monowarstwy w przypadku AntCOO/Ag jest około dwukrotnie mniejszy niż w przypadku analizowanych w poprzednim rozdziale hybrydowych alifatyczno-aromatycznych monowarstw BPnCOO/Ag, co jest konsekwencją znacznie mniejszej stabilności alifatycznych

monowarstw SAM na oddziaływanie z wiązką elektronową. Obserwacje te potwierdza także porównanie wartości przekrojów czynnych na proces redukcji grubości hybrydowych monowarstw BPnCOO/Ag ($\sim 0,5\text{--}2,0 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$) z wartością uzyskaną dla AntCOO/Ag ($\sim 0,2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$) oraz fakt, że poza silnym efektem parzystości, wartości przekrojów czynnych otrzymane dla serii monowarstw BPnCOO/Ag wykazują także wyraźną zależność od długości łańcucha alifatycznego (patrz Rysunek 41).

7.5.2. Analiza energii wiązania głównego sygnału C 1s

Jak pokazały widma XPS i wcześniejsze analizy, wiązka elektronów również może mieć znaczący wpływ na wartości energii wiązania. Dlatego dla każdego z etapów naświetlania wyznaczono położenie głównego pików C 1s. Uzyskane wyniki przedstawiono na Rysunku 73. Charakter zachodzących zmian, podobnie jak w przypadku grubości, można opisać za pomocą równania (10) wyznaczając odpowiedni przekrój czynny σ_{BE} , którego wartości przedstawiono w Tabeli 9.



Rysunek 73. Zmiana energii wiązania głównego pików C 1s w funkcji dawki naświetlania (energia elektronów 50 eV) dla próbek (a) AntS/Ag (b) AntSe/Ag (c) AntCOO/Ag.

Tabela 9. Zestawienie wyników uzyskanych podczas analizy energii wiązania sygnału C 1s monowarstw antracenu tiolowego, selenolowego i karboksylowego na podłożu Ag(111).

	Energia wiązania początkowa [eV]	Energia wiązania saturacyjna [eV]	Przekrój czynny, σ_{BE} [$\text{cm}^2 \times 10^{-16}$]	Zmiana energii wiązania [eV]
AntS/Ag	284,34	284,39	$0,114 \pm 0,023$	0,05
AntSe/Ag	284,38	284,32	$0,261 \pm 0,062$	-0,06
AntCOO/Ag	284,0	284,53	$0,265 \pm 0,007$	0,53

Monowarstwy na bazie tiolowej jak i selenolowej grupy wiążącej nie wykazują znacznej zmiany energii wiązania, która jest w granicach dokładności pomiarowej wykorzystanej aparatury. Podobnie, bardzo niewielkie zmiany położenia sygnału C 1s (na poziomie $\sim 0,05$ eV) zaobserwowano we wcześniejszej wysokorozdzielczej (synchrotronowej) analizie XPS czysto aromatycznych monowarstw BP0S/Au oraz BP0Se/Au.¹⁵⁷ Znacznie większe zmiany energii wiązania C 1s ($\sim 0,2$ eV) były natomiast raportowane we wcześniejszych pomiarach przeprowadzonych dla monowarstw AntS/Au.¹⁵⁶ Należy jednak podkreślić, że położenie sygnału C 1s w tych pomiarach dla próbki nienaświetlanej odpowiada wyraźnie niższej energii wiązania ($\sim 283,9$ eV)¹⁵⁶ w porównaniu do wartości raportowanych w niniejszej pracy dla AntS/Ag ($\sim 284,3$ eV). Zwiększenie energii wiązania C 1s dla monowarstw AntS przy zmianie podłoża z Au na Ag było także odnotowane we wcześniejszej analizie porównawczej tych układów²⁶ i jest najprawdopodobniej odpowiedzialne za obserwowane zmniejszenie zmiany energii wiązania sygnału C 1s przy naświetlaniu monowarstw AntS/Ag oraz AntSe/Ag w stosunku do analizy, jaką przeprowadzono dla AntS/Au.

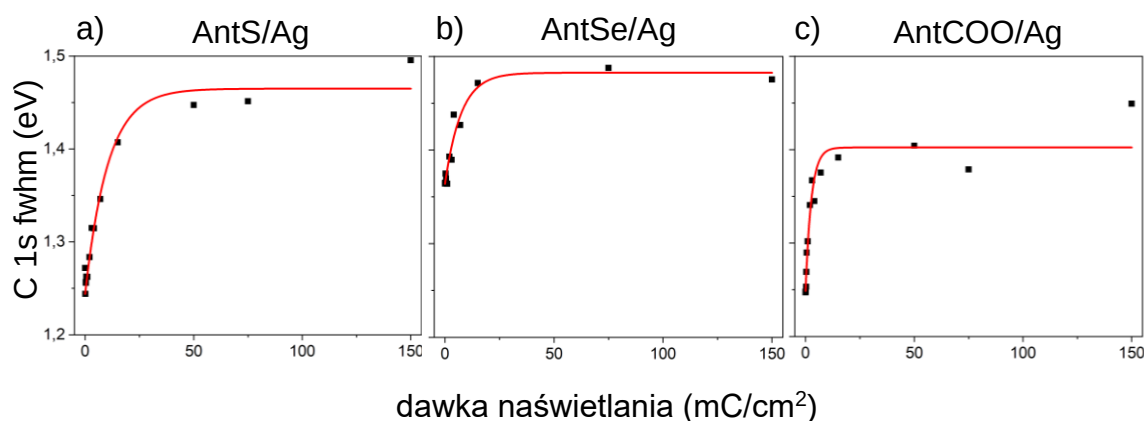
Odmierna sytuacja ma miejsce dla monowarstwy AntCOO/Ag, dla której obserwowane jest gwałtowne przesunięcie pozycji głównej składowej C 1s ($\sim 283,9$ eV) w kierunku wyższych wartości BE z wyraźnym obszarem wysycenia ($\sim 284,5$ eV) dla dozy powyżej ~ 30 mC/cm². Zmiana położenia głównej składowej C 1s dla AntCOO/Ag jest zatem niemal 10-krotnie większa niż dla analogicznych monowarstw AntS/Ag oraz AntSe/Ag. Ponadto, uzyskany dla AntCOO/Ag wynik przesunięcia BE ($\sim 0,5$ eV) dla głównej składowej C 1s ma ten sam kierunek oraz podobny zakres jak dla monowarstw BPnCOO/Ag opisanych w poprzednim rozdziale. Dlatego również w tym przypadku można stwierdzić, że efekt ten jest najprawdopodobniej wynikiem zniszczenia (w skutek naświetlania elektronowego) warstwy dipolowej, która powstała pierwotnie na interfejsie molekula–podłoże w związku z jonowym charakterem wiązania O–Ag. Podobnie również jak dla BPnCOO/Ag dla monowarstwy AntCOO/Ag można zauważyć, że przesunięcie BE głównej składowej sygnału C 1s jest skorelowane ze wyraźnym spadkiem grubości monowarstwy.

Uzyskane dzięki dopasowaniu funkcji (10) przekroje czynne σ_{BE} na zmianę wartości BE głównej składowej C 1s dla analizowanych monowarstw AntS/Ag, AntSe/Ag oraz AntCOO/Ag przedstawiono w Tabeli 9. W przypadku monowarstw AntS/Ag oraz AntSe/Ag wartości obserwowanych przesunięć są na tyle małe, że uzyskane wartości

przekrojów muszą być brane z dużą rezerwą aczkolwiek są one jakościowo spójne z wynikami ($\sim 0,1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$),¹⁵⁶ jakie uzyskano we wcześniejszych pomiarach dla monowarstwy AntS/Au. Dla AntCOO/Ag przeprowadzona analiza jest znacznie bardziej dokładna z uwagi na duży zakres obserwowanych zmian, a uzyskana wartość przekroju czynnego ($\sim 0,26 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$) jest około 10 krotnie niższa od wartości ($\sim 1\text{--}3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$), jakie uzyskano dla hybrydowych monowarstw serii BPnCOO/Ag. Biorąc pod uwagę, że przekrój σ_{BE} zasadniczo monitoruje proces destrukcji warstwy dipolowej poprzez przerywanie pod wpływem wiązki elektronowej wiązań C–O oraz O–Ag, można wywnioskować, że proces ten jest znacznie mniej prawdopodobny w przypadku, w którym grupa karboksylowa jest związana bezpośrednio z pierścieniem aromatycznym.

7.5.3. Analiza szerokości połówkowej głównego sygnału C 1s

Kolejnym analizowanym parametrem jest szerokość połówkowa (fwhm) dla sygnału C 1s.



Rysunek 74. Zmiana szerokości połówkowej głównego piku C 1s w funkcji dawki naświetlania (energia elektronów 50 eV) dla monowarstw (a) AntS/Ag (b) AntSe/Ag (c) AntCOO/Ag.

Jak można zauważyć na Rysunku 74 dla każdej z próbek antracenu dochodzi do zwiększenia parametru fwhm wraz ze wzrostem dawki naświetlania. Analogicznie do poprzednio analizowanych sygnałów zmiany te są najbardziej gwałtowne dla niskich dawek naświetlania, a następnie osiągają poziom saturacyjny. Największą różnicę ($\sim 0,22 \text{ eV}$) pomiędzy wartością początkową fwhm, a wartością saturacyjną odnotowano dla monowarstwy AntS/Ag. Obserwowana zmiana fwhm dla tego układu jest zbliżona do wartości otrzymanej w analogicznej analizie dla tej monowarstwy osadzonej na podłożu

Au.¹⁵⁶ Dopasowana funkcja (10) pozwoliła na wyznaczenie przekroju czynnego σ_{fwhm} , którego wartości przedstawiono w Tabeli 10.

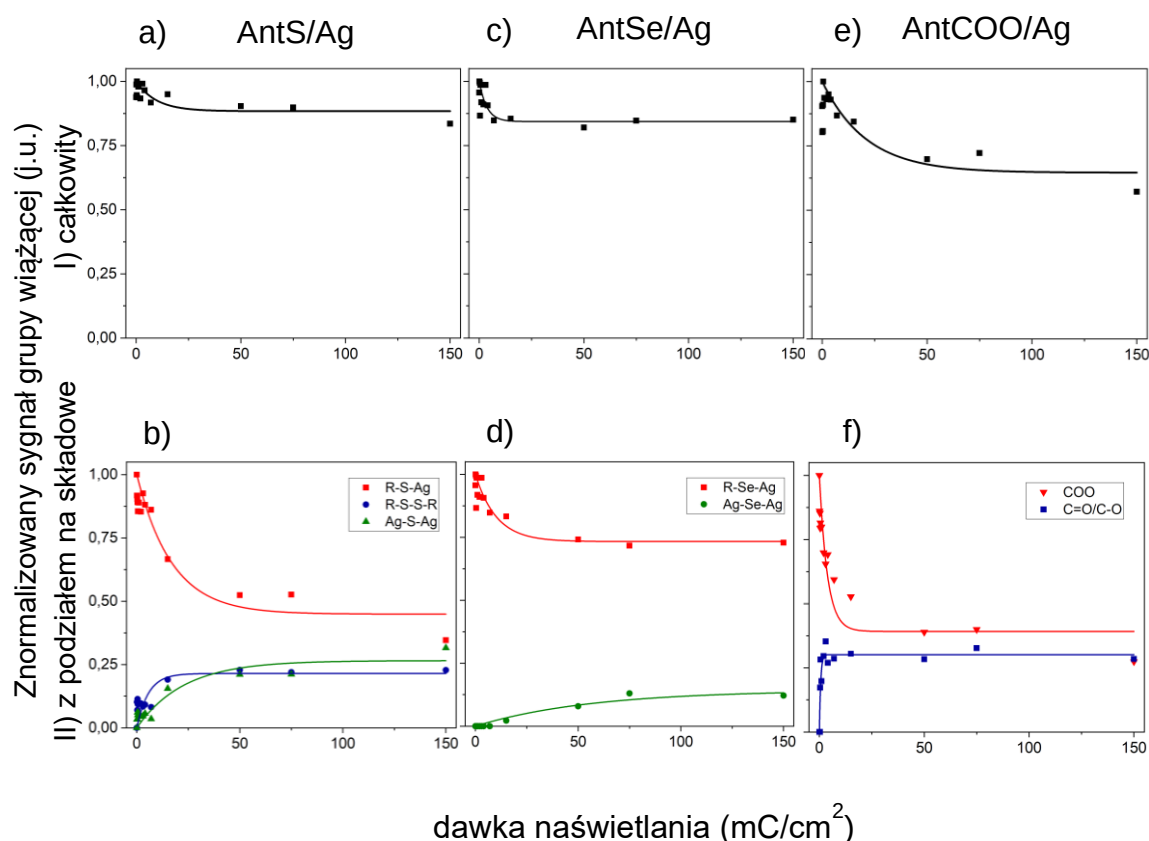
Tabela 10. Zestawienie wyników uzyskanych podczas analizy szerokości połówkowej głównego pików C 1s monowarstw antracenu tiolowego, selenolowego i karboksylowego na podłożu Ag(111).

	fwhm początkowa [eV]	fwhm saturacyjna [eV]	Przekrój czynny σ_{fwhm} $[cm^2 \times 10^{-16}]$	Zmiana fwhm [eV]
AntS/Ag	1,245	1,465	$0,153 \pm 0,012$	0,220
AntSe/Ag	1,364	1,483	$0,216 \pm 0,024$	0,119
AntCOO/Ag	1,247	1,402	$0,605 \pm 0,097$	0,154

Zwiększanie się wartości parametru fwhm jest wynikiem rosnącej niejednorodności struktury monowarstwy pod wpływem naświetlania elektronowego, które wywołuje zarówno proces sieciowania (zrywania wiązań C–H w pierścieniach aromatycznych i tworzenia nowych wiązań C–C/C=C pomiędzy sąsiadującymi molekułami) jak i desorpcji molekuł lub ich fragmentów (przerywanie wiązań C–C/C–O/O–Ag). Dla monowarstw AntS/Ag oraz AntSe/Ag, dla których redukcja grubości monowarstwy jest bardzo nieznaczna, w oczywisty sposób dominują zaburzenia struktury wynikające głównie z procesów sieciowania skutkując bardzo podobną zmianą parametru fwhm, której wartość w obszarze saturacyjnym jest bardzo zbliżona do wartości uzyskanych w analogicznej analizie dla układu AntS/Au.¹⁵⁶ Podobne są także uzyskane wartości przekrojów czynnych σ_{fwhm} na ten proces dla monowarstw AntS/Ag oraz AntSe/Ag, których wartości są zbliżone do raportowanych wcześniej dla AntS/Au.¹⁵⁶ W przypadku monowarstwy AntCOO/Ag uzyskana wartość przekroju czynnego jest kilkakrotnie większa. Wynik ten jest skorelowany ze znacznie większą redukcją grubości monowarstwy świadczącą o wyraźnie większej wydajności procesu desorpcji, który silnie zaburza jednorodność monowarstwy stanowiąc dodatkowy czynnik odpowiedzialny za obserwowane zwiększenie wartości przekroju czynnego w stosunku do monowarstw AntS/Ag oraz AntSe/Ag.

7.5.4. Analiza koncentracji grupy wiążącej

W ostatnim etapie analizy porównano sygnały pochodzące od grup wiążących molekułę do podłoża Ag(111). Analogicznie do molekuł bifenylowych zastosowano skorygowaną wartość intensywności poszczególnego sygnału, która uwzględnia zanik sygnału podczas przechodzenia przez monowarstwę zgodnie ze wzorem (12). Na podstawie wyliczonych wartości sporządzono wykresy znormalizowanej całkowitej intensywności sygnału grupy wiążącej (Rysunek 75a,c,e) wraz z podziałem na poszczególne składowe (Rysunek 75b,d,f) w funkcji dawki naświetlania. Następnie dzięki dopasowanej funkcji (10) wyznaczono przekroje czynne σ_x dla $x = O, S, Se$, których wartości przedstawiono w Tabeli 11.



Rysunek 75. Zmiana znormalizowanej koncentracji grupy wiążącej w funkcji dawki naświetlania (energia elektronów 50 eV) dla monowarstw (a,b) AntS/Ag (c,d) AntSe/Ag (e,f) AntCOO/Ag.

Tabela 11. Zestawienie wyników uzyskanych podczas analizy sygnału grupy wiążącej monowarstw antracenu tiolowego, selenolowego i karboksylowego na podłożu Ag(111).

	Redukcja całkowitego sygnału [%]	Przekrój czynny całkowitego sygnału σ_x [$\text{cm}^2 \times 10^{-16}$] dla $x = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$	Udział poszczególnych składowych sygnałów po naświetlaniu [%]	Przekrój czynny poszczególnych składowych sygnałów σ_x [$\text{cm}^2 \times 10^{-16}$]
AntS/Ag	12%	$0,166 \pm 0,006$	R–S–Ag 43%	$0,094 \pm 0,018$
			R–S–S–R 21%	$0,284 \pm 0,082$
			Ag–S–Ag 26%	$0,071 \pm 0,016$
AntSe/Ag	16%	$0,443 \pm 0,134$	R–Se–Ag 72%	$0,157 \pm 0,033$
			Ag–Se–Ag 13%	$0,028 \pm 0,005$
AntCOO/Ag	35%	$0,077 \pm 0,030$	COO 38%	$0,424 \pm 0,056$
			C=O/C–O 29%	$2,576 \pm 0,480$

Jak pokrótce przedstawiono w Rozdziale 7.5, pod wpływem wiązki elektronów dochodzi do częściowego zerwania wiązań między molekułą, a podłożem wraz z wytworzeniem nowych składowych. Dla antracenu z tiolową grupą czołową całkowity zanik sygnału jest niewielki i wynosi około 12% (Rysunek 75a), co stanowi bardzo zbliżony wynik do uzyskanej wartości dla bifenyłu tiolowego (~10%) analizowanego w poprzednim rozdziale. Szczegółowa interpretacja poszczególnych składowych przedstawiona na Rysunku 75b również wykazała, że procesem, który odgrywa główną rolę jest redukcja pierwotnego sygnału siarki do wartości ~43% wraz z wytworzeniem nowych wiązań w postaci siarczków srebra i disiarczków. Proces transformacji wiązań rozpoczyna się gwałtownie już przy początkowych dawkach naświetlania i ulega saturacji od około 15 mC/cm². Po zakończeniu eksperymentu nowopowstałe składowe odpowiedzialne za obecność wiązań R–S–S–R oraz Ag–S–Ag stanowią sumarycznie ~47% pierwotnego sygnału.

Monowarstwa antracenu selenolowego również ulega nieznacznej całkowitej redukcji grupy wiążącej o ~16% (Rysunek 75c). Szczegółowa analiza wykazała znacznie

mniej szy wpływ nowopowstałych składowych, których udział wynosi za ledwie 13%. Dodatkowo w tym przypadku widoczna jest obecność jedynie wiązania Se–Ag, co jak wspomniano wcześniej świadczy o znacznie większej stabilności tego wiązania w porównaniu do Se–C. W związku z czym to właśnie drugie z wymienionych ulega zerwaniu pod wpływem działania wiązki elektronów. Zarówno w przypadku antracenu na bazie tiolu jak i selenolu niewielki poziom redukcji sygnału grupy wiążącej świadczy o szybkim sieciowaniu pierścieni aromatycznych i ich stabilizacji, co uniemożliwia dalszą desorpcję fragmentów cząsteczkowych.

W przypadku monowarstwy antracenu karboksylowego (Rysunek 75e) spadek całkowitego sygnału tlenu wynosi ~35%, co oznacza około 2–3 krotnie większą redukcję grupy wiążącej w porównaniu do monowarstw AntS/Ag oraz AntSe/Ag. Największy spadek intensywności sygnału jest obserwowany dla początkowych dawek naświetlania, który jest znacznie bardziej widoczny niż dla analogicznej monowarstwy na bazie tiolu, czy selenolu. Następnie dochodzi do saturacji sygnału. Rozdzielając całkowity sygnał tlenu na analizę poszczególnych jego składowych (Rysunek 75f) można zauważyć, że wraz ze wzrostem dozy elektronów zmniejszeniu intensywności ulega pierwotny sygnał (COO), którego zmiana jest skorelowana z powstawaniem nowych składowych (C=O/C–O). Największa intensywność zmian obserwowana jest do dawki 15 mC/cm². Następnie, znormalizowana intensywność obu sygnałów osiąga wartość saturacyjną z redukcją sygnału pierwotnego wynoszącą około 62%. Uzyskane wyniki pokazują zetem, że analogicznie jak dla analizowanych wcześniej BPnCOO/Ag tlen jest usuwany również z monowarstwy AntCOO/Ag chociaż proces ten jest jedynie częściowy oraz znacznie mniej wydajny w tym przypadku (wartość σ_o jest 5–10 razy niższa). Tak jak podkreślano we wstępie do tej pracy podczas wzbudzania wiązką elektronową wiązań zlokalizowanych w pobliżu powierzchni metalu (tak jak ma to miejsce dla wiązań Ag–O oraz O–C determinujących koncentracje tlenu w układzie), istotnym zjawiskiem kontrolującym proces ich rozpadu jest bezpromienista relaksacja poprzez tunelowanie. Dlatego obserwowane różnice w efektywności procesu przerwania wiązań Ag–O oraz O–C w monowarstwach AntCOO/Ag oraz BPnCOO/Ag mogą wynikać z różnic w konfiguracji i strukturze elektronowej tych wiązań. Innymi czynnikami mogą być także gęstość i struktura upakowania, które determinują proces sieciowania. Rolę tych ostatnich czynników potwierdza także kilkukrotnie niższa wartość przekroju czynnego σ_d dla monowarstwy AntCOO/Ag w porównaniu do monowarstw serii BPnCOO/Ag.

7.6. Wnioski

W powyższym rozdziale przeprowadzono analizę SAM na bazie antracenów z grupami czołowymi –S, –Se oraz –COO na powierzchni Ag(111). Warto zauważyć, że dotychczasowa analiza struktury SAM na bazie antracenów była prowadzona na podłożu Au(111), pomimo tego, że wiele z przeprowadzonych badań wskazuje na istotne różnice struktury i własności monowarstw przygotowywanych na tych dwóch metalach szlachetnych. Dlatego badania rozpoczęto od pomiarów XPS i szczegółowej analizy STM, których celem było określenie struktury tych monowarstw, a w szczególności jej zależności od wybranych grup wiążących na podstawie takich parametrów jak grubości, gęstość upakowania, zdolność do formowania uporządkowanych struktur (wielkość domen krystalicznych) oraz stabilność termiczna. W kontekście badań prowadzonych w ramach tej pracy doktorskiej kluczowym eksperymentem było określenie wpływu grupy czołowej na modyfikację struktury pod wpływem niskoenergetycznej (50 eV) wiązki elektronów, co stanowiło drugi etap analizy tego typu monowarstw.

Wykonane pomiary XPS wykazały, że każda z grup antracenów tworzy monowarstwę na powierzchni Ag(111) o zbliżonej grubości na poziomie ~1,2 nm. Jak pokazały badania STM, zarówno AntS/Ag, jak i AntSe/Ag tworzą słabo uporządkowane struktury o dużej koncentracji defektów, co uniemożliwiło precyzyjne określenie ich gęstości upakowania. W obu przypadkach rozmiary struktur domenowych były bardzo niewielkie, również w porównaniu do wcześniej analizowanych monowarstw AntS/Au oraz AntSe/Au. Nie obserwowano również żadnego wzrostu uporządkowania monowarstw antracenu w skutek zmiany grupy wiążącej S→Se, która w przypadku podłoża Au(111) była zasadniczą strategią poprawy uporządkowania tych układów. W świetle wcześniejszych wyników uzyskanych dla serii BP2S/Ag, zaskakujący jest także brak poprawy uporządkowania układów AntS/Ag oraz AntSe/Ag w wyniku inkubacji w podwyższonej temperaturze roztworu.

Te wszystkie obserwacje kontrastują z wynikami uzyskanymi dla monowarstw AntCOO/Ag. Pomiary STM dla próbki powstałej w czasie zaledwie 5-minutowej inkubacji w warunkach temperatury pokojowej umożliwiły osiągnięcie wysoce uporządkowanej monowarstwy o rozmiarach domen 4–5 krotnie większych niż dla analogicznych związków opartych na tiolach i selenolach. Zwiększenie temperatury inkubacji do 60 °C przyczyniło się do dalszej poprawy uporządkowania i osiągnięcia domen o dwukrotnie większych rozmiarach. Powierzchnia na molekułę dla tak

przygotowanych monowarstw AntCOO/Ag jest na poziomie ~ 0.27 nm²/molekułę i jest wartością wyraźnie mniejszą od wartości ~ 0.29 nm²/molekułę, jaką uzyskano wcześniej dla monowarstw antracenu osadzanych na powierzchni złota z wykorzystaniem monowarstw AntS/Au oraz AntSe/Au. Dodatkowe wygrzewanie tak otrzymanych monowarstw AntCOO/Ag w temperaturze 100 °C w warunkach kontrolowanej atmosfery ujawniło polimorfizm w postaci dwóch nowych wysoce uporządkowanych struktur (fazy α i β), z których jedna charakteryzuje się mniejszą (~ 0.25 nm²/molekułę – faza α), a druga większą (~ 0.29 nm²/molekułę – faza β) powierzchnią na molekułę. Należy podkreślić, że gęstość upakowania dla fazy α jest, w granicy dokładności naszych pomiarów, równa maksymalnej wartości tego parametru, to jest odpowiada gęstości upakowania molekuł w płaszczyźnie (001) kryształu antracenu. Otrzymane wyniki pokazują, że zastosowanie monowarstw AntCOO/Ag prowadzi pod względem upakowania oraz struktury komórki elementarnej do uformowania monowarstw antracenu bardzo zbliżonych do kryształu molekularnego dając w ten sposób znacznie lepsze możliwości zastosowania w elektronice molekularnej. Możliwości takich zastosowań potwierdza także wysoka stabilność termiczna tych układów analizowana jakościowo poprzez pomiary STM oraz ilościowo poprzez pomiary TP-SIMS. Te ostatnie eksperymenty ujawniły na podstawie pomiaru energii desorpcji (E_D), że analizowane monowarstwy AntS/Ag ($E_D \sim 1.80$ eV) oraz AntCOO/Ag ($E_D \sim 1.64$ eV) wykazują wyjątkowo wysoką stabilność termiczną porównywalną jedynie do najbardziej stabilnych układów N-heterocyklicznych monowarstw SAM na podłożu Au(111) ($E_D \sim 1.6$ – 1.9 eV).

W ostatnim etapie analizy badanych układów SAM na bazie antracenów wykonano serię naświetleń niskoenergetyczną wiązką elektronów o energii 50 eV w zakresie całkowitej dozy do 150 mC/cm², których efekt był analizowany poprzez spektroskopię XPS. We wszystkich przypadkach proces elektronowo-stymulowanej modyfikacji monowarstw ma typowy dla SAM saturacyjny charakter w obrębie wszystkich analizowanych parametrów (tj. grubości monowarstwy, zmiany położenia i szerokości sygnału C 1s oraz modyfikacji/eliminacji grupy wiążącej) pozwalając także na określenie odpowiednich przekrojów czynnych. Uzyskane wyniki ujawniły silny wpływ grupy wiążącej na efektywność i przebieg tego procesu, zwłaszcza porównując grupy tiolową i selenolową z grupą karboksylową. Szczegółowa analiza XPS wykazała, że podobnie jak obserwowano to w przypadku większości aromatycznych SAM na podłożu Au(111) z tiolową grupą wiążącą, desorpcja monowarstw AntS/Ag i AntSe/Ag, zachodząca w

wyniku naświetlania, a tym samym redukcja grubości monowarstw, są niewielkie (~4%) i wynikają z wydajnego procesu sieciowania i odpowiedniej stabilności grupy wiążącej. Bardziej szczegółowa analiza ujawniła jednak różnice w elektronowo indukowanej modyfikacji tego typu monowarstw wynikające ze zmiany podłoża z Au(111) i Ag(111), które są najprawdopodobniej efektem różnicy we względnej stabilności wiązań C–S(Se) oraz S(Se)–M (M = Au lub Ag). W przeciwieństwie do AntS/Ag i AntSe/Ag monowarstwa AntCOO/Ag wykazuje znacznie większą redukcję grubości pod wpływem naświetlania wiązką elektronową (~14 %), która wynika ze znacznie bardziej efektywnej modyfikacji i eliminacji grupy wiążącej. Porównując uzyskane wyniki z analizowanymi w poprzednim rozdziale monowarstwami BPnCOO/Ag, dla których obserwowano praktycznie kompletną eliminację grupy wiążącej (~90%), wyraźnie widać, że bezpośrednie powiązanie grupy karboksylowej z częścią aromatyczną molekuly znacząco ogranicza proces usuwania tlenu (~35%) na rzecz formowania nowych wiązań w obrębie odłączonej od powierzchni grupy wiążącej. Ten efekt wpływu sposobu połączenia karboksylowej grupy wiążącej z molekułą na proces modyfikacji wiązką elektronową jest wyraźnie widoczny także w redukcji grubości monowarstw, która w przypadku serii BPnCOO/Ag jest na znacznie wyższym poziomie (23–40%). Wyniki te wyraźnie wskazują, że wykorzystanie monowarstw AntCOO/Ag może prowadzić do formowania bardziej stabilnych/gęstych nanomembran węglowych w porównaniu do monowarstw BPnCOO/Ag.

8. Podsumowanie

Głównym celem badań przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy doktorskiej było określenie wpływu naświetlania niskoenergetyczną wiązką elektronów (o energii 50 eV i maksymalnej całkowitej dozie 150 mC/cm^2) na strukturę monowarstw organicznych typu SAM. Pomiary rozpoczęto od analizy porównawczej hybrydowych (alifatyczno-aromatycznych) monowarstw na podłożu srebra Ag(111), w których grupa bifenylowych jest połączona z (karboksylową lub tiolową) grupą czołową poprzez łańcuch alifatyczny składający się z dwóch grup metylenowych (monowarstwy oznaczone w pracy jako BP2S/Ag oraz BP2COO/Ag). Obiecujące wyniki tej analizy zainicjowały rozpoczęcie pomiarów dla homologicznej serii molekuł (BP n COO/Ag, $n = 2-6$) w celu określenia, jaki wpływ ma wartość oraz parzystość parametru n na proces modyfikacji tych monowarstw poprzez wiązkę elektronową. Ostatni etap badań również poświęcono monowarstwom SAM na podłożu Ag(111), ale w postaci czysto aromatycznych układów na bazie antracenu z tiolową (AntS/Ag), selenolową (AntSe/Ag) oraz karboksylową (AntCOO/Ag) grupą wiążącą. W pierwszej części tej analizy scharakteryzowano i zoptymalizowano strukturę tych monowarstw, a w kolejnej przeprowadzono docelową analizę wpływu grupy wiążącej na proces naświetlania elektronowego.

Podsumowanie wyników uzyskanych w ramach tej pracy można podzielić na trzy zasadnicze części związane z trzema częściami oryginalnych badań opisanych w Rozdziałach 6 i 7. Tak jak wspomniano wcześniej, w pierwszej części (Rozdział 6.2) skupiono się na porównaniu monowarstwy BP2COO/Ag z jej analogiem chemicznym i strukturalnym tj. BP2S/Ag na podłożu Ag(111). Związki te charakteryzują się hybrydową budową z krótkim łącznikiem alifatycznym (dwie grupy metylenowe) między pierścieniami aromatycznymi, a grupą czołową, co daje możliwość dodatkowej optymalizacji struktury poprzez relaksację naprężeń powstałych w wyniku niedopasowania struktury preferowanej przez monowarstwę molekularną i krystaliczne podłoże. Głównym celem tych badań było określenie, jakie procesy zachodzą w wyniku działania niskoenergetycznej wiązki elektronów oraz jak duży wpływ na te procesy ma grupa czołowa. Szczegółowa analiza spektroskopowa (XPS) jednoznacznie wykazała, że choć mechanizmy zachodzące w trakcie naświetlania są zbliżone dla obu typów monowarstw (konkurencja procesów desorpcji molekuł/fragmentów oraz sieciowania pierścieni aromatycznych), to kinetyka i efektywność tych procesów silnie zależą od

wiązania molekula–podłoże. Modyfikacja grupy wiążącej w postaci $S \rightarrow COO$ wpływa zarówno na zwiększoną wydajność zrywania wiązań z podłożem, jak i usuwania fragmentów molekularnych, obniżając także efektywność procesu sieciowania. W przypadku związków karboksylowych dochodzi do niemal całkowitej eliminacji grup wiążących, podczas gdy w przypadku wykorzystania monowarstwy z tiolową grupą wiążącą większość tych grup pozostaje w nanomembranie. W ten sposób zaproponowana w tej pracy modyfikacja grupy czołowej, z powszechnie używanej do tej pory grupy tiolowej na karboksylową, jest bardzo istotna z punktu widzenia możliwych zastosowań pozwalając, po raz pierwszy, na formowanie czystych chemicznie nanomembran węglowych pozbawionych zanieczyszczeń w postaci aktywnej chemicznie siarki. Wydajna desorpcja grupy wiążącej w przypadku monowarstwy BP2COO/Ag, prowadzi jednak do większej redukcji grubości oraz zwiększenia koncentracji defektów membrany w porównaniu do analogicznej modyfikacji monowarstwy BP2S/Ag. Jak pokazały badania przeprowadzone dla monowarstwy BP6COO/Ag, problem ten można jednak rozwiązać poprzez zastosowanie dłuższego łącznika między grupą wiążącą a pierścieniami aromatycznymi.

W kolejnym etapie badań (Rozdział 6.3) rozszerzono przeprowadzoną wcześniej analizę o pomiary naświetlania dla homologicznej serii BP n COO/Ag ($n = 2-6$), dla której wcześniejsze pomiary mikroskopowe i spektroskopowe wykazywały silny, strukturalny, efekt parzystości ze znacznie lepszym uporządkowaniem w przypadku monowarstw z parzystą wartością parametru n . Szczegółowa analiza tej serii monowarstw wykazała wyraźną zależność wszystkich analizowanych parametrów procesu naświetlania od parzystości tego parametru. Jak pokazano, mniejsza gęstość upakowania, bardziej pochylona względem podłoża orientacja molekuł oraz gorsze uporządkowanie nieparzystych przedstawicieli serii BP n COO/Ag, przyczyniają się z jednej strony do bardziej wydajnej desorpcji molekuł/fragmentów molekularnych, a z drugiej ograniczają efektywność procesu sieciowania. W rezultacie zarówno proces redukcji grubości jak i usuwania grupy czołowej są bardziej wydajne w przypadku monowarstw nieparzystych. Jak pokazują najnowsze badania prowadzone w grupie prof. Andrey’a Turchanina na Uniwersytecie w Jenie (badania te nie są omawiane w tej pracy, ale autorka była w nie zaangażowana i jest współautorką przygotowywanej publikacji), proces separacji gazów przy pomocy nanomembran węglowych wytworzonych z monowarstw serii BP n COO/Ag, również wykazuje silny efekt parzystości, stwarzając unikalną możliwość

zrozumienia korelacji pomiędzy strukturą monowarstwy, a mechanizmem transportu gazów przez nanomembrany.

W ostatniej części pracy (Rozdział 7) dokonano szczegółowej charakterystyki czysto aromatycznych monowarstw SAM na bazie antracenów na powierzchni Ag(111) z tiolowymi (AntS/Ag), selenolowymi (AntSe/Ag) oraz karboksylowymi (AntCOO/Ag) grupami czołowymi. Należy podkreślić, że do tej pory badania były prowadzone wyłącznie dla monowarstw antracenu na powierzchni Au(111) z tiolową (AntS/Au) oraz selenolową (AntSe/Au) grupą czołową. Dlatego w pierwszej kolejności skupiono się na analizie spektroskopowej (XPS) i mikroskopowej (STM) struktury tych monowarstw na powierzchni Ag(111), a także określono ich stabilność termiczną (TP-SIMS). Uzyskane wyniki wykazały, że chociaż wszystkie wykorzystane molekuły tworzą monowarstwy o zbliżonej grubości, to ich gęstość upakowania oraz zakres stopnia uporządkowania (rozmiary struktur domenowych) znacząco się różnią. Zarówno monowarstwa tiolowa (AntS/Ag) jak i selenolowa (AntSe/Ag) charakteryzują się bardzo słabym uporządkowaniem o dużej koncentracji defektów, co wyraźnie odróżnia je od tych samych monowarstw analizowanych wcześniej na powierzchni Au(111), na której wykazują dobre uporządkowanie, szczególnie w przypadku zastosowania selenolowej grupy czołowej. Co zaskakujące, podwyższenie temperatury inkubacji nie powoduje w przypadku monowarstw AntS/Ag oraz AntSe/Ag poprawy uporządkowania w odróżnieniu od analizowanych wcześniej monowarstw hybrydowych BP2S/Ag. Całkowicie odmienne wyniki uzyskano dla monowarstwy z karboksylową grupą wiążącą (AntCOO/Ag). Już 5 minutowa inkubacja pozwala osiągnąć wysoko uporządkowaną strukturę o rozmiarach domen 4–5 krotnie większych w porównaniu do monowarstw AntS/Ag oraz AntSe/Ag. W odróżnieniu od AntS/Ag oraz AntSe/Ag zwiększenie temperatury inkubacji monowarstwy AntCOO/Ag spowodowało dalszą poprawę uporządkowania niemal 2-krotnie zwiększając rozmiary domen. Należy podkreślić, że oszacowana gęstość upakowania oraz komórka elementarna dla tak otrzymanej monowarstwy AntCOO/Ag, jest znacznie bardziej zbliżona do tej, jaką ma kryształ antracenu w porównaniu do struktury tworzonej przez monowarstwy AntS/Au oraz AntSe/Au. Zbliżenie struktury monowarstwy antracenu do struktury kryształu antracenu jest kluczowe biorąc pod uwagę zastosowanie w elektronice molekularnej tj. depozycję na ich powierzchni cienkich warstw antracenu, jako półprzewodnika organicznego, na przykład w układach OFET. Potencjalne możliwości zastosowania w elektronice molekularnej potwierdzają także pomiary stabilności temperaturowej, które

wskazują na bardzo wysoką stabilność termiczną analizowanych monowarstw, a w szczególności AntS/Ag oraz AntCOO/Ag. Ponadto dodatkowe wygrzewanie monowarstw AntCOO/Ag ujawniło polimorfizm w postaci obecności dwóch faz (α i β) o zróżnicowanej gęstości upakowania, z których jedna ma strukturę jeszcze bardziej zbliżoną do kryształu antracenu, co wyraźnie wskazuje na potencjalne możliwości dalszej optymalizacji struktury krystalicznej tego układu. Wykonana w ostatnim etapie analizy seria naświetleń przy pomocy niskoenergetycznej wiązki elektronów dla monowarstw AntS/Ag, AntSe/Ag oraz AntCOO/Ag również ujawniła znaczące różnice wynikające z doboru grupy wiążącej. Zarówno w przypadku tioli, jak i selenoli, przeprowadzone pomiary wskazują na szybkie sieciowanie monowarstw bez wyraźnej desorpcji fragmentów molekularnych. Większą redukcję grubości monowarstwy oraz koncentracji grupy wiążącej uzyskano dla AntCOO/Ag, natomiast proces ten nie jest tak wydajny jak w przypadku monowarstw hybrydowych z serii BPnCOO/Ag. Wynik ten wskazuje na istotną rolę sposobu łączenia grupy karboksylowej z częścią aromatyczną molekuly (bezpośredni dla AntCOO/Ag oraz pośredni dla BPnCOO/Ag), który może prowadzić do formowania bardziej stabilnych/gęstych nanomembran węglowych w przypadku AntCOO/Ag w porównaniu do monowarstw serii BPnCOO/Ag.

Podsumowując całość uzyskanych w tej pracy wyników można określić trzy podstawowe parametry mające wpływ na proces modyfikacji monowarstw SAM poprzez niskoenergetyczną wiązkę elektronową: (I) zmiana grupy wiążącej (S→Se→COO), (II) zmiana typu molekuly (molekuly hybrydowe → czysto aromatyczne) oraz (III) zmiana podłoża (Au→Ag). Przedstawiona analiza wykazała, że grupa czołowa ma kluczowe znaczenie na proces modyfikacji niskoenergetyczną wiązką elektronów. Wybór grupy karboksylowej umożliwia osiągnięcie czystszych chemicznie nanomembran węglowych (CNM) zarówno w przypadku bifenyli jak i antracenu. Szczególnie widoczne jest to w przypadku pierwszych z nich, gdzie eliminacja grupy czołowej jest niemal całkowita. Ponadto, badania wykazały, że efekt parzystości obserwowany w strukturze hybrydowych monowarstw z grupą karboksylową jest przenoszony w strukturę formowanej poprzez naświetlanie wiązką elektronową nanomembrany węglowej kontrolując jej porowatość i grubość. Ten wynik jest obecnie wykorzystywany, w projekcie wykraczającym poza ramy tej pracy doktorskiej, do kontrolowania procesu selektywnej filtracji gazów (He i D₂O) w ramach współpracy z grupą Prof. Andrey'a Turchanina z Uniwersytetu w Jenie. Wreszcie, szczegółowa analiza struktury i

właściwości SAM-ów na bazie antracenów wykazała zaskakująco wysoką gęstość oraz stopień uporządkowania monowarstw z karboksylową grupą wiążącą na podłożu srebra. W połączeniu z analizą stabilności termicznej wyniki te wskazują na kluczową rolę wyboru podłoża ($\text{Au} \rightarrow \text{Ag}$) i grupy wiążącej ($\text{S/Se} \rightarrow \text{COO}$) do tworzenia wysoce stabilnych termicznie monowarstw acenów, których struktura naśladuje strukturę krystaliczną półprzewodnika na bazie tych samych molekuł, co ma kluczowe znaczenie dla zastosowania SAM-ów w elektronice organicznej i molekularnej.

9. Bibliografia

1. Ulman, A. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chem. Rev.* **96**, 1533–1554 (1996).
2. Schreiber, F. Structure and Growth of Self-Assembling Monolayers. *Prog. Surf. Sci.* **65**, 151–256 (2000).
3. 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. *Chem. Rev.* **105**, 1103–1169 (2005).
4. Gooding, J. J.; Ciampi, S. The Molecular Level Modification of Surfaces: From Self-Assembled Monolayers to Complex Molecular Assemblies. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 2704–2718 (2011).
5. Bigelow, W. C.; Pickett, D. L.; Zisman, W. A. Oleophobic Monolayers: I. Films Adsorbed from Solution in Non-Polar Liquids. *J. Colloid Sci.* **1**, 513–538 (1946).
6. Sagiv, J. Organized Monolayers by Adsorption, 1. Formation and Structure of Oleophobic Mixed Monolayers on Solid Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 92–98 (1980).
7. Nuzzo, R. G.; Allara, D. L. Adsorption of Bifunctional Organic Disulfides on Gold Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4481–4483 (1983).
8. Whitesides, G. M.; Mathias, J. P.; Seto, C. T. Molecular Self-Assembly and Nanochemistry: A Chemical Strategy for the Synthesis of Nanostructures. *Science* (80-.). **254**, 1312–1319 (1991).
9. The Kavli Prize: <https://www.kavliprize.org/laureates?field=nanoscience&year=2022>. (data dostępu 4.04.2023)
10. 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* **20**, (2020).
11. Chaki, N. K.; Vijayamohanan, K. Self-Assembled Monolayers as a Tunable Platform for Biosensor Applications. *Biosens. Bioelectron.* **17**, 1–12 (2002).
12. 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* **102**, 426–436 (1998).
13. 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* **8**, 3025–3034 (2007).
 14. Wang, J.; Ye, D.; Meng, Q.; Di, C.; Zhu, D. Advances in Organic Transistor Based Biosensors. *Adv. Mater. Technol.* **5**, 1–17 (2020).
 15. Xia, Y.; Zhao, X. M.; Whitesides, G. M. Pattern Transfer: Self-Assembled Monolayers as Ultrathin Resists. *Microelectron. Eng.* **32**, 255–268 (1996).
 16. Xia, Y.; Whitesides, G. M. Soft lithography. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **28**, 153–184 (1998).
 17. Xia, Y.; Qin, D.; Whitesides, G. M. Microcontact Printing with a Cylindrical Rolling Stamp: A Practical Step Toward Automatic Manufacturing of Patterns with Submicrometer-Sized Features. *Adv. Mater.* **8**, 1015–1017 (1996).
 18. Kumar, A.; Biebuyck, H. A.; Whitesides, G. M. Patterning Self-Assembled Monolayers: Applications in Materials Science. *Langmuir* **10**, 1498–1511 (1994).
 19. Xia, Y.; Whitesides, G. M. Use of Controlled Reactive Spreading of Liquid Alkanethiol on the Surface of Gold To Modify the Size of Features Produced by Microcontact Printing. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 3274–3275 (1995).
 20. Vilan, A.; Cahen, D. Chemical Modification of Semiconductor Surfaces for Molecular Electronics. *Chem. Rev.* **117**, 4624–4666 (2017).
 21. Jeong, H.; Kim, D.; Xiang, D.; Lee, T. High-Yield Functional Molecular Electronic Devices. *ACS Nano* **11**, 6511–6548 (2017).
 22. 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.* **68**, 1478–1483 (2019).
 23. Casalini, S.; Bortolotti, C. A.; Leonardi, F.; Biscarini, F. Self-Assembled Monolayers in Organic Electronics. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 40–71 (2017).
 24. 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.* **1**, 211–230 (2019).
 25. Singh, M.; Kaur, N.; Comini, E. The Role of Self-Assembled Monolayers in Electronic Devices. *J. Mater. Chem. C* **8**, 3938–3955 (2020).
 26. Frey, S.; Stadler, V.; Heister, K.; Eck, W.; Zharnikov, M.; Grunze, M. Structure of

- Thioaromatic Self-Assembled Monolayers on Gold and Silver. *Langmuir* **17**, 2408–2415 (2001).
27. 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* **307**, 183–191 (1997).
 28. Heister, K.; Zharnikov, M.; Grunze, M.; Johansson, L. S. O. Adsorption of alkanethiols and biphenylthiols on Au and Ag substrates: A high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy study. *J. Phys. Chem. B* **105**, 4058–4061 (2001).
 29. Fenter, P.; Eberhardt, A.; Eisenberger, P. Self-Assembly of n-Alkyl Thiols as Disulfides on Au(111). *Science* (80-.). **266**, 1216–1218 (1994).
 30. 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* **121**, 28031–28042 (2017).
 31. 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* **108**, 4989–4996 (2004).
 32. Wyczawska, S.; Cyganik, P.; Terfort, A.; Lievens, P. Ion-Beam-Induced Desorption as a Method for Probing the Stability of the Molecule-Substrate Interface in Self-Assembled Monolayers. *ChemPhysChem* **12**, 2554–2557 (2011).
 33. Shaporenko, A.; Cyganik, P.; Buck, M.; Terfort, A.; Zharnikov, M. Self-Assembled Monolayers of Aromatic Selenolates on Noble Metal Substrates. *J. Phys. Chem. B* **109**, 13630–13638 (2005).
 34. Szelagowska-Kunstman, K.; Cyganik, P.; Schupbach, B.; Terfort, A. Relative Stability of Thiol and Selenol Based SAMs on Au(111) — Exchange Experiments. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 4400–4406 (2010).
 35. 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* **112**, 15466–15473 (2008).
 36. Bashir, A.; Käfer, D.; Müller, J.; Wöll, C.; Terfort, A.; Witte, G. Selenium as a Key Element for Highly Ordered Aromatic Self-Assembled Monolayers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 5250–5252 (2008).
 37. Sato, Y.; Mizutani, F. Formation and Characterization of Aromatic Selenol and

- Thiol Monolayers on Gold: in-situ IR Studies and Electrochemical Measurements. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 1328–1331 (2004).
38. 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.* **132**, 93–98 (1986).
39. Asyuda, A.; De La Morena, R. O.; 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* **124**, 25107–25120 (2020).
40. Huiwen, L.; Bhushan, B. Investigation of Nanotribological Properties of Self-Assembled Monolayers with Alkyl and Biphenyl Spacer Chains. *Ultramicroscopy* **91**, 185–202 (2002).
41. Geyer, W.; Stadler, V.; Eck, W.; Zharnikov, M.; Götzhäuser, A.; Grunze, M. Electron-Induced Crosslinking of Aromatic Self-Assembled Monolayers: Negative Resists for Nanolithography. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2401–2403 (1999).
42. Küller, A.; Eck, W.; Stadler, V.; Geyer, W.; Götzhäuser, A. Nanostructuring of Silicon by Electron-Beam Lithography of Self-Assembled Hydroxybiphenyl Monolayers. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3776–3778 (2003).
43. Lercel, M. J.; Craighead, H. G.; Parikh, A. N.; Seshadri, K.; Allara, D. L. Sub-10 nm Lithography with Self-Assembled Monolayers. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1504–1506 (1996).
44. 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* **20**, 1793 (2002).
45. Turchanin, A.; Götzhäuser, A. Carbon Nanomembranes. *Adv. Mater.* **28**, 6075–6103 (2016).
46. Turchanin, A.; Beyer, A.; Nottbohm, C. T.; Zhang, Xi.; Stosch, R.; Sologubenko, A.; Mayer, J.; Hinze, P.; Weimann, T.; Götzhäuser, A. One Nanometer Thin Carbon Nanosheets with Tunable Conductivity and Stiffness. *Adv. Mater.* **21**, 1233–1237 (2009).
47. Krzykawska, A.; Ossowski, J.; Zaba, T.; Cyganik, P. Binding Groups for Highly Ordered SAM Formation: Carboxylic: versus Thiol. *Chem. Commun.* **53**, 5748–5751 (2017).
48. Neumann, C.; Szwed, M.; Frey, M.; Tang, Z.; Koziel, K.; Cyganik, P.; Turchanin, A. Preparation of Carbon Nanomembranes without Chemically Active Groups.

- ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 31176–31181 (2019).
49. 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* **122**, 919–928 (2018).
 50. Stroganov, V.; Nöthel, T.; Hüger, D.; Kruk, M.; Neumann, C.; Koziel, K.; Hübner, U.; Steinert, M.; Cyganik, P.; Turchanin, A. Tunable Gas Permeation Through Sub-Nanometer Porous Molecular Thin Carbon Nanomembranes – the Odd-Even Effect. (w przygotowaniu)
 51. Kruk, M.; et al., Highly Ordered, Dense and Thermally Stable Anthracene Based Self-Assembled Monolayers on Silver - the Impact of the Anchoring Group. (w przygotowaniu)
 52. Kruk, M.; Cyganik, P. The Effect of the Bonding Group on Electron-Induced Modification of Aromatic Self-Assembled Monolayers on Silver. (w przygotowaniu)
 53. Scharf, J.; Strehblow, H. H.; Zeysing, B.; Terfort, A. Electrochemical and Surface Analytical Studies of Self-Assembled Monolayers of Three Aromatic Thiols on Gold Electrodes. *J. Solid State Electrochem.* **5**, 396–401 (2001).
 54. 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.* **128**, 1723–1732 (2006).
 55. Ulman, A. Self-Assembled Monolayers. in *An Introduction to Ultrathin Organic Films* 237–304 (1991).
 56. Xiang, D.; Wang, X.; Jia, C.; Lee, T.; Guo, X. Molecular-Scale Electronics: From Concept to Function. *Chem. Rev.* **116**, 4318–4440 (2016).
 57. 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.* **113**, 7152–7167 (1991).
 58. Bain, C. D.; Troughton, E. B.; Tao, Y. T.; Evall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G. Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold. *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 321–335 (1989).
 59. Nuzzo, R. G.; Dubois, L. H.; Allara, D. L. Fundamental Studies of Microscopic Wetting on Organic Surfaces. 1. Formation and Structural Characterization of a Self-Consistent Series of Polyfunctional Organic Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.*

- 112**, 558–569 (1990).
60. Dubois, L. H.; Zegarski, B. R.; Nuzzo, R. G. Fundamental studies of microscopic wetting on organic surfaces. 2. Interaction of secondary adsorbates with chemically textured organic monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 570–579 (1990).
 61. Lavrich, D. J.; Wetterer, S. M.; Bernasek, S. L.; Scoles, G. Physisorption and Chemisorption of Alkanethiols and Alkyl Sulfides on Au (111). **5647**, 3456–3465 (1998).
 62. 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* **121**, 459–470 (2017).
 63. Truong, K. D.; Rowntree, P. A. Kinetics of the Formation of Butanethiol Monolayers on Gold Substrates, as Studied by Infrared Spectroscopy. *Prog. Surf. Sci.* **50**, 207–216 (1995).
 64. Peterlinz, K. A.; Georgiadis, R. In situ Kinetics of Self-Assembly by Surface Plasmon Resonance Spectroscopy. *Langmuir* **12**, 4731–4740 (1996).
 65. Dannenberger, O.; Wolff, J. J.; Buck, M. Solvent Dependence of the Self-Assembly Process of an Endgroup-Modified Alkanethiol. *Langmuir* **14**, 4679–4682 (1998).
 66. Yamada, R.; Wano, H.; Uosaki, K. Effect of Temperature on Structure of the Self-Assembled Monolayer of Decanethiol on Au(111) Surface. *Langmuir* **16**, 5523–5525 (2000).
 67. Kawasaki, M.; Sato, T.; Tanaka, T.; Takao, K. Rapid Self-Assembly of Alkanethiol Monolayers on Sputter-Grown Au(111). *Langmuir* **16**, 1719–1728 (2000).
 68. Cyganik, P.; Buck, M.; Wilton-Ely, J. D. E. T.; Wöll, C. Stress in Self-Assembled Monolayers: ω -Biphenyl Alkane Thiols on Au(111) Piotr. *J. Phys. Chem. B* **109**, 10902–10908 (2005).
 69. Wöll, C.; Chiang, S.; Wilson, R. J.; Lippel, P. H. Determination of Atom Positions at Stacking-Fault Dislocations on Au(111) by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. B* **39**, 7988 (1989).
 70. Poirier, G. E. Characterization of Organosulfur Molecular Monolayers on Au(111) using Scanning Tunneling Microscopy. *Chem. Rev.* **97**, 1117–1127 (1997).
 71. Fenter, P.; Eisenberger, P.; Liang, K. S. Chain-Length Dependence of the Structures and Phases of $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1} \text{SH}$ Self-Assembled on Au(111). *Phys.*

- Rev. Lett.* **70**, 2447 (1993).
72. Woodruff, D. P. The Interface Structure of n-Alkylthiolate Self-Assembled Monolayers on Coinage Metal Surfaces. *PCCP* **10**, 7211–7221 (2008).
 73. 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* **17**, 1582–1593 (2001).
 74. 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* **19**, 8262–8270 (2003).
 75. Gnatek, D.; Schuster, S.; Ossowski, J.; Khan, M.; Rysz, J.; Krakert, S.; Terfort, A.; Zharnikov, M.; Cyganik, P. Odd-Even Effects in the Structure and Stability of Azobenzene-Substituted Alkanethiolates on Au(111) and Ag(111) Substrates. *J. Phys. Chem. C* **119**, 25929–25944 (2015).
 76. Thom, I.; Buck, M. Electrochemical Stability of Self-Assembled Monolayers of Biphenyl Based Thiols Studied by Cyclic Voltammetry and Second Harmonic Generation. *Surf. Sci.* **581**, 33–46 (2005).
 77. Zharnikov, M.; Frey, S.; Heister, K.; Grunze, M. Modification of Alkanethiolate Monolayers by Low Energy Electron Irradiation: Dependence on the Substrate Material and on the Length and Isotopic Composition of the Alkyl Chains. *Langmuir* **16**, 2697–2705 (2000).
 78. 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 Piotr. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 13868–13878 (2006).
 79. 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* **9**, 4508–4526 (2015).
 80. 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* **116**, 19535–19542 (2012).
 81. 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. Electr. Mater.* **7**, (2021).
82. Di Ventura, M.; Lang, N. D.; Pantelides, S. T. Electronic Transport in Single Molecules. *Chem. Phys.* **281**, 189–198 (2002).
 83. Di Ventura, M.; Lang, N. D. Transport in Nanoscale Conductors from First Principles. *Phys. Rev. B* **65**, 045402 (2001).
 84. Yaliraki, S. N.; Kemp, M.; Ratner, M. A. Conductance of Molecular Wires: Influence of Molecule–Electrode Binding. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 3428–3434 (1999).
 85. 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. Chem., Int. Ed.* **54**, 1336–1340 (2015).
 86. Azzam, W.; Fuxen, C.; Birkner, A.; Rong, H. T.; Buck, M.; Woll, C. Coexistence of Different Structural Phases in Thioaromatic Monolayers on Au (111). 4958–4968 (2003).
 87. 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.* **115**, 4350–4358 (1993).
 88. Smith, E. L.; Porter, M. D. Structure of Monolayers of Short Chain N-Alkanoic Acids ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, $n = 0-9$) Spontaneously Adsorbed from the Gas Phase at Silver as Probed by Infrared Reflection Spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **97**, 8032–8038 (1993).
 89. 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.* **115**, 9547–9555 (1993).
 90. Kruk, M.; Neumann, C.; Frey, M.; Koziel, 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* **125**, 9310–9318 (2021).
 91. 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* **32**, 9397–9409 (2016).
 92. 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* **119**, 14114–14125 (2015).

93. Das, S.; Nascimbeni, G.; De La Morena, R. O.; Ishiwari, F.; Shoji, Y.; Fukushima, T.; Buck, M.; Zojer, E.; Zharnikov, M. Porous Honeycomb Self-Assembled Monolayers: Tripodal Adsorption and Hidden Chirality of Carboxylate Anchored Triptycenes on Ag. *ACS Nano* **15**, 11168–11179 (2021).
94. Smith, R. K.; Lewis, P. A.; Weiss, P. S. Patterning Self-Assembled Monolayers. *Prog. Surf. Sci.* **75**, 1–68 (2004).
95. Schmaltz, T.; Sforazzini, G.; Reichert, T.; Frauenrath, H. Self-Assembled Monolayers as Patterning Tool for Organic Electronic Devices. *Adv. Mater.* **29**, 1605286 (2017).
96. Piner, R. D. ‘Dip-Pen’ Nanolithography. *Sci.* **283**, 661–663 (1999).
97. Houplin, J.; Amiaud, L.; Humblot, V.; Martin, I.; Matar, E.; Azria, R.; Pradier, C. M.; Lafosse, A. Selective Terminal Function Modification of SAMs Driven by Low-Energy Electrons (0-15 eV). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 7220–7227 (2013).
98. Xia, Y.; Whitesides, G. M. Soft Lithography. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **37**, 550–575 (1998).
99. Kumar, A.; Whitesides, G. M. Features of Gold Having Micrometer to Centimeter Dimensions can be Formed Through a Combination of Stamping with an Elastomeric Stamp and an Alkanethiol ‘ink’ Followed by Chemical Etching. *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2002–2004 (1993).
100. Xia, Y.; Kim, E.; Whitesides, G. M. Microcontact Printing of Alkanethiols on Silver and Its Application in Microfabrication. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 1070–1079 (1996).
101. Zhao, X. M.; Wilbur, J. L.; Whitesides, G. M. Using Two-Stage Chemical Amplification To Determine the Density of Defects in Self-Assembled Monolayers of Alkanethiolates on Gold. *Langmuir* **12**, 3257–3264 (1996).
102. Turchanin, A.; Schnietz, M.; El-Desawy, M.; Solak, H. H.; David, C.; Götzhäuser, A. Fabrication of Molecular Nanotemplates in Self- Assembled Monolayers by Extreme-Ultraviolet-Induced Chemical Lithography. *Small* **3**, 2114–2119 (2007).
103. Ballav, N.; Weidner, T.; Zharnikov, M. UV-Promoted Exchange Reaction as a Tool for Gradual Tuning the Composition of Binary Self-Assembled Monolayers and Chemical Lithography. *J. Phys. Chem. C* **111**, 12002–12010 (2007).
104. Khan, M. N.; Tjong, V.; Chilkoti, A.; Zharnikov, M. Fabrication of ssDNA/Oligo(ethylene glycol) Monolayers and Complex Nanostructures by an

- Irradiation-Promoted Exchange Reaction. *Angew. Chem., Int. Ed.* **124**, 10449–10452 (2012).
105. Eck, W.; Stadler, V.; Geyer, W.; Zharnikov, M.; Gölzhäuser, A.; Grunze, M. Generation of Surface Amino Groups on Aromatic Self-Assembled Monolayers by Low Energy Electron Beams—A First Step Towards Chemical Lithography. *Adv. Mater.* **12**, 805–808 (2000).
 106. Gölzhauser, A.; Eck, W.; Geyer, W.; Stadler, V.; Weimann, T.; Hinze, P.; Grunze, M. Chemical nanolithography with electron beams. *Adv. Mater.* **13**, 806–806 (2001).
 107. 60th edition of the TOP500: <https://www.top500.org/lists/top500/2022/11/highs/>. (data dostępu 20.03.2023)
 108. Beck, H. The brain works with 20 watts. This is enough to cover our entire thinking ability.: <https://www.munichre.com/topics-online/en/digitalisation/interview-henning-beck.html>. *Munich RE* (data dostępu 24.03.2023)
 109. Jorgensen, T. J. Is the human brain a biological computer?: <https://press.princeton.edu/ideas/is-the-human-brain-a-biological-computer>. *Princeton University Press* (data dostępu: 25.03.2023)
 110. 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.* **92**, 2006–2009 (2008).
 111. 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.* **96**, 2–5 (2006).
 112. Ma, H.; Acton, O.; Hutchins, D. O.; Cernetic, N.; Jen, A. 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.* **14**, 14110–14126 (2012).
 113. 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.* **135**, 4893–4900 (2013).
 114. Liu, D.; Miao, Q. Recent progress in interface engineering of organic thin film

- transistors with self-assembled monolayers. *Mater. Chem. Front.* **2**, 11–21 (2018).
115. 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.* **114**, (2019).
 116. Metzger, R. M. Quo Vadis, Unimolecular Electronics? *Nanoscale* **10**, 10316–10332 (2018).
 117. Vilan, A.; Aswal, D.; Cahen, D. Large-Area, Ensemble Molecular Electronics: Motivation and Challenges. *Chem. Rev.* **117**, 4248–4286 (2017).
 118. Metzger, R. M. Unimolecular Electronics. *Chem. Rev.* **115**, 5056–5115 (2015).
 119. Trasobares, J.; Vuillaume, D.; Theron, D.; Clement, N. A 17 GHz Molecular Rectifier. *Nat. Commun.* **7:12850**, (2016).
 120. Yuan, L.; Breuer, R.; Jiang, L.; Schmittel, M.; Nijhuis, C. A. A Molecular Diode with a Statistically Robust Rectification Ratio of Three Orders of Magnitude. *Nano Lett.* **15**, 5506–5512 (2015).
 121. DiBenedetto, 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.* **21**, 1407–1433 (2009).
 122. 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.* **25**, 5376–538 (2015).
 123. Beebe, J. M.; Kushmerick, J. G. Nanoscale Switch Elements From Self-Assembled Monolayers on Silver. *Appl. Phys. Lett.* **90**, (2007).
 124. Ferri, V.; Pace, G.; Dickey, M. D.; Zharnikov, M.; Samori, P.; Mayor, M.; Rampi, M. A. Light-Powered Electrical Switch Based on Cargo-Lifting Azobenzene Monolayers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 3407–3409 (2008).
 125. Lindsey, J. S.; Bocian, D. F. Molecules for Charge-Based Information Storage. *Acc. Chem. Res.* **44**, 638–650 (2011).
 126. 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* **14**, (2018).
 127. Du, W.; Wang, T.; Chu, H.-S.; Wu, L.; Liu, R.; Sun, S.; Phua, W. K.; Wang, L.; Tomczak, N.; Nijhuis, C. A. On-Chip Molecular Electronic Plasmon Sources Based on Self-Assembled Monolayer Tunnel Junctions. *Nat. Photon.* **10**, 274–281

- (2016).
128. Park, S.; Yoon, H. J. New Approach for Large-Area Thermoelectric Junctions with a Liquid Eutectic Gallium–Indium Electrode. *Nano Lett.* **18**, 7715–7718 (2018).
 129. Chen, H.; Stoddart, F. J. From Molecular to Supramolecular Electronics. *Nat. Rev. Mater.* **6**, 804–828 (2021).
 130. Tsumura, A.; Koezuka, H.; Ando, T. Macromolecular Electronic Device: Field-Effect Transistor with a Polythiophene Thin Film. *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1210–1212 (1986).
 131. Koezuka, H.; Tsumura, A.; Ando, T. Field-Effect Transistor with Polythiophene Thin Film. *Synth. Met.* **18**, 699–704 (1987).
 132. 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. **54**, 321–324 (1996).
 133. Strong, L.; Whitesides, G. M. Structures of Self-Assembled Monolayer Films of Organosulfur Compounds Adsorbed on Gold Single Crystals: Electron Diffraction Studies. *Langmuir* **4**, 546–558 (1988).
 134. Walczak, M. M.; Chung, C.; Stole, S. M.; Widrig, C. A.; Porter, M. D. Structure and Interfacial Properties of Spontaneously Adsorbed n-Alkanethiolate Monolayers on Evaporated Silver Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 2370–2378 (1991).
 135. Sandberga, H. G. O.; Bäcklund, T. G.; Österbacka, R.; Shkunov, M.; Sparrowe, D.; McCulloch, I.; Stubb, H. Insulators and Device Geometry in Polymer Field Effect Transistors. *Org. Electron.* **6**, 142–146 (2005).
 136. De Boer, B.; Hadipour, A.; Mandoc, M. M.; Van Woudenberg, T.; Blom, P. W. M. Tuning of Metal Work Functions with Self-Assembled Monolayers. *Adv. Mater.* **17**, 621–625 (2005).
 137. Wang, B.; Huang, W.; Chi, L.; Al-Hashim, M.; Marks, T. J.; Facchetti, A. High-k Gate Dielectrics for Emerging Flexible and Stretchable Electronics. *Chem. Rev.* **118**, 5690–5754 (2008).
 138. Ma, H.; Yip, H. L.; Huang, F.; Jen, A. K. Y. Interface Engineering for Organic Electronics. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 1371–1388 (2010).
 139. 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.; Muzafarov, A. M.; Ponomarenko, S. A.; de Boer, B.; Blom, P. W.

- M.; de Leeuw, D. M. Bottom-Up Organic Integrated Circuits. *Nature* **455**, 956–959 (2008).
140. Migliorini, E.; Weidenhaupt, M.; Picart, C. Practical Guide to Characterize Biomolecule Adsorption on Solid Surfaces (Review). **303**, (2018).
 141. Qian, H.; Huang, Y.; X. Duan, Y.; Wei, X.; Fan, Y.; Gan, D.; Yue, S.; Cheng, W.; Chen, T. Fiber Optic Ssurface Plasmon Resonance Biosensor for Detection of PDGF-BB in Serum Based on Self-Assembled Aptamer and Antifouling Peptide Monolayer. *Biosens. Bioelectron.* **140**, 111350 (2019).
 142. Mehrotra, P. Biosensors and their Applications – A Review. *J. Oral Biol. Craniofacial Res.* **6**, 153–159 (2016).
 143. Kepley, L. J.; Crooks, R. M.; Ricco, A. J. Selective Surface Acoustic Wave-Based Organophosphonate Chemical Sensor Employing a Self-Assembled Composite Monolayer: A New Paradigm for Sensor Design. *Anal. Chem.* **64**, 3191–3193 (1992).
 144. Rickert, J.; Weiss, T.; Göpel, W. Self-Assembled Monolayers for Chemical Sensors: Molecular Recognition by Immobilized Supramolecular Structure. *Sensors Actuators* **31**, 45–50 (1996).
 145. Zhou, X. C.; Zhong, L.; Li, S. F. Y.; Ng, S. C.; Chan, H. S. O. Organic Vapour Sensors Based on Quartz Crystal Microbalance Coated with Self-Assembled Monolayers. *Sensors Actuators, B Chem.* **42**, 59–65 (1997).
 146. Li, Z.; Munro, K.; Ebralize, I. I.; Narouz, M. R.; Padmos, J. D.; Hao, H.; Crudden C. M.; Horton, J. H. N-Heterocyclic Carbene Self-Assembled Monolayers on Gold as Surface Plasmon Resonance Biosensors. *Langmuir* **33**, 13936–13944 (2017).
 147. Turchanin, A.; Weber, D.; Büenfeld, M.; Kisielowski, C.; Fistul, M. V.; Efetov, K. B.; Weimann, T.; Stosch, R.; Mayer, J.; Gölzhäuser, A. Conversion of Self-Assembled Monolayers into Nanocrystalline Graphene: Structure and Electric Transport. *ACS Nano* **5**, 3896–3904 (2011).
 148. Nottbohm, C. T.; Turchanin, A.; Beyer, A.; Stosch, R.; Gölzhäuser, A. Mechanically Stacked 1-nm-Thick Carbon Nanosheets: Ultrathin Layered Materials with Tunable Optical, Chemical, and Electrical Properties. *Small* **7**, 874–883 (2011).
 149. Angelova, P.; Vieker, H.; Weber, N. E.; Matei, D.; Reimer, O.; Meier, I.; Kurasch, S.; Biskupek, J.; Lorbach, D.; Wunderlich, K.; Chen, L.; Terfort, A.; Klapper, M.; Müllen, K.; Kaiser, U.; Gölzhäuser, A.; Turchanin, A. A Universal Scheme to

- Convert Aromatic Molecular Monolayers into Functional Carbon Nanomembranes. *ACS Nano* **7**, 6489–6497 (2013).
150. Avouris, P.; Persson, B. Excited States at Metal Surfaces and Their Non-Radiative Relaxation. *J. Phys. Chem.* **88**, 837–848 (1984).
 151. Olsen, C.; Rowntree, P. A. Bond-Selective Dissociation of Alkanethiol Based Self-Assembled Monolayers Adsorbed on Gold Substrates, Using Low-Energy Electron Beams. *J. Chem. Phys.* **108**, 3750–3764 (1998).
 152. Rowntree, P.; Dugal, P.-C.; Hunting, D.; Sanche, L. Electron Stimulated Desorption of H₂ from Chemisorbed Molecular Monolayers. *J. Phys. Chem.* **100**, 4546–4550 (1996).
 153. Völkel, B.; Götzhäuser, A.; Müller, H. U.; David, C.; Grunze, M. Influence of Secondary Electrons in Proximal Probe Lithography. *J. Vac. Sci. Technol. B.* **15**, (1998).
 154. Zharnikov, M.; Geyer, W.; Götzhäuser, A.; Frey, S.; Grunze, M. Modification of Alkanethiolate Monolayers on Au-Substrate by Low Energy Electron Irradiation: Alkyl Chains and the S/Au Interface. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 3163–3171 (1999).
 155. Weidner, T.; Shaporenko, A.; Ballav, N.; Ulman, A.; Zharnikov, M. Modification of Alkaneselenolate Monolayers by Low-Energy Electrons. *J. Phys. Chem. C* **112**, 1191–1198 (2008).
 156. Yildirim, C.; Füser, M.; Terfort, A.; Zharnikov, M. Modification of Aromatic Self-Assembled Monolayers by Electron Irradiation: Basic Processes and Related Applications. *J. Phys. Chem. C* **121**, 567–576 (2017).
 157. Weidner, T.; Ballav, N.; Grunze, M.; Terfort, A.; Zharnikov, M. Modification of Biphenylselenolate Monolayers by Low-Energy Electrons. *Phys. Status Solidi B* **246**, 1519–1528 (2009).
 158. Matei, D. G.; Weber, N. -E.; Kurasch, S.; Wundrack, S.; Woszczyzna, M.; Grothe, M.; Weimann, T.; Franz, A.; Stosch, R.; Kaiser, U.; Turchanin, A. Functional Single-Layer Graphene Sheets from Aromatic Monolayers. *Adv. Mater.* **25**, 4146–4151 (2013).
 159. Woszczyzna, M.; Winter, A.; Grothe, M.; Willunat, A.; Wundrack, S.; Stosch, R.; Weimann, T.; Ahlers, F.; Turchanin, A. All-Carbon Vertical van der Waals Heterostructures: Non-destructive Functionalization of Graphene for Electronic Applications. *Adv. Mater.* **26**, 4831 (2014).

160. Langmuir, I. Mechanical Properties of Monomolecular Films. *J. Franklin Inst.* **218**, 143–171 (1934).
161. Blodgett, K. B. Monomolecular Films of Fatty Acids on Glass. *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 495 (1934).
162. Decher, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science (80-.).* **277**, 1232–1237 (1997).
163. Leenaerts, O.; Partoens, B.; Peeters, F. M. Graphene: A Perfect Nanoballoon. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 10–13 (2008).
164. Bunch, J. S.; Verbridge, S. S.; Alden, J. S.; Van Der Zande, A. M.; Parpia, J. M.; Craighead, H. G.; McEuen, P. L. Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets. *Nano Lett.* **8**, 2458–2462 (2008).
165. Eck, W.; Küller, A.; Grunze, M.; Völkel, B.; Götzhäuser, A. Freestanding Nanosheets from Crosslinked Biphenyl Self-Assembled Monolayers. *Adv. Mater.* **17**, 2583–2587 (2005).
166. Turchanin, A.; El-Desawy, M.; Götzhäuser, A. High Thermal Stability of Cross-Linked Aromatic Self-Assembled Monolayers: Nanopatterning via Selective Thermal Desorption. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 053102–1 (2007).
167. Turchanin, A.; Käfer, D.; El-Desawy, M.; Wöll, C.; Witte, G.; Götzhäuser, A. Molecular Mechanisms of Electron-Induced Cross-Linking in Aromatic SAMs. *Langmuir* **25**, 7342–7352 (2009).
168. Amin, I.; Steenackers, M.; Zhang, N.; Schubel, R.; Beyer, A.; Götzhäuser, A.; Jordan, R. Patterned Polymer Carpets. *Small* **7**, 683–7 (2011).
169. Zhang, X.; Neumann, C.; Angelova, P.; Beyer, A.; Götzhäuser, A. Tailoring the Mechanics of Ultrathin Carbon Nanomembranes by Molecular Design. *Langmuir* **30**, 8221–8227 (2014).
170. Grant, A. W.; Hu, Q. -H.; Kasemo, B. Transmission Electron Microscopy ‘windows’ for Nanofabricated Structures. *Nanotechnology* **15**, 1175 (2004).
171. Ai, M.; Shishatskiy, S.; Wind, J.; Zhang, X.; Nottbohm, C. T.; Mellech, N.; Winter, A.; Vieker, H.; Qiu, J.; Dietz, K. -J.; Götzhäuser, A.; Beyer, A. Carbon Nanomembranes (CNMs) Supported by Polymer: Mechanics and Gas Permeation. *Adv. Mater.* **26**, 3421–3426 (2014).
172. L’Annunziata, M. *Handbook of Radioactivity Analysis*. (2012).
173. Widmo Promieniowania Elektromagnetycznego:
<https://pl.khanacademy.org/science/biology/photosynthesis-in-plants/the-light->

- dependent-reactions-of-photosynthesis/a/light-and-photosynthetic-pigments. (data dostępu: 10.01.2023)
174. Hertz, H. Ueber sehr schnelle electrische Schwingungen. *Ann. der Phys. und Chemie* **267**, 421–448 (1887).
 175. Einstein, A. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Ann. Phys. (N. Y.)* **322**, 132–148 (1905).
 176. Steinhardt, R. G.; Serfass, E. J. X-Ray Photoelectron Spectrometer for Chemical Analysis. *Analtical Chem.* **23**, 1585–1590 (1951).
 177. Fahlman, A.; Nordling, C.; Siegbahn, K. *Esca : Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*. (1967).
 178. Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. (Perkin-Elmer Corporation, 1992).
 179. Binnig, G.; Rohrer, H. Scanning Tunneling Microscopy. *Surf. Sci.* **126**, 236–244 (1983).
 180. Binning, G.; Rohrer, H.; Gerber, Ch.; Weibel, E. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
 181. Scanning Tunneling Microscopy (STM): https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/microscopes/materials-afm/afm-modes/stm.html?campaign=166985978&source=127875044844&keyword=&device=c&medium=cpc_searchAFM&gclid=Cj0KCQjw8O-VBhCpARIsACMvVLOE2JTP3_FKswIn. (data dostępu: 15.02.2023)
 182. Hansma, P. K.; Elings, V. B.; Marti, O.; Bracker, C. E. Scanning Tunneling Microscopy and Atomic Force Microscopy: Application to Biology and Technology. *Science (80-.)*. **242**, 209–216 (1988).
 183. Van De Leemput, L. E. C.; Van Kempen, H. Scanning Tunnelling Microscopy. *Reports Prog. Phys.* **55**, 1165–1240 (1992).
 184. Hasegawa, Y.; Avouris, P. Manipulation of the Reconstruction of the Au(111) Surface with the STM. *Science (80-.)*. **258**, 1763–1765 (1992).
 185. Yu, M.; Woodruff, D. P.; Satterley, C. J.; Jones, R. G.; Dhanak, V. R. Structure of the Pentylthiolate Self-Assembled Monolayer on Ag(111). *J. Phys. Chem. C* **111**, 10040–10048 (2007).
 186. Kubby, J. A.; Wang, Y. R.; Greene, W. J. Fabry-Perot Transmission Resonances in Tunneling Microscopy *J. Phys. Rev. B* **43**, 9346–9349 (1991).
 187. 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* **9**, 1622–1624 (1993).
188. Tarlov, M. J.; Newman, J. G. Static Secondary Ion Mass Spectrometry of Self-Assembled Alkanethiol Monolayers on Gold. *Langmuir* **8**, 1398–1405 (1992).
 189. 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.* **9**, 923–928 (1999).
 190. Wróbel, M.; Ossowski, J.; Krawiec, M.; Koziół, 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.* **21**, 13411–13414 (2019).
 191. Krzykawska, A.; Wróbel, M.; Koziół, K.; Cyganik, P. N-Heterocyclic Carbenes for the Self-Assembly of Thin and Highly Insulating Monolayers with High Quality and Stability. *ACS Nano* **14**, 6043–6057 (2020).
 192. Thomson, J. J. LXXXIII. Rays of positive electricity. *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **20**, 752–767 (2009).
 193. Rading, D.; Kersting, R.; Benninghoven, A. Secondary Ion Emission from Molecular Overlayers: Thiols on Gold. *J. Vac. Sci. Technol. A* **18**, 312–319 (2000).
 194. Horn, A. B.; Russell, D. A.; Shorthouse, L. J.; Simpson, T. R. E. Ageing of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers. *J. Chem. Soc., Faraday Trans* **92**, 4759–4762 (1996).
 195. Schoenfish, M. H.; Pemberton, J. E. Air Stability of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers on Silver and Gold Surfaces. **7863**, 4502–4513 (1998).
 196. Brewer, N.J.; Foster, T. T.; Leggett, G. J.; Alexander, M. R.; McAlpine, E. Comparative Investigations of the Packing and Ambient Stability of Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols on Gold and Silver by Friction Force Microscopy. *J. Phys. Chem. B* **108**, 4723–4728 (2004).
 197. Baski, A. A.; Fuchs, H. Epitaxial Growth of Silver on Mica as Studied by AFM and STM. *Surf. Sci.* **313**, 275–288 (1994).
 198. Cisneros, J. A.; Björklund, E.; González-Gil, I.; Hu, Y.; Canales, Á.; Medrano, F. J.; Romero, A.; Ortega-Gutiérrez, S.; Fowler, C. J.; López-Rodríguez, M. L. Structure–Activity Relationship of a New Series of Reversible Dual Monoacylglycerol Lipase/Fatty Acid Amide Hydrolase Inhibitors. *J. Med. Chem.* **55**, 824–836 (2012).

199. Citrin, P. H.; Wertheim, G. K.; Baer, Y. Surface-Atom X-Ray Photoemission from Clean Metals: Cu, Ag, and Au. *Phys. Rev. B* **27**, 3160–3175 (1983).
200. Shirley, D. A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Phys. Rev. B* **5**, 4709–4714 (1972).
201. Jensen, D. S.; Kanyal, S. S.; Madaan, N.; Vail, M. A.; Dadson, A. E.; Engelhard, M. H.; Linford, M. R. Silicon (100)/SiO₂ by XPS. *Surf. Sci. Spectra* **20**, (2013).
202. 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.* **2**, 3359–3362 (2000).
203. 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* **18**, 3142–3150 (2002).
204. Zharnikov, M.; Grunze, M. Spectroscopic Characterization of Thiol-Derived Self-Assembling Monolayers. *J. Phys. Condens. Matter* **13**, 11333–11336 (2001).
205. 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* **105**, 6888–6894 (2001).
206. Ishida, T.; Choi, N.; Mizutani, W.; Tokumoto, H.; Kojima, I.; Azebara, H.; Hokari, H.; Akiba, U.; Fujihira, M. High-Resolution X-ray Photoelectron Spectra of Organosulfur Monolayers on Au(111): S(2p) Spectral Dependence on Molecular Species. *Langmuir* **15**, 6799–6806 (1999).
207. Sokolov, P.; Demidov, V.; Vedeneva, L.; Kasyanenko, N. Adsorption of 1,10-Phenanthroline-2,9-dithiol on Gold and Silicon Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **119**, 24358–24363 (2015).
208. Naumkin, A. V.; Kraut-Vass, A.; Gaarenstroom, S. W. Powell, C. J. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database: <https://srdata.nist.gov/xps/>. (data dostępu: 2.03.2023)
209. 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* **120**, 3428–3437 (2016).
210. Lamont, C. L. A.; Wilkes, J. Attenuation Length of Electrons in Self-Assembled Monolayers of n-Alkanethiols on Gold. *Langmuir* **15**, 2037–2042 (1999).

211. Cometto, F. P.; Macagno, V. A.; Patrito, 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. *J. Phys. Chem. B* **46**, 21737–21748 (2005).
212. 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* **112**, 12495–12506 (2008).
213. Tao, F.; Bernasek, S. L. Understanding Odd-Even Effects in Organic Self-Assembled Monolayers. *Chem. Rev.* **107**, 1408–1453 (2007).
214. Crist, B. V. The Elements and Native Oxides (for Ag-Au). in *In Handbooks of Monochromatic XPS Spectra* XPS International, LLC: 754 Leona Lane, Mountain V
215. Schmid, M.; Wan, X.; Asyuda, A.; Zharnikov, M. Modification of Self-Assembled Monolayers by Electron Irradiation: The Effect of Primary Energy (10-500 eV). *J. Phys. Chem. C* **123**, 28301–28309 (2019).
216. Otálvaro, 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* **116**, 7826–7837 (2012).
217. Rani, V.; Kumar, P.; Sharma, A.; Yadav, S.; Singh, B.; Ray, N.; Ghosh, S. Carrier Induced Hopping to Band Conduction in Pentacene. *Sci. Rep.* **9**, 20193 (2019).
218. Lucas, B.; El Amrani, A.; Moliton, A.; Skaiky, A.; El Hajj, A.; Aldissi, M. Charge Transport Properties in Pentacene Films: Evaluation of Carrier Mobility by Different Techniques. *Solid-State Electron.* **69**, 99–103 (2012).
219. Yan, L.; Zhao, Y.; Yu, H.; Hu, Z.; He, Y.; Li, A.; Goto, O.; Yan, C.; Chen, T.; Chen, R.; Loo, Y. -L.; Perepichka, D. F.; Meng H.; Huang, W. Influence of Heteroatoms on the Charge Mobility of Anthracene Derivatives. *J. Mater. Chem. C* **4**, 3517–3522 (2016).
220. Mei, J.; Diao, Y.; Appleton, A. L.; Fang, L.; Bao, Z. Integrated Materials Design of Organic Semiconductors for Field-Effect Transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 6724–6746 (2013).
221. Veinot, J. G. C.; Marks, T. J. Toward the Ideal Organic Light-Emitting Diode. The Versatility and Utility of Interfacial Tailoring by Cross-Linked Siloxane Interlayers. *Acc. Chem. Res.* **38**, 632–643 (2005).
222. Coughlin, J. E.; Henson, Z. B.; Welch, G. C.; Bazan, G. C. Design and Synthesis

- of Molecular Donors for Solution-Processed High-Efficiency Organic Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* **47**, 257–270 (2014).
223. Zharnikov, M. High-Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Studies of Self-Assembled Organic Monolayers. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **178–179**, 380–393 (2010).
 224. Mudiyansele, K.; Burrell, A. K.; Senanayake, S. D.; Idriss, H. XPS and NEXAFS Study of the Reactions of Acetic Acid and Acetaldehyde Over UO₂(100) Thin Film. *Surf. Sci.* **680**, 107–112 (2019).
 225. Ie, Y.; Hirose, T.; Yao, A.; Yamada, T.; Takagi, N.; Kawai, M.; Aso, Y. Synthesis of Tripodal Anchor Units Bearing Selenium Functional Groups and their Adsorption Behaviour on Gold. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 4949–4951 (2009).
 226. Kondoh, H.; Nakai, I.; Nambu, A.; Ohta, T.; Nakamura, T.; Kimura, R.; Matsumoto, M. Dissociative and non-Dissociative Adsorption of Selenophene on Au (1 1 1) Depending on the Preparation Method. *Chem. Phys. Lett.* **350**, 466–472 (2001).
 227. Dhirani, A. A.; Zehner, R. W.; Hsung, R. P.; Guyot-Sionnest, P.; Sita, L. R. Self-Assembly of Conjugated Molecular Rods: A High-Resolution STM Study. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 3319–3320 (1996).
 228. Jin, Q.; Rodriguez, J. A.; Li, C. Z.; Darici, Y.; Tao, N. J. Self-Assembly of Aromatic Thiols on Au(111). *Surf. Sci.* **425**, 101–111 (1999).
 229. Yang, Y.; Liu, G. New Insights for Self-Assembled Monolayers of Organothiols on Au(111) Revealed by Scanning Tunneling Microscopy. *J. Phys. Chem. B* **107**, 8746–8759 (2003).
 230. 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* **106**, 12267–12273 (2002).
 231. 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* **111**, 16909–16919 (2007).
 232. Williams, J. H. *Crystal Engineering How molecules build solids*. (Morgan & Claypool Publishers, 2017).
 233. Redhead, P. A. Thermal desorption of gases. *Vacuum* **12**, 203–211 (1962).

234. Rodríguez, L. M.; Gayone, J. E.; Sánchez, E. A.; Grizzi, O.; Blum, B.; Salvarezza, R. C.; Xi, L.; Lau, W. M. Gas Phase Formation of Dense Alkanethiol Layers on GaAs(110). *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 7807–7813 (2007).
235. 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.* **7**, 12654 (2016).
236. 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* **18**, 3536–3539 (2017).
237. Cometto, F. P.; Patrito, E. M.; Paredes Olivera, P.; Zampieri, G.; Ascolani, H. Electrochemical, High-Resolution Photoemission Spectroscopy and vdW-DFT Study of the Thermal Stability of Benzenethiol and Benzeneselenol Monolayers on Au(111). *Langmuir* **28**, 13624–13635 (2012).
238. Jia, J.; Bendounan, A.; Kotresh, H. M. N.; Chaouchi, K.; Sirotti, F.; Sampath, S.; Esaulov, V. A. Selenium Adsorption on Au(111) and Ag(111) Surfaces: Adsorbed Selenium and Selenide Films. *J. Phys. Chem. C* **117**, 9835–9842 (2013).

10. Dodatkowe osiągnięcia

10.1. Publikacje

- 1) Krzykawska A.; Szwed (Kruk) M.; Ossowski J.; Cyganik* P., *J. Phys. Chem. C* 2018, 122, 919-928, Odd-Even Effect in Molecular Packing of Self-Assembled Monolayers of Biphenyl-Substituted Fatty Acid on Ag(111), DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b10806.
- 2) Neumann Ch.; Szwed (Kruk) M.; Frey M.; Tang Z.; Koziel K.; P.; Cyganik* P.; Turchanin* A., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11, 31176-31181, Preparation of Carbon Nanomembranes without Chemically Active Groups, DOI: 10.1021/acsami.9b09603.

- 3) Kruk M.; Neumann Ch.; Frey M.; Koziel K.; P.; Turchanin* A.; Cyganik* P., J. Phys. Chem. C 2021, 125, 17, 9310–9318, The Odd-Even Effect in Electron Beam Irradiation of Hybrid Aromatic-Aliphatic SAMs of Fatty Acid, DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c01857
- 4) Stroganov V.; Nöthel T.; Hüger D.; Kruk M.; Neumann, C.; Koziel K.; Hübner U.; Steinert M.; Cyganik P.; Turchanin A. Tunable Gas Permeation Through Sub-Nanometer Porous Molecular Thin Carbon Nanomembranes – the Odd-Even Effect. (w przygotowaniu)
- 5) Kruk M.; et. al., Highly Ordered, Dense and Thermally Stable Anthracene Based Self-Assembled Monolayers on Silver - the Impact of the Anchoring Group (w przygotowaniu)
- 6) Kruk M., Cyganik P. The Effect of the Bonding Group on Electron-Induced Modification of Aromatic Self-Assembled Monolayers on Silver (w przygotowaniu)

10.2. Nagrody i stypendia

2022	Nagroda w konkursie Excellence Module w ramach Excellence Initiative at the Jagiellonian University („ID.UJ”)
2022/23	Stypendium Rektora Uniwersytetu Jagiellońskiego dla najlepszych doktorantów
2018/19, 2019/20, 2021/22	Stypendium Projakościowe, Uniwersytet Jagielloński
2019–2021	Stypendium Jagiellonian Interdisciplinary PhD Programme w ramach projektu ZintegrUJ

10.3. Wystąpienia konferencyjne

- 1) *Relative Stability of Thiol and Carboxylic based SAMs on Ag(111) substrate*, 15th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN18), 3-6.07.2018, Saloniki, Grecja. (prezentacja ustna)

- 2) *Electron Irradiation of Carboxylate SAMs on Ag(111) substrate - The Odd-Even effect*, Bunsentagung 2019 - 118th General Assembly of the German Bunsen Society for Physical Chemistry, 30.05 - 1.06.2019, Jena, Niemcy.
- 3) *Relative Stability of Thiol and Carboxylic based Self-Assembled Monolayers on Ag(111)*, 652nd International Conference on Nanoscience, Nanotechnology and Advanced Materials (IC2NM), 18 – 19.08.2019, Londyn, Wielka Brytania. (prezentacja ustna)
- 4) *Preparation of Chemically Inert Carbon Nanomembranes by Electron Irradiation Process*, 10th International Conference of the African Materials Research Society (AMRS2019), 10-13.12.2019, Arusha, Tanzania. (prezentacja ustna)
- 5) *The Odd-Even Effect in Electron Beam Irradiation of Hybrid Aromatic- Aliphatic Self-Assembled Monolayers of Fatty Acid*, The 22nd MRS-Serbia Annual Conference (YUCOMAT 2021) 30.08- 3.09.2021, Herceg Novi, Czarnogóra. (prezentacja ustna)
- 6) *Electron Beam Modification of Hybrid Aromatic- Aliphatic Self-Assembled Monolayers of Fatty Acid*, IEEE 12th International Conference “Nanomaterials: Applications & Properties”, 11-16.09.2022, Kraków, Polska. (prezentacja ustna)