



Mateusz Wróbel

Monowarstwy typu SAM dla elektroniki molekularnej
i organicznej: wpływ grupy wiążącej na stabilność
termiczną i przewodnictwo elektryczne

Praca doktorska napisana pod opieką prof. dra hab. Piotra Cyganika
w Zakładzie Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii na
Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego

Kraków 2023

*In physics, you don't have to go around making trouble for yourself.
Nature does it for you.*

Frank Wilczek

Przede wszystkim pragnąłbym podziękować mojemu promotorowi,
prof. dr. hab. Piotrowi Cyganikowi,
za wieloletnią opiekę naukową, niekończące się dyskusje (nie tylko naukowe) oraz
nieocenione rady, które pomogły mi rozwinąć się jako naukowiec.

Chciałbym również podziękować wszystkim członkom zespołu, byłym i obecnym,
za pomoc i wsparcie,
w szczególności Kubie za wprowadzenie mnie do świata „SAM-ów”
oraz Adze i Darii za bezcenną pomoc w kluczowych momentach i długie rozmowy
przy kawie, herbach i ciastkach, które pozwoliły mi przetrwać doktorat.

Dziękuję również wszystkim pracownikom Zakładu Fizyki Nanostruktur
i Nanotechnologii UJ za serdeczną atmosferę i życzliwość.

Szczególne podziękowania kieruję do mojej żony, Pauliny,
za bycie zawsze przy mnie, wsparcie w najtrudniejszych okresach
i bycie prawdziwym kompanem w podróży przez życie.

Ryszardowi za wsparcie emocjonalne na swój koci sposób.

Serdeczne podziękowania kieruję również do Rodziców i Siostry,
za wsparcie i zrozumienie na wszystkich szczeblach mojej edukacji.

Oświadczenie autora rozprawy doktorskiej

Ja, niżej podpisany Mateusz Wróbel (nr indeksu: 1101055), doktorant Wydziału Fizyki, Astronomii Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego oświadczam, że przedłożona przeze mnie rozprawa doktorska pt. „Monowarstwy typu SAM dla elektroniki molekularnej i organicznej: wpływ grupy wiążącej na stabilność termiczną i przewodnictwo elektryczne” jest oryginalna i przedstawia wyniki badań wykonanych przeze mnie osobiście, pod kierunkiem prof. dra hab. Piotra Cyganika. Pracę napisałem samodzielnie.

Oświadczam, że moja rozprawa doktorska została opracowana zgodnie z Ustawą z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych (Dz.U. 1994 nr 24 poz. 83 z późn. zm) oraz z Ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018 poz. 1668), która dopuszcza rozprawę doktorską przygotowaną w formie „zbioru opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych” [art. 187 ust. 3].

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, 10.05.2023

mgr Mateusz Wróbel

Forma rozprawy doktorskiej

Niniejsza rozprawa doktorska została przygotowana w formie przewodnika po powiązanych tematycznie artykułach naukowych oraz jednym manuskrypcie (*preprincie*), które są zwięźczeniem badań prowadzonych w trakcie studiów doktoranckich autora. Na pracę doktorską składają się następujące prace:

[A] **M. Wróbel**, J. Ossowski, M. Krawiec, K. Kozieł, P. Dąbczyński, P. Cyganik

*Oscillation in the stability of consecutive chemical bonds at the molecule-metal interface – the case of ionic bonding (**communication**)*

Physical Chemistry Chemical Physics 21 (2019), 13411-13414

<https://doi.org/10.1039/c9cp02061f>

[B] **M. Wróbel**, T. Żaba, E. Sauter, M. Krawiec, J. Sobczuk, A. Terfort, M. Zharnikov, P. Cyganik

Thermally Stable and Highly Conductive SAMs on Ag Substrate – The Impact of the Anchoring Group

Advanced Electronic Materials 7 (2021), 2000947

<https://doi.org/10.1002/aelm.202000947>

[C] **M. Wróbel**, D. M. Cegiełka, A. Asyuda, K. Kozieł, M. Zharnikov, P. Cyganik

N-Heterocyclic Carbenes - the Design Concept for Densely Packed and Thermally Ultra-Stable Aromatic Self-Assembled Monolayers

Preprint na platformie ChemRxiv (2023)

[10.26434/chemrxiv-2023-xctsg](https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2023-xctsg)

Przedruki prac zostały zestawione w Dodatku A.

Indywidualny wkład autora w przedstawiane publikacje i manuskrypt

W pracy [A] autor odpowiedzialny był za przygotowanie próbek, wykonanie pomiarów metodami IR, XPS i S-SIMS oraz pełną analizę wyników uzyskanych ww. metodami. Doktorant wykonał również większość grafik zawartych w publikacji oraz uczestniczył w procesie tworzenia manuskryptu. Wkład autora w powstanie tej pracy został oszacowany na 55%. Jest to zatem wkład wiodący, co znalazło odzwierciedlenie w umieszczeniu kandydata jako pierwszego autora ww. publikacji.

W pracy [B] doktorant odpowiedzialny był za przygotowanie próbek, wykonanie pomiarów metodami XPS, S-SIMS, TP-SIMS oraz WCA. Autor wykonał również większość pomiarów przewodnictwa elektrycznego oraz przeanalizował wszystkie dane zebrane ww. technikami. Dodatkowo, autor wykonał większość grafik zawartych w publikacji oraz uczestniczył w procesie tworzenia manuskryptu. Wkład autora w powstanie tej pracy został oszacowany na 40%. Jest to zatem wkład wiodący, co znalazło odzwierciedlenie w umieszczeniu kandydata jako pierwszego autora ww. publikacji.

W manuskrypcie [C] doktorant był odpowiedzialny za przygotowanie próbek, wykonanie pomiarów techniką TP-SIMS, kalkulację energii powierzchniowych z pomiarów CA oraz pełną analizę danych zebranych ww. technikami. Autor wykonał również większość grafik zawartych w publikacji oraz uczestniczył w procesie tworzenia manuskryptu. Wkład autora w powstanie tej pracy został oszacowany na 40%. Jest to zatem wkład wiodący, co znalazło odzwierciedlenie w umieszczeniu doktoranta jako pierwszego autora ww. publikacji.

Szczegółowy opis wkładu pozostałych współautorów został zawarty w oświadczeniach, które zebrane zostały w Dodatku B.

Pozostałe publikacje doktoranta

W trakcie studiów doktoranckich autor rozprawy był również współautorem poniższej pracy:

[I] A. Krzykawska, **M. Wróbel**, K. Kozieł, P. Cyganik

N-Heterocyclic Carbenes for the Self-Assembly of Thin and Highly Insulating Monolayers with High Quality and Stability

ACS Nano 14 (2020), 6043-6057

<https://doi.org/10.1021/acsnano.0c01733>

Wystąpienia konferencyjne

Uzyskane przez doktoranta wyniki badań były prezentowane na następujących konferencjach naukowych:

Rok	Miejsce	Nazwa konferencji	Tytuł i rodzaj wystąpienia
2020	Kefar Blum, Izrael	BINA Annual Internal Conference 2020	Wystąpienie ustne: <i>Molecule-substrate interface stability probed by SIMS: Relative stability of S(Se)-Au(111) and S(Se)-Ag(111) bonding in purely aromatic self – assembled monolayers.</i>
2021	Saloniki, Grecja	18 th International Conference on Nanoscience & Nanotechnologies	Wystąpienie ustne: <i>Highly conductive and thermally stable self-assembled monolayers on silver substrate – the impact of the bonding group</i>
2021	Herceg Novi, Czarnogóra	22 nd Annual Conference on Materials Science YUCOMAT	Wystąpienie ustne: <i>Oscillation in stability of consecutive chemical bonds in self – assembled monolayers with carboxylic binding group</i> Nagrodzone jako najlepsza prezentacja ustna
2022	Herceg Novi, Czarnogóra	23 rd Annual Conference on Materials Science YUCOMAT	Wystąpienie ustne: <i>N-heterocyclic carbenes - the design concept for densely packed and thermally ultra-stable aromatic self-assembled monolayers</i>
2022	Kraków, Polska	IEEE 12 th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties	Wystąpienie ustne: <i>The Impact of the anchoring group on thermal stability and electrical conductivity of self-assembled monolayers</i>
2023	San Diego, Stany Zjednoczone	8 th Nano Today Conference	Plakat: <i>Design matters – influence of the structure of N-heterocyclic carbene-based self-assembled monolayers on their packing density and thermal stability</i>

Inne osiągnięcia kandydata

- Stypendium w ramach Programu im. Mieczysława Bekkera (edycja 2022), finansowane przez Narodową Agencję Wymiany Akademickiej (BPN/BEK/2022/1/00339):
„W kierunku wysoce izolujących samoorganizujących się monowarstw organicznych do zastosowań w elektronice molekularnej”
- Stypendysta w ramach Interdyscyplinarnych Studiów Doktoranckich „Descartes” 2018-2023 (POWR.03.02.00-00-I013/17-00)
- Stypendium Rektora Uniwersytetu Jagiellońskiego dla najlepszych doktoratów, 2022/2023
- Kierownik projektów finansowanych w ramach projektu *SciMat* w Programie Strategicznym Inicjatywa Doskonałości w Uniwersytecie Jagiellońskim (ID.UJ):
 - *„Samoorganizujące się monowarstwy organiczne oparte na ditiokarbaminianach jako platforma do zastosowań w elektronice molekularnej.”* Konkurs MNS 2020-2021
 - *„Czy więcej znaczy lepiej? Samoorganizujące się monowarstwy organiczne z wielokrotnymi grupami wiążącymi.”* Konkurs MNS 2021-2022
 - *„Tripodalne samoorganizujące się monowarstwy organiczne jako wszechstronne platformy do funkcjonalizacji powierzchni metalicznych.”* Konkurs *Research Support Module* 2022-2023

Źródła finansowania

Badania, będące przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej, były współfinansowane z następujących źródeł:

- **Narodowe Centrum Nauki**

- SONATA BIS 3 (2013/10/E/ST5/00060)
„Wpływ struktury i stabilności samoorganizujących się monowarstw organicznych na proces ich przewodnictwa elektrycznego w wielko-powierzchniowym złączu molekularnym”
- OPUS 10 (2015/19/B/ST5/01636)
„Samoorganizujące się monowarstwy organiczne z karboksylową grupą czołową - w kierunku nowego standardu SAM”
- OPUS 16 (2018/31/B/ST5/00057)
„Karbeny jako nowa platforma budowy wysoce uporządkowanych monowarstw organicznych”

Streszczenie

Rozwój cywilizacji napędzany jest przez postęp technologiczny. W obecnych czasach zaczynają być osiągane limity, dobrze ugruntowanej w dziedzinie elektroniki, technologii krzemowej. Zwiększanie wydajności procesorów poprzez zmniejszanie wymiarów tranzystorów (opisywane przez tzw. „prawo Moore’a”), ograniczane jest przez problemy związane z kwantową naturą skali nanometrycznej, mianowicie pojawianie się prądów upływu, które znacząco zmniejszają wydajność układów. Potrzebne jest zatem poszukiwanie alternatywnych koncepcji rozwoju. Obiecującą dziedziną jest elektronika organiczna/molekularna, gdzie wykorzystywane są pojedyncze cząsteczki bądź ich ugrupowania, takie jak samoorganizujące się monowarstwy organiczne (ang. *self-assembled monolayers*, *SAMs*). Pomimo (jak na razie) dużo mniejszej wydajności układów organicznych, wykorzystanie ich może nieść pewne zalety, takie jak chociażby możliwość deekscytacji ze stanów wzbudzonych również na drodze emisji fotonów, a nie tylko fononów (jak dla materiałów nieorganicznych). Zwiększenie udziału pierwszej ścieżki mogłoby zniwelować problemy z przegrzewaniem się układów podczas ich pracy.

Samoorganizujące się monowarstwy organiczne, dzięki łatwości formowania, relatywnie niskim kosztom produkcji oraz teoretycznie nieograniczonej dowolności w konstrukcji cząsteczek znalazły niezwykle szerokie pole zastosowań, od biotechnologii do elektroniki molekularnej. Efektywne wykorzystanie związków organicznych do elektroniki wymaga jednak optymalizacji struktur przez nie tworzonych oraz ich właściwości, takich jak stabilność termiczna i przewodnictwo elektryczne.

W niniejszej rozprawie podjęto się zbadania, w jaki sposób grupa wiążąca wpływa na strukturę energetyczną w nanostrukturach typu SAM, która bezpośrednio przekłada się na właściwości tych monowarstw. W pierwszym etapie zbadano zjawisko oscylacji w energii wiązań chemicznych na interfejsie molekula – metal i wykazano, że ma ono charakter ogólny, a mierzony efekt pochodzi z monowarstwy SAM (cząsteczek chemisorbowanych) a nie z cząsteczek w stanie niezwiązanych. Wyniki te posłużyły w kolejnym kroku do racjonalizacji silnego wpływu wyboru grupy wiążącej na stabilność termiczną monowarstw, która związana jest z tzw. „najsłabszym ogniwem”, czyli wiązaniem o najniższej energii. Pozwoliło to również wytłumaczyć

niezależność przewodnictwa elektrycznego od sposobu wiązania z podłożem na drodze redystrybucji gęstości elektronowej w cząsteczkach. Do badań wykorzystano również stosunkowo nową grupę związków, mianowicie N-heterocykliczne karbeny. Uzyskane wyniki pozwoliły obalić powszechną hipotezę o niemożliwości konstrukcji gęsto upakowanych, „wertykalnych” warstw z wykorzystaniem małych grup bocznych.

Najważniejszym wynikiem przeprowadzonych badań jest określenie dwóch typów monowarstw SAM charakteryzujących się wysoką stabilnością termiczną i odpowiednio dopasowanym przewodnictwem elektrycznym, do zastosowań w elektronice molekularnej/organicznej, a w szczególności w organicznych tranzystorach polowych. Pierwsza z wytypowanych monowarstw SAM zbudowana z wykorzystaniem cząsteczek naftalenotiole, jest szczególnie atrakcyjna w kontekście funkcjonalizacji elektrod źródła bądź drenu ze względu na jej ponadprzeciętnie wysokie przewodnictwo, które minimalizuje opór kontaktowy na styku metal – półprzewodnik organiczny. Natomiast drugi układ, oparty na benzoimidazolu z metylowymi grupami bocznymi, może być z powodzeniem wykorzystany do pokryć elektrod bramki, gdzie jego niezwykle izolujący charakter oraz potencjalnie wysoka stała dielektryczna mogą zniwelować problemy z niechcianym tunelowaniem prądu oraz zwiększyć wydajność urządzenia.

Abstract

The development of civilization is driven by technological progress. Nowadays, however, we are starting to reach the limits of the well-established silicon technology in the field of electronics. Increasing the performance of processors by reducing the dimensions of transistors, described by the so-called "Moore's Law" begins to encounter problems related to the quantum nature of the nanometer scale, namely the emergence of leakage currents that significantly reduces the efficiency of the systems. Therefore, there is a need to search for alternative development concepts. A promising field is organic/molecular electronics, where single molecules or groups of molecules such as self-assembled monolayers (SAMs) are used. Despite (so far) much lower efficiency of organic systems, their use may bring some advantages, such as the possibility of de-excitation from excited states also by emission of photons, and not only phonons (as for inorganic materials). Increasing the contribution of the first path could eliminate problems with overheating of the systems during their operation.

Self-assembled monolayers, thanks to the ease of formation, relatively low production costs and theoretically unlimited flexibility in the design of the molecules, have found an extremely wide field of application, from biotechnology to molecular electronics. However, effective utilizing of organic compounds in electronics requires optimization of the structures they create and their parameters, such as thermal stability and electrical conductivity.

In this dissertation, it was studied how the binding group affects the energetic structure in SAM monolayers, which directly translates into the properties of the system. In the first stage, the phenomenon of oscillation in the strength of chemical bonds at the molecule – metal interface was investigated and its general nature was shown together with the conclusion that the measured effect comes from the SAM layer (chemisorbed molecules) and not from molecules in the unbound state. These results were used in the next step to rationalize the strong influence of the choice of the binding group on the thermal stability of the layers, which is associated with the so-called the "weakest link", i.e. the bond with the lowest energy. It also allowed to explain the independence of electrical conductivity from the nature of bonding with the substrate by redistribution of electron density in molecules. A relatively new group of compounds, namely N-heterocyclic carbenes, was also used in the research. The

obtained results allowed to contradict the commonly accepted hypothesis about the impossibility of constructing densely packed, "vertical" layers with the use of small side groups.

The most important result of the conducted research is the determination of two types of SAM monolayers characterized by high thermal stability and properly adjusted electrical conductivity, for applications in molecular/organic electronics, and in particular, in organic field-effect transistors. The first of the selected SAM monolayers, built with the use of naphthalenethiol molecules, is particularly attractive in the context of functionalization of the source or drain electrodes due to its above-average conductivity, which minimizes the contact resistance at the metal/organic semiconductor interface. The second system, based on benzimidazole with methyl side groups, can be successfully used to cover the gate electrodes, where its extremely insulating nature and potentially high dielectric constant can eliminate the problems with unwanted current tunneling and increase the efficiency of the device.

Spis treści

1. Wprowadzenie	1
1.1. Tranzystor i układy scalone.....	1
1.2. Ograniczenia technologiczne.....	2
1.3. Elektronika molekularna i organiczna.....	3
1.4. Samoorganizujące się monowarstwy organiczne	5
1.5. Zastosowania monowarstw SAM	7
1.5.1. Biotechnologia.....	7
1.5.2. Nanotechnologia.....	8
1.5.3. Elektronika molekularna/organiczna.....	8
1.5.4. Uniwersalność monowarstw SAM.....	11
1.6. Wyzwania dla elektroniki molekularnej i organicznej	12
1.7. Wpływ właściwości monowarstw na ich potencjalne zastosowania	12
1.7.1. Uporządkowanie monowarstwy	13
1.7.2. Przewodnictwo elektryczne	13
1.7.3. Stabilność termiczna	14
2. Cel pracy	15
3. Uzyskane wyniki.....	17
3.1. Zjawisko oscylacji energii kolejnych wiązań i jego wpływ na parametry monowarstw	17
3.2. Monowarstwy SAM do funkcjonalizacji elektrody źródła i drenu	20
3.3. Monowarstwy SAM do funkcjonalizacji elektrody bramki	28
4. Podsumowanie i dalsze perspektywy	35
5. Bibliografia	38
6. Dodatki	48
• Dodatek A – przedruki prac składających się na rozprawę doktorską	
• Dodatek B – oświadczenia współautorów	

1. Wprowadzenie

1.1. Tranzystor i układy scalone

Jednym z ważniejszych kamieni milowych w rozwoju cywilizacji ludzkiej było wynalezienie tranzystora. Koncept i zasada działania zostały opisane już w 1926 roku przez Juliusa Edgara Lilienfeld'a,¹ jednak pierwsze działające urządzenie powstało dopiero w 1947 roku.² Dokonało tego trzech naukowców z Bell Labs (USA), mianowicie John Bardeen, Walter Brattain oraz William Shockley,³ za co w 1956 roku dostali Nagrodę Nobla z fizyki.⁴ W 1958 roku Jack Kilby z Texas Instruments (USA) oraz Robert Noyce z Fairchild Semiconductor niezależnie przyczynili się do stworzenia pierwszych układów scalonych⁵ (Kilby w 1959 roku opatentował swój wynalazek,⁶ natomiast w 2000 roku dostał Nagrodę Nobla z fizyki za to odkrycie⁷). Te dwa wynalazki (tranzystor i układ scalony) przyczyniły się w znacznym stopniu do rozwoju technologicznego i umożliwiły chociażby lądowanie na Księżycu. Tak naprawdę ciężko wyobrazić sobie współczesne życie bez komputerów, telefonów komórkowych oraz wielu innych użytecznych urządzeń, które nie mogłyby bez nich powstać. Przez te wszystkie lata, które upłynęły od ich wynalezienia, tranzystory, a razem z nimi tworzone przez nie układy scalone przeszły wielką ewolucję, lub wręcz rewolucję – od pierwszych tranzystorów o wielkości rzędu centymetrów, do aktualnie wykorzystywanych, w których szerokości bramki jest na poziomie kilku nanometrów, co pozwala upakować miliardy tych urządzeń w jednym procesorze. Ten ogromny postęp w technologii produkcji opisywany jest przez tzw. „prawo Moore’a”, które opisuje zależność podwajania gęstości upakowania tranzystorów na jednostkę powierzchni co około dwa lata.⁸ W ścisłym sensie nie jest to „prawo” a raczej obserwacja, która dla przemysłu półprzewodnikowego była inspiracją do ustalania długoterminowych planów miniaturyzacji, przez co nabrała znamiona samospełniającej się przepowiedni, a zarazem zaczęła być uważana jako „prawo”. Warto również wspomnieć o „drugim prawie Moore’a”, które określa, że wraz z postępującą miniaturyzacją koszty produkcji wzrastają eksponentalnie.⁹

Przemysł elektroniczny przez wiele lat był, i w dalszym ciągu jest, zdominowany przez materiały nieorganiczne. We wczesnych latach dominował german,^{10,11} jednak ze względu na skomplikowany i kosztowny proces jego oczyszczania oraz ograniczoną stabilność temperaturową należało znaleźć zamiennik. Potencjalnym kandydatem był

krzem, który początkowo był mało wydajny, głównie przez limitowane stanami powierzchniowymi przewodnictwo elektryczne.¹² Przełom nastąpił wraz z możliwością pasywacji powierzchni krzemu przez jego tlenek (SiO_2), co pozwoliło na gigantyczny przeskok technologiczny.¹³

1.2. Ograniczenia technologiczne

Jak dotąd w przemyśle wciąż wykorzystywane są coraz to nowsze i lepsze materiały nieorganiczne oraz udoskonalana jest technologia litograficzna niezbędna do wytwarzania procesorów tak, aby dalej miniaturyzować świat tranzystorów. Miniaturyzacja ta nie może jednak być kontynuowana w nieskończoność. W obecnych czasach zaczynają być osiągane granice, których przekroczenie wydaje się być nie do pokonania. Wkraczając do „nanoświata”, pojawiają się przeszkody immanentnie związane z samą naturą jego skali, mianowicie efekty kwantowe. Zmniejszanie rozmiarów materiałów związane jest ze zmianą struktury elektronowej, mianowicie przejściem ze struktury pasmowej do dyskretnych poziomów energetycznych. W związku z tym projektując nowe materiały, należy zmierzyć się z tą odmienną naturą „nanoświata”, co można również wykorzystać do stworzenia nowego rodzaju urządzeń, np. elektromechanicznych tranzystorów opartych na fulerenach¹⁴ lub na transmisji pojedynczych elektronów tzw. „*single electron transistors*” (SET).¹⁵

W tradycyjnej elektronice miniaturyzacja w skali nanometrycznej generuje jednak kilka istotnych problemów z których głównym jest zmniejszanie grubości warstwy dielektrycznej separującej elektrodę bramki od elektrod źródła i drenu, co nie tylko zmniejsza wymiary tranzystora, ale przede wszystkim przyczynia się do wzrostu jego wydajności poprzez zwiększanie pojemności elektrycznej powstającego złącza. Poniżej pewnej grubości takiej warstwy pojawia się efekt kwantowego tunelowania prądu elektrycznego, który powoduje powstanie tzw. prądu upływu.⁹ Jeżeli natężenie tego prądu będzie porównywalne z natężeniami pozostałych prądów płynących w układzie, doprowadzi to do poważnych problemów oraz znaczącego spadku wydajności.⁹ Aby zwiększyć pojemność przy jednoczesnym zachowaniu „bezpiecznej” grubości (przy której efekt tunelowania ładunku jest znikomy), należy zwiększyć stałą dielektryczną użytego materiału. W obecnych tranzystorach pierwotnie wykorzystywana w tym celu warstwa tlenku krzemu została wyparta przez tak zwane materiały z wysoką stałą dielektryczną κ ¹⁶⁻¹⁹ (ang. *high- κ materials*), takich jak np. tlenek hafnu, HfO_2 .^{20,21} Jednak próby dalszego „upychania” większej liczby

tranzystorów na jednostkę powierzchni i zwiększania ich wydajności mogą sprawić, że zabraknie możliwych do wykorzystania materiałów (osiągnięty zostanie limit stałej dielektrycznej) i tunelowanie prądu będzie nie do pominięcia.

Drugim poważnym problemem miniaturyzacji układów scalonych jest ciepło. Praca procesora związana jest ze wzbudzaniem stanów elektronowych krzemu (lub jego pochodnych/zamienników), które mogą relaksować jedynie poprzez emisję fononów, czyli drgań sieci krystalicznej. Problemy z dyssypacją ciepła prowadzą do rozgrzewania się materiału. Uniemożliwia to zwiększanie wydajności poprzez zwiększenie częstotliwości taktowania procesora, gdyż skutkuje to wzmożoną emisją fononów, a zarazem większą produkcją ciepła. Generuje to problemy z jego odprowadzaniem oraz ze stabilnością termiczną użytych materiałów, zarówno samą integralnością pojedynczych elementów, jak i możliwej dyfuzji materiałów w głąb struktur, prowadzącej do tworzenia zwarc i awarii układów. Rozwiązaniem powyższych problemów może być zaimplementowanie powstałej w latach siedemdziesiątych XX wieku idei oparcia elektroniki na pojedynczych cząsteczkach chemicznych (bądź na ich konglomeratach) – czyli zastosowanie tzw. elektroniki molekularnej.

1.3. Elektronika molekularna i organiczna

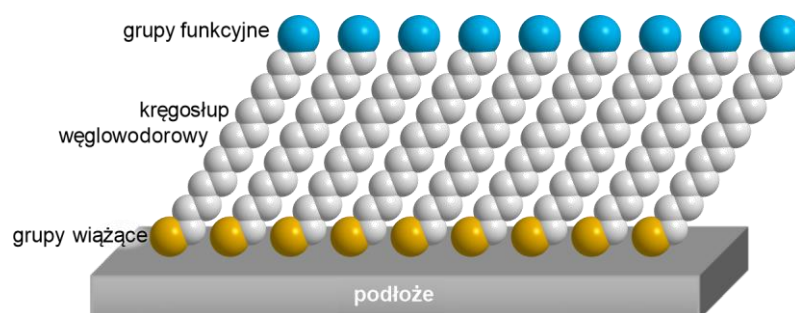
Istnieje kilka fundamentalnych zalet wykorzystania wytworów chemii organicznej do stworzenia „organicznych” układów scalonych. Pierwszą z nich jest rozmiar elementów budulcowych, który dla typowych cząsteczek organicznych jest rzędu nanometra. Przekłada się to w prosty sposób na wzrost gęstości elementów na jednostkę powierzchni, czyli dalszą miniaturyzację układów. Kolejną zaletą, niemniej ważną, jest posiadanie przez każdą cząsteczkę najwyższego obsadzonego orbitalu molekularnego (HOMO, z ang. *Highest Occupied Molecular Orbital*) i najniższego nieobsadzonego orbitalu molekularnego (LUMO, z ang. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) oraz związanej z nimi przerwy energetycznej. Można je przyrównać do struktury elektronowej tradycyjnych, nieorganicznych półprzewodników, w których mamy do czynienia odpowiednio z pasmem walencyjnym, pasmem przewodnictwa oraz pasmem wzbronionym. Orbitale HOMO i LUMO są zatem (a dokładniej ich położenie na skali energetycznej) bezpośrednio odpowiedzialne za właściwości transporotowe ładunków elektrycznych w cząsteczkach organicznych. Jako że struktura elektronowa cząsteczek wynika z ich budowy chemicznej, możemy więc

w teoretycznie nieograniczony sposób modyfikować ją i wpływać na transport ładunków poprzez modyfikacje szkieletu cząsteczek bądź też przez wprowadzenie odpowiednich podstawników – zarówno elektronodonorowych (np. grupa aminowa), jak i elektronoakceptorowych (np. grupa nitrylowa). W kontekście aplikacyjnym nieocenioną zaletą staje się również stosunkowo łatwa synteza wymaganych związków na skalę przemysłową, co efektywnie może w znaczący sposób obniżyć koszty produkcji układów scalonych. Ostatnim punktem na liście zalet jest potencjalne rozwiązanie problemów z przegrzewaniem się układów. Tradycyjne układy, jak wspomniano wcześniej, mogą dyssypować energię jedynie poprzez fonony. Natomiast molekuły organiczne mogą posiadać dodatkowy „kanał” dyssypacji – poprzez fotony.^{22,23} Jeżeli uda się zmaksymalizować udział tej ścieżki deekscytacji, to urządzenia oparte na elektronice molekularnej będą posiadały nieodłączną praktyczną zaletę w porównaniu z ich „krzemowymi” odpowiednikami.^{22,24}

Początek elektroniki molekularnej zazwyczaj przypisuje się pracy Aviram’a i Ratner’a z 1974,²⁵ w której zaproponowali teoretyczne modele dwóch cząsteczek wykazujących rektyfikację, czyli zachowanie diody jako elementu obwodu elektrycznego (przewodzenie prądu w jedną stronę i znaczący opór elektryczny przy odwrotnej polaryzacji). Cząsteczki takie mogłyby zatem potencjalnie zostać wykorzystane do konstrukcji układu scalonego, w którym elementy wykazujące rektyfikację są niezbędne. Pierwsze doniesienia dotyczące przewodnictwa związków organicznych powstały już w 1971 roku, gdy Hans Kuhn i Bernhard Mann opublikowali pracę²⁶ opisującą przewodnictwo soli kadmowych wyższych kwasów karboksylowych o różnej długości łańcucha alifatycznego. Ich wyniki wykazały eksponentalny spadek prądu wraz ze wzrastającą długością badanych cząsteczek, co wskazywało na to, że transport ładunków w takim układzie zachodzi na ścieżce tunelowania. Badania te zostały w kolejnych latach rozszerzone przez Polymeropoulos’a i Sagiv’a,^{27,28} którzy jako pierwsi rozwinęli strategię tworzenia struktur molekularnych, w których cząsteczki organiczne są związane z podłożem silnym wiązaniem (poprzez chemisorpcję), a nie tak jak poprzednio,²⁶ z wykorzystaniem sił dyspersyjnych (fizysorpcja). W 1984 roku Sagiv jako pierwszy nazwał takie struktury samoorganizującymi się monowarstwami organicznymi (z ang. *self-assembled monolayers, SAMs*).²⁹

1.4. Samoorganizujące się monowarstwy organiczne

Życie, w każdej z jego form, istnieje dzięki samoorganizacji. DNA (RNA), białka, błony komórkowe powstają w organizmach żywych z prostych elementów budulcowych, które w sposób spontaniczny zostają złożone w skomplikowane systemy, potrafiące uzyskać samoświadomość. Nie powinno dziwić zatem duże zainteresowanie świata nauki samoorganizacją i próby jej naśladowania. Niestety, są to dopiero początkowe etapy odkrywania tajemnic powstania życia – naukowcy zajmują się tym tematem zaledwie od kilkadziesiąt lat, podczas gdy natura miała na wytworzenie struktur, tak wspaniałych jak mózg, miliony lat na drodze ewolucji. Możemy jednak zaimplementować ogólne zasady samoorganizacji do własnych celów i tworzyć użyteczne układy. Jednym z takich są samoorganizujące się monowarstwy organiczne (SAM).^{30–36} Są to cienkie warstwy organiczne, o grubości równej dokładnie pojedynczej warstwie cząsteczek organicznych, czyli rzędu 1-3 nm. Cząsteczki te są trwale związane z podłożem (chemisorbowane) i na drodze spontanicznej samoorganizacji (minimalizacji energii związanej z oddziaływaniami międzycząsteczkowymi) tworzą uporządkowane, semikrystaliczne domeny. Typowo, w budowie monowarstw typu SAM, wyróżnia się trzy zasadnicze elementy budulcowe (Rysunek 1): i) grupę wiążącą (czołową), która odpowiada za tworzenie wiązania chemicznego z substratem, ii) kręgosłup węglowodorowy, który w głównej mierze odpowiada za oddziaływania międzymolekularne oraz iii) grupę funkcyjną (terminalną), która definiuje interfejs warstwa – otoczenie, a zarazem jego właściwości, takie jak np. energia powierzchniowa (zwilżalność).³⁷ Podłożem dla takich monowarstw może być wirtualnie każda powierzchnia – wystarczy znaleźć grupę czołową zdolną wytworzyć z takim podłożem wiązanie chemiczne. Historycznie pierwszym wykorzystanym podłożem było szkło³⁸ i mimo późniejszego dużego



Rysunek 1. Schemat budowy samoorganizujących się monowarstw organicznych.

zainteresowania podłożami z grupy krzemu i jego tlenków,³⁹⁻⁴² nie są one uważane za archetypowe w odniesieniu do monowarstw SAM. Za takowe uważane jest złoto,^{30,32,33,37,43} które w praktyce jest najpopularniejszym typem podłoża, razem z innymi metalami (pół)szlachetnymi, takimi jak srebro,⁴⁴⁻⁴⁶ miedź,⁴⁷⁻⁴⁹ czy platyna.⁵⁰⁻⁵² Warto również zaznaczyć, że monowarstwy te mogą być również tworzone na podłożach izolujących (jak mika^{53,54}), a nawet płynnych (na kroplach rtęci^{53,54}). Natomiast, jeżeli chodzi o najczęściej wykorzystywaną grupę wiążącą, to niezmiennie od wielu lat jest nią siarka, a związki ją zawierające nazywamy tiolami⁵⁵ (w starszej nomenklaturze klasę tych związków nazywano merkaptanami, od łacińskiego *mercurium captans* = wiążący rtęć).⁵⁵ Mimo ich niezwyklej popularności i posiadania statusu monowarstw modelowych^{32,33,36,37} (w szczególności w odniesieniu do alifatycznych tioli na powierzchni złota), mają one kilka zasadniczych wad, takich jak chociażby ich woń (najprostszym tiolem jest siarkowodór) czy łatwe utlenianie do disiarczków. Dlatego też duży nacisk w dziedzinie badań nad monowarstwami SAM kładziony jest na poszukiwanie alternatywnych grup czołowych. Obecnie obiecującymi kandydatami są np. selenole,^{44,56,57} terminalne alkyny,⁵⁸⁻⁶⁰ czy też N-heterocykliczne karbeny.⁶¹⁻⁶³

Sposób, w jaki monowarstwy SAM są przygotowywane, a w zasadzie jego prostota, to jedna z największych zalet tych układów. Cały proces wymaga jedynie zanurzenia wybranego podłoża w roztworze cząsteczek z odpowiednią grupą wiążącą (lub wystawienia podłoża na działanie par związku tworzącego monowarstwę w warunkach próżniowych) i odczekania od kilku minut do kilkunastu godzin. W tym czasie zachodzi, w sposób samoistny, chemisorpcja (praktycznie natychmiast) oraz samoorganizacja cząsteczek na powierzchni (w czasie od kilku minut do kilkunastu godzin), tworząc wysoce uporządkowane cienkie monowarstwy organiczne bez ingerencji czynników zewnętrznych. Sam proces samoorganizacji jest bardzo skomplikowany, można jednak wyszczególnić najważniejsze czynniki wpływające na niego i determinujące końcową strukturę i sposób uporządkowania monowarstwy. Są to głównie grupa wiążąca, predefiniująca orientację cząsteczek na powierzchni (kąt wiązania P-X-R, gdzie P-podłoże, X-grupa wiążąca oraz R-reszta cząsteczki) oraz oddziaływania pomiędzy poszczególnymi cząsteczkami (najczęściej oddziaływania typu Van der Waalsa), których minimalizacja prowadzi do stabilizacji struktury i wytworzenia uporządkowanych domen.

1.5. Zastosowania monowarstw SAM

Można wyróżnić trzy wiodące kierunki badań nad zastosowaniami samoorganizujących się monowarstw, a mianowicie biotechnologię^{52,64-66} (biofunkcjonalizację powierzchni), nanotechnologię^{33,67} (nanostrukturyzację powierzchni) oraz elektronikę molekularną/organiczną.⁶⁸⁻⁷⁰ Jednak poza ww. skomplikowanymi zastosowaniami, istnieje również jedno, najbardziej elementarne z nich – poprzez wysokie powinowactwo cząsteczek do podłoża są one w stanie „wyczyścić” je z adsorbatów, a następnie zabezpieczyć przed ponownym osadzaniem zanieczyszczeń, np. poprzez wprowadzenie grup hydrofobowych.^{71,72} Mogą one również zabezpieczać „wrażliwe” substraty, takie jak np. srebro czy miedź, przed oksydacją poza bezpiecznym środowiskiem (ultra)wysokiej próżni.^{47,73}

1.5.1. Biotechnologia

Każdy biomateriał, taki jak np. implant, po umieszczeniu w ciele pacjenta zaczyna oddziaływać z płynami ustrojowymi. Rodzaj i charakter tego oddziaływania w głównej mierze zależy od właściwości powierzchniowych, nie „objętościowych”, użytego materiału,⁶⁴ gdyż to właśnie tam zachodzi cała interakcja materii żywej z nieżywą. Dlatego też kontrola tego interfejsu jest kluczowa podczas projektowania nowych materiałów. Jednym z głównych powodów konieczności modulowania właściwości powierzchniowych jest zapobieganie tzw. niespecyficznej adsorpcji (ang. *non-specific adsorption*) biomolekuł, która może prowadzić do zbytniego osadzania się materiału (tzw. *biofouling*), a w konsekwencji prowadzić do uszkodzenia materiału (np. korozji).⁶⁸⁻⁷⁰ Ze względu na silne wiązanie z podłożem oraz łatwość modyfikacji eksponowanej do otoczenia powierzchni, monowarstwy typu SAM są obiecującymi kandydatami do stosowania w tego typu materiałach,⁶⁴ gdzie mogą służyć zarówno do wybiórczej (kontrolowanej) adhezji konkretnych białek/komórek,⁷⁴ jak i spełniać rolę inhibitorów.^{75,76} Zdolność wybiórczego wiązania określonych rodzajów biomolekuł nakreśla również inny obszar zastosowania monowarstw SAM, mianowicie wykorzystanie ich jako biosensory.⁷⁷⁻⁸¹

1.5.2. Nanotechnologia

Sukces monowarstw SAM w dużej mierze opiera się na możliwości wykorzystania ich do tworzenia micro- oraz nanostruktur, uporządkowanych na wielu poziomach skali rozmiarów. Z uwagi na niewielką grubość i stosunkowo dużą stabilność chemiczną monowarstwy SAM mogą być wykorzystywane jako ultra cienkie pokrycia rezystywne w litografii elektronowej lub optycznej, zapewniając w przypadku pierwszej osiągnięcie rozdzielczości na poziomie nanometrycznym.⁸² Techniki te są jednak stosunkowo drogie, dlatego znacznie bardziej przełomowe okazało się wynalezienie nowych technik litograficznych, które bazują na wykorzystaniu opisywanych nanostruktur organicznych. Przykładem jest tutaj technika tzw. druku mikrokontaktowego (ang. *micro-contact printing*) zaproponowana w latach pięćdziesiątych XX wieku przez grupę prof. Whitesides'a z Uniwersytetu Harvarda.⁸³⁻⁸⁵ W technice tej wykorzystuje się pieczętki wykonane z poli(dimetylosiloksanu) (PDMS), otrzymane poprzez przeniesienie na nie wzoru wytworzonego w tradycyjnym procesie fotolitograficznym. W celu przeniesienia wzoru taką pieczętkę zanurza się w roztworze cząsteczek zdolnych formować monowarstwy SAM, a następnie „odbija” się wzór na wybranym podłożu. W trakcie krótkiego kontaktu stempla z substratem następuje transfer cząsteczek na powierzchnię oraz ich chemisorpcja jedynie w miejscu kontaktu. Pozwala to tworzyć skomplikowane wzory o wymiarach sub-mikrometrowych w bardzo tani (szczególnie w porównaniu z fotolitografią) i powtarzalny sposób. Pewną wariacją tej techniki jest tzw. „*dip-pen*” *nanolithography*, w której cząsteczki przenoszone są z ostrza mikroskopu sił atomowych (AFM) na podłoże przez menisk rozpuszczalnika,⁸⁶⁻⁸⁸ co przypomina rysowanie wzorów długopisem. Wartą wspomnienia techniką jest również tzw. konstruktywna nanolitografia⁸⁹ (ang. *constructive nanolithography*), która opiera się na lokalnej modyfikacji grupy funkcyjnej w monowarstwach SAM za pomocą np. ostrza AFM, umożliwiając adsorpcję kolejnej warstwy jedynie na zmienionych obszarach.

1.5.3. Elektronika molekularna/organiczna

Modelowym układem elektroniki opartej na cząsteczkach organicznych (zarówno małych, tworzących monowarstwy SAM, jak i dużych, polimerach) jest organiczny tranzystor polowy (ang. *organic field-effect transistor*, OFET). Główną różnicą w stosunku do nieorganicznego analogu jest zastosowanie organicznego półprzewodnika, w formie polimerów,⁹⁰⁻⁹² kryształów acenów^{93,94} lub opisywanych

monowarstw organicznych (SAMFET),^{95,96} w którym zachodzi transport ładunków od elektrody źródła do drenu. Na pracę tego urządzenia (poza samym wyborem półprzewodnika organicznego) mają największy wpływ dwa kontakty: pomiędzy półprzewodnikiem organicznym a elektrodą bramki (a dokładniej warstwą dielektryczną na bramce) oraz elektrodami źródła/drenu.^{97,98}

1.5.3.1. Funkcjonalizacja elektrod źródła/drenu

Jednym z głównych zastosowań monowarstw SAM w elektronice organicznej jest modyfikacja elektrod źródła oraz drenu. To właśnie te połączenia metalowej elektrody z materiałem organicznym w głównej mierze wpływają na wydajność pracy tranzystora, gdyż odpowiedzialne są one za wstrzykiwanie/odbieranie ładunków elektrycznych do/z obszaru kanału.⁹⁹ Kontakt elektroda/półprzewodnik organiczny można opisać jako złącze Schottky'ego, w którym bariera energetyczna wynika z różnicy pomiędzy pracą wyjścia metalu elektrody oraz poziomem HOMO bądź LUMO półprzewodnika (w zależności od typu nośnika tj. odpowiednio dziur bądź elektronów).⁹⁹ Efektywny transport ładunku zachodzi natomiast dla złącza typu omowego,¹⁰⁰ dlatego też w celu maksymalizacji wydajności urządzenia należy zminimalizować barierę energetyczną wynikającą ze złącza Schottky'ego. Wprowadzanie do takiego złącza monowarstwy SAM, która tworzy na powierzchni metalu warstwę dipolową, pozwala (poprzez skok potencjału w wyniku powstania warstwy dipolowej) na zmniejszenie wysokości bariery i w efekcie dopasowanie poziomu energii Fermiego metalu do poziomów HOMO bądź LUMO półprzewodnika organicznego.^{101–104} Połączenie teoretycznie nieograniczonej dowolności projektowania struktury cząsteczek oraz szerokiej gamy dostępnych grup funkcyjnych pozwala na modyfikację wielkości oraz orientacji warstwy dipolowej tworzonej przez monowarstwy SAM zapewniając w ten sposób optymalne dopasowanie struktury energetycznej złącza. Ponadto te same monowarstwy SAM w tym złączu pozwalają poprawić zwilżalność elektrod przez materiał organicznego półprzewodnika, zwiększając w ten sposób zarówno efektywną powierzchnię kontaktu, jak i stopień uporządkowania struktury półprzewodnika organicznego, a przez to ruchliwość nośników.

1.5.3.2. Funkcjonalizacja elektrody bramki

Ładunki elektryczne w kanale pomiędzy źródłem a drenem są zlokalizowane w obszarze kilku nanometrów od warstwy dielektrycznej,¹⁰⁵ zatem jej właściwości mają zasadniczy wpływ na pracę całego urządzenia. Zastosowanie monowarstw SAM do funkcjonalizacji tej elektrody może poprawić stopień kontroli interfejsu, a tym samym zwiększyć nie tylko powtarzalność produkcji urządzeń, ale również poprawić ich parametry. Na powierzchni tlenku krzemu, najczęściej wykorzystywanego dielektryka, pod wpływem wilgoci zachodzą reakcje chemiczne, które powodują spadek wydajności urządzenia.¹⁰⁶ Wprowadzenie warstwy ochronnej może ograniczyć reaktywność powierzchni.¹⁰⁷ Morfologia warstwy półprzewodnika organicznego, w tym rozmiar krystalitów oraz orientacja cząsteczek, zależy w dużym stopniu od energii powierzchniowej oraz szorstkości podłoża, na której następuje depozycja. Jako że warstwy SAM mają wpływ na oba te parametry, mogą z powodzeniem służyć także do funkcjonalizacji interfejsu dielektryk/półprzewodnik.^{108,109}

1.5.3.3. Monowarstwy SAM w roli dielektryka

Tak jak wspomniano we wstępie, dalsze zwiększanie mocy obliczeniowych procesorów wymaga stosowania materiałów z wysoką stałą dielektryczną, bądź pomniejszenia grubości tej warstwy. Druga opcja jest problematyczna ze względu na zwiększający się prąd upływu. Okazuje się jednak, że zastosowanie monowarstw SAM na bardzo cienkiej, natywnej (~1 nm) warstwie tlenku krzemu (typowego dielektryka) pozwala znacząco ograniczyć ten negatywny efekt, redukując go o 4-5 rzędów wielkości (odpowiednik zastosowania tlenku krzemu o grubości będącej przynajmniej dwukrotnością grubości monowarstwy SAM).¹¹⁰ To pionierskie podejście otworzyło nową drogę w dziedzinie zastosowań monowarstw SAM jako warstw dielektrycznych.¹¹¹⁻¹¹⁵

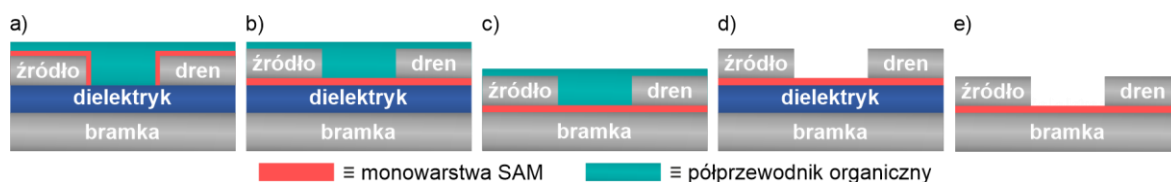
1.5.3.4. Monowarstwy SAM jako element aktywny

Jeżeli w konstrukcji cząsteczek tworzących monowarstwy SAM wykorzystamy struktury aromatyczne posiadające zdelokalizowane elektrony typu π , które na drodze międzycząsteczkowego transferu ładunków w płaszczyźnie równoległej do podłoża zdolne są do przewodzenia prądu, możliwe jest stworzenie organicznego tranzystora polowego opartego na samoorganizujących się monowarstwach (ang. *self-assembled monolayer field-effect transistor*, *SAMFET*).^{95,96} Zazwyczaj, jako grupy „półprzewodzące”, wykorzystuje się aceny,¹¹⁶ perylen,^{117,118} tiofeny,^{119,120} czy też

fulereny C_{60} .^{121,122} W stosunku do „zwykłych” tranzystorów OFET, w SAMFET homogeniczność oraz grubość warstwy półprzewodnika organicznego są w ścisły sposób kontrolowane przez proces samoorganizacji, co pozwala na wyeliminowanie lub znaczne ograniczenie granic międzydomenowych, głównych defektów półprzewodników organicznych obniżających ruchliwość nośników.

1.5.4. Uniwersalność monowarstw SAM

Monowarstwy SAM na przestrzeni kilkudziesięciu lat, od ich „ponownego” odkrycia w latach siedemdziesiątych oraz osiemdziesiątych XX wieku, przeszły ogromną (r)ewolucję. Od bycia modelowym układem funkcjonalizacji powierzchni materiałów i badania różnorodnych fenomenów, zarówno fizycznych, jak i (bio)chemicznych, jakie mogą na tej powierzchni zachodzić, do funkcjonujących urządzeń typu biosensorów oraz tranzystorów polowych opartych w całości o te ultra cienkie struktury organiczne. Ich wszechstronność została doceniona, poskromiona oraz wykorzystana przez środowisko naukowe, poruszając tryby rozwoju technologicznego. Jak przedstawiono powyżej, jednym z najbardziej obiecujących obszarów zastosowań jest elektronika molekularna. Monowarstwy SAM z wielkim sukcesem mogą być wykorzystywane w modyfikacjach urządzeń OFET,¹²³ organicznych diod świecących¹²⁴ (ang. *organic light emitting diodes*, OLED) oraz urządzeń fotowoltaicznych¹²⁵ (ang. *organic photovoltaic devices*, OPV) w celu zwiększenia ich wydajności i zmniejszenia kosztów produkcji. W zależności od budowy samych cząsteczek podlegających procesowi samoorganizacji, można je wykorzystać do modyfikacji pracy wyjścia elektrod źródła/drenu, wpływania na morfologię i stopień uporządkowania warstwy półprzewodnika organicznego, zwiększenia pojemności kontaktu bramka – półprzewodnik lub, *ad extremum*, jako półprzewodnik organiczny i warstwa dielektryczna jednocześnie. Reprezentację ww. zastosowań zilustrowano na Rysunku 2.



Rysunek 2. Przykładowe obszary zastosowań monowarstw SAM w tranzystorze OFET: a) pokrycie elektrod źródła i drenu, b) pokrycie elektrody bramki (warstwy dielektrycznej), c) jako warstwy dielektryczne, d) warstwy SAM jako element aktywny (półprzewodnik), e) tranzystor typu SAMFET.

1.6. Wyzwania dla elektroniki molekularnej i organicznej

Istnieje również, mimo szeroko opisanych powyżej zalet, kilka głównych problemów, które opóźniają komercyjne zastosowania. Pierwszym z nich jest powtarzalność wytwarzanych urządzeń.^{126,127} W porównaniu do półprzewodników nieorganicznych, wytwarzanych na masową skalę od dziesięcioleci, półprzewodniki organiczne są nadal, w większości, domeną skali laboratoryjnej. Nawet małe zmiany otoczenia, takie jak np. fluktuacja wilgotności czy temperatury, mogą mieć wpływ na końcowe parametry wytwarzanych urządzeń.¹²⁶ Materiały organiczne narażone są na degradację, powodującą spadek wydajności lub kompletny zanik funkcjonalności. Problemem może być również zakres prądów, w jakich pracują modelowe złącza, który dla warstw „izolujących” jest zazwyczaj na poziomie nanoamperów, co wpływa niekorzystnie na czułość pomiarów na czynniki zewnętrzne (np. wilgoć).¹²⁶ Sam pomiar przewodnictwa takich warstw jest skomplikowany i może skutkować różnymi wynikami w zależności od użytej techniki (górnej elektrody).^{128–130} Kolejnym zagadnieniem jest stabilność termiczna. W urządzeniach nanometrycznych dużym wyzwaniem jest zagadnienie transportu ciepła na styku cząsteczka/podłoże. Ze względu na niedopasowanie gęstości poziomów wibracyjnych części nieorganicznej oraz organicznej, przewodnictwo cieplne jest zazwyczaj na niskim poziomie, co prowadzi do problemów z przegrzewaniem się pracującego złącza elektrycznego.^{131–133} Powyższe ograniczenia muszą zatem zostać rozwiązane przed przystąpieniem do wdrażania konkretnych układów do produkcji seryjnej, co pozostawia nam, jako naukowcom, bardzo szerokie „pole do popisu” oraz ogromną ilość pracy.

1.7. Wpływ właściwości monowarstw na ich potencjalne zastosowania

Potencjał aplikacyjny monowarstw SAM, w szczególności w kontekście elektroniki molekularnej/organicznej, silnie zależy od następujących parametrów: i) uporządkowania monowarstw i koncentracji defektów; ii) przewodnictwa elektrycznego; iii) stabilności termicznej. Znacząca jest również możliwość wprowadzania grup funkcyjnych pozwalających na kontrolę pracy wyjścia elektrody, jednakże dzięki szerokiej gamie metod chemii organicznej w większości wypadków grupy takie z powodzeniem można inkorporować w strukturę szkieletu monowarstw

SAM. Podstawowym krokiem w poszukiwaniu odpowiednich monowarstw SAM powinna być zatem optymalizacja pierwszych trzech z przytoczonych właściwości.

1.7.1. Uporządkowanie monowarstwy

Stopień uporządkowania wykazuje charakter elementarny, gdyż cząsteczki, które nie tworzyłyby uporządkowanych i wertykalnie zorientowanych monowarstw, należałoby od razu zdyskredytować. Leżące monowarstwy o bardzo rzadkiej strukturze cechują się niską gęstością grup funkcyjnych na powierzchni, które w takim przypadku często nie spełniają swojej roli, gdyż są zorientowane w płaszczyźnie podłoża i nie mogą wpływać np. na dostosowanie jego pracy wyjścia – odpowiedzialne za ten efekt momenty dipolowe będą miały zerową lub minimalną składową normalną do powierzchni. Gęsto upakowane monowarstwy o wysokim stopniu porządku są pożądane, gdyż minimalizują one możliwość „zwierania” złącza elektrycznego na granicach domen/defektach monowarstw poprzez tworzenie bezpośredniego kontaktu elektrody próbkującej z podłożem. Jak wspomniano wcześniej, w tranzystorach SAMFET większe domeny oraz minimalizacja koncentracji defektów powoduje zwiększenie prądu płynącego w płaszczyźnie horyzontalnej, a tym samym wzrost wydajności układu.

1.7.2. Przewodnictwo elektryczne

Przewodnictwo elektryczne jest podstawowym parametrem w kontekście elektroniki, jednak ważne jest jego odpowiednie dostosowanie. Z natury samego mechanizmu przewodzenia takich monowarstw, a mianowicie tunelowania elektronów wzdłuż cząsteczek, monowarstwy SAM są postrzegane bardziej jako izolatory niż przewodniki. Stopień tej „izolacji” może być jednak różny, dzieląc monowarstwy na słabo oraz silnie izolujące, które w sposób skrótowy będą określane w niniejszej pracy odpowiednio jako przewodzące i izolujące. Oczywiście granica między nimi jest umowna i płynna, jednak pozwala w prosty sposób predefiniować obszar zastosowań w modelowym urządzeniu, jakim jest OFET. Pokrywając elektrody źródła/drenu, zależy nam na jak najlepszym kontakcie elektrycznym z półprzewodnikiem organicznym, zatem stosownym jest wybór monowarstw o zmaksymalizowanym przewodnictwie elektrycznym. Natomiast rozważając elektrodę bramki należałoby się kierować dokładnie w przeciwnym kierunku, wybierając monowarstwy jak najbardziej izolujące, mogące powstrzymać niepożądane prądy upływu.

1.7.3. Stabilność termiczna

Poszukiwania najbardziej stabilnych termicznie monowarstw mają fundamentalny charakter, ze względu na kilka czynników. Pierwszy z nich został już wcześniej wspomniany, a jest nim problematyczne odprowadzanie ciepła. Dopóki nie uda się zsyntezować związków chemicznych zdolnych, w sposób efektywny i dominujący, do dyssypacji energii na drodze emisji fotonów (zamiast wzbudzania fononów), musimy szukać kandydatów odpornych na wysokie temperatury związane z pracą układu. Niedopasowanie struktury wibracyjnej kontaktu metal/cząsteczka również prowadzi do problemów z przegrzewaniem się urządzeń. Dodatkowo, wiele z etapów produkcji, takich jak chociażby nanoszenie półprzewodnika organicznego lub elektrod, wymaga zastosowania podniesionych temperatur. Dlatego też, chcąc korzystać z elektroniki opartej o monowarstwy SAM, musimy poszukiwać jak najbardziej wytrzymałych termicznie układów, po to, aby zapewnić ich bezproblemowe, zgodne z przeznaczeniem działanie oraz mieć pewność, że przetrwają intensywne użytkowanie więcej niż raz.

2. Cel pracy

Celem niniejszej rozprawy było wytypowanie monowarstw SAM o znacznym stopniu uporządkowania, wysokiej stabilności termicznej i przewodnictwie elektrycznym dopasowanym do zastosowań w elektronice molekularnej bądź organicznej.

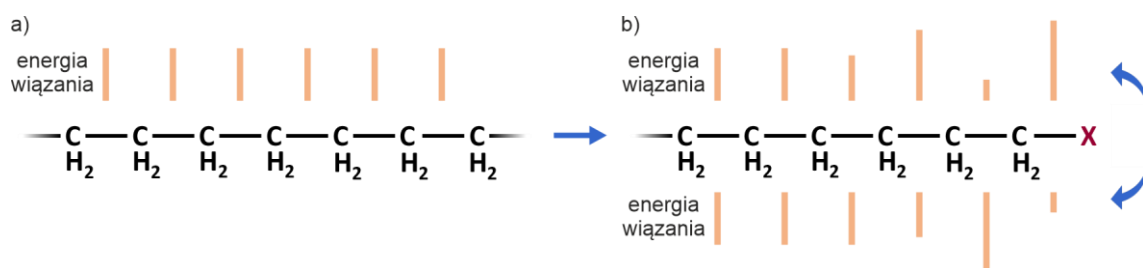
Proces poszukiwania odpowiednich kandydatów, w pierwszym etapie, polegał na zbadaniu wpływu grupy wiążącej oraz budowy używanych cząsteczek na energetykę wiązań chemicznych w monowarstwie. Poznanie stabilności kolejnych wiązań chemicznych w cząsteczce ma fundamentalne znaczenie dla stabilności termicznej monowarstwy, gdyż ta zależy od „najsłabszego ogniwa”, tj. wiązania chemicznego wewnątrz cząsteczki o najniższej energii.

Następnym etapem było zbadanie wpływu grupy wiążącej na dwa z trzech kluczowych parametrów definiujących przydatność monowarstw SAM, a mianowicie ich stabilność termiczną i przewodnictwo elektryczne. Badane układy były modelowymi związkami opartymi zarówno na „konwencjonalnych” grupach wiążących, takich jak siarka, selen czy grupa karboksylowa, jak i na mniej poznanych, acz godnych uwagi, opartych na wiązaniu z podłożem poprzez atom węgla, mianowicie N-heterocyklicznych karbenach.

3. Uzyskane wyniki

3.1. Zjawisko oscylacji energii kolejnych wiązań i jego wpływ na parametry monowarstw

Rozważmy przypadek nieskończonego łańcucha alifatycznego, w którym każde wiązanie C–C ma określoną, jednakową energię wzdłuż całego łańcucha. Wprowadzenie zaburzenia do struktury łańcucha, nawet najprostszego, takiego jak na przykład jego przerwanie, prowadzi do zmiany energetyki wiązań chemicznych w jego pobliżu. Następuje złamanie symetrii translacyjnej, co prowadzi, w zależności od natury zaburzenia, do zwiększenia bądź zmniejszenia gęstości elektronowej (orbitali walencyjnych) pomiędzy zaburzeniem, a pierwszym, najbliższym atomem (węgla). Przekłada się to, odpowiednio, na zwiększenie energii (siły) wiązania lub jego zmniejszenie. Ze względu na stałą wartość gęstości elektronowej danego pierwiastka, w obszarze pomiędzy tym pierwszym atomem a kolejnym w łańcuchu, gęstość elektronowa musi zostać odpowiednio zmniejszona bądź zwiększona. Prowadzi to do powstania efektu oscylacji energii wiązań w łańcuchu, który dodatkowo jest tłumiony wraz z oddalaniem się od źródła zaburzenia. Sytuację taką zilustrowano na Rysunku 3. Efekt ten, choć fizycznie bardzo intuicyjny oraz mający fundamentalne znaczenie z punktu widzenia stabilności wiązań na interfejsie molekula – metal, został zidentyfikowany (według najlepszej wiedzy autora) dopiero w roku 2015.¹³⁴

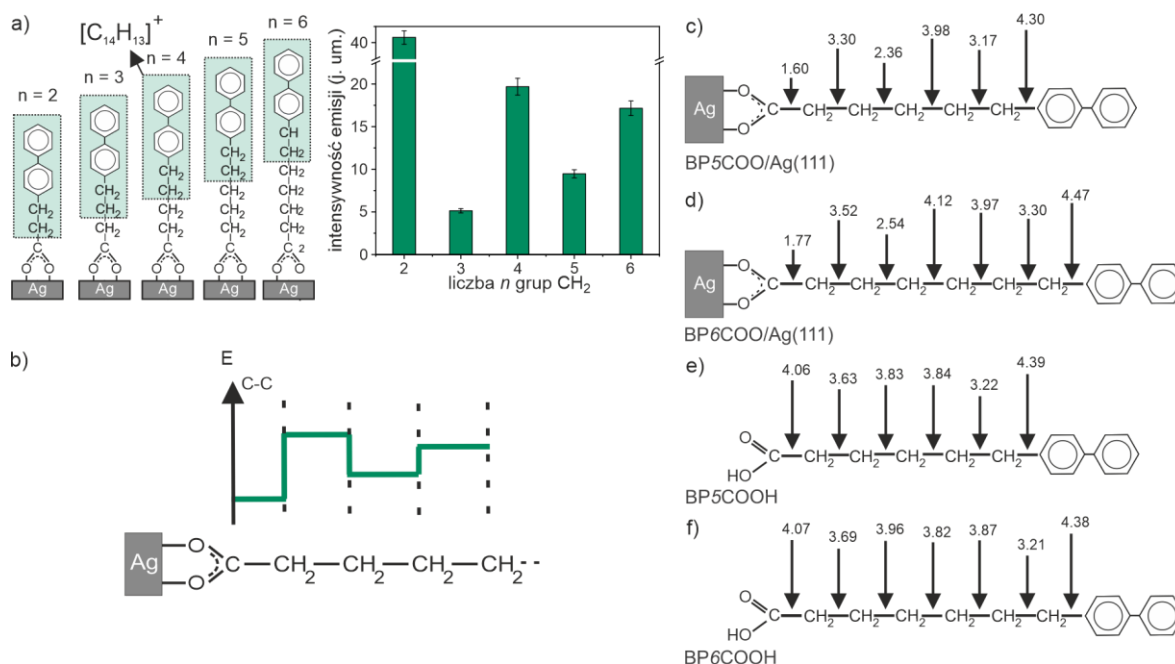


Rysunek 3. Graficzna reprezentacja oscylacji w energii wiązań w układzie wyjściowym (a) oraz po wprowadzeniu zaburzenia, oznaczonego symbolem X (b).

W pionierskich badaniach nad tym zagadnieniem wykorzystano technikę spektrometrii masowej jonów wtórnych (ang. *secondary ion mass spectrometry*, SIMS), analizując w modzie statycznym (ang. *static-SIMS*, S-SIMS) serię homologicznych związków aromatyczno-alifatycznych, o wzorze półstrukturalnym CH₃–(C₆H₄)₂–(CH₂)_n–S(Se), w skrócie oznaczanych jako BPnS(Se), *n* = 2-6 i osadzonych na powierzchni złota¹³⁴ bądź srebra.¹³⁵ Eksperymenty te, w połączeniu z symulacjami

procesu rozpylania za pomocą dynamiki molekularnej (MD) oraz obliczeniami z wykorzystaniem teorii funkcjonalów gęstości (ang. *density functional theory*, DFT), wykazały, po raz pierwszy, istnienie oscylacji w energiach wiązań dla tego typu układów. Jednakże w badaniach tych wykorzystane zostały jedynie cząsteczki wiążące się do podłoża za pomocą wiązania kowalencyjnego. Dlatego też, biorąc pod uwagę wagę tego efektu dla potencjalnych zastosowań, w publikacji [A] postanowiono zbadać jego uniwersalność, zmieniając typ wiązania z podłożem z kowalencyjnego na jonowy, wymieniając grupę S/Se na grupę karboksylową (COO⁻).^{73,136,137} Monowarstwy SAM zostały utworzone na powierzchni srebra z wykorzystaniem analogicznych do poprzednich eksperymentów serii związków aromatyczno-alifatycznych, o wzorze półstrukturalnym (C₆H₄)₂-(CH₂)_n-COO⁻, skrótowo oznaczanych jako BP_nCOO/Ag (*n* = 2-6).^[A] Cała seria została najpierw przebadana z wykorzystaniem refleksyjno-absorpcyjnej spektroskopii w podczerwieni (ang. *infrared reflection-absorption spectroscopy*, IRRAS) oraz rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) w celu potwierdzenia tworzenia się dobrze określonych, związanych z podłożem monowarstw, co umożliwia ich stosowalność do dalszej analizy. Szczegółowa analiza mikroskopowa (dla serii związków o parametrze *n* od 1 do 4) została przeprowadzona wcześniej.¹³⁸ W celu zminimalizowania wpływu prawdopodobieństwa jonizacji od masy analizowanego fragmentu na mierzone intensywności sygnału, skupiono się jedynie na analizie identycznych dla całej serii monowarstw fragmentów, takich jak np. jon C₁₄H₁₃⁺ (grupa bifenylowa plus dwie grupy metylenowe). Analiza ta została przedstawiona na Rysunku 4a. W ten sposób, przechodząc przez całą serię monowarstw o rosnącym parametrze *n*, utworzenie danego fragmentu (np. wspomnianego C₁₄H₁₃⁺) obserwowanego w widmie masowym związane jest z przerywaniem kolejnych wiązań chemicznych w cząsteczkach. Pozwala to na określenie względnych energii tych wiązań, gdyż intensywność emisji danego jonu jest skorelowana z energią danego wiązania. Im wiązanie silniejsze (wyższa energia wiązania), tym prawdopodobieństwo jego przerwania jest niższe, co przekłada się na niższe prawdopodobieństwo utworzenia fragmentu wynikającego z jego zerwania, a zarazem na niższą intensywność mierzonego sygnału. Widoczne zatem na Rysunku 4a oscylacje w intensywnościach fragmentów molekularnych można przełożyć bezpośrednio na oscylacje w energii (sile) wiązań chemicznych (Rysunek 4b) w badanych układach monowarstw SAM. Aby wyeliminować przypadkowe skorelowanie oscylacji intensywności sygnału jednego fragmentu z oscylacjami

w energii wiązań, analizę powtórzono dla kilku różnych sygnałów. Jako że faza obserwowanych oscylacji była za każdym razem identyczna, uwierzytelnia to przedstawione wnioski. Dodatkowo, przeprowadzone zostały obliczenia oparte na teorii funkcjonałów gęstości (ang. *density functional theory*, DFT) dla modelu cząsteczek związanych z powierzchnią (Rysunek 4c-d) oraz występujących w formie wolnej (Rysunek 4e-f).



Rysunek 4. Analiza oscylacji w siłę wiązań z wykorzystaniem technik S-SIMS (a-b) oraz obliczeń DFT (c-f): a) intensywność sygnału C₁₄H₁₃⁺ dla zmiennej liczby grup metylenowych w łańcuchu, zielonymi prostokątami zaznaczono emitowany fragment i przerywane wiązania, które prowadzą do jego emisji, c)-d) wyliczone energie wiązań dla układów chemisorbowanych, e)-f) energie wiązań dla cząsteczek niezwiązanych z podłożem.

Dla układu symulującego monowarstwę SAM faza obliczonych energii wiązań jest zgodna z tą wyznaczoną eksperymentalnie, potwierdzając obecność efektu. Warto również zauważyć, że w wynikach obliczeń w jasny sposób widać wpływ obu „końców” cząsteczek na powstawanie zjawiska oscylacji. Dla związku BP6COO/Ag ugrupowanie bifenyłowe wprowadza własne zaburzenie, które jest w przeciwfazie do tego wynikającego z grupy czołowej i wiązania z podłożem. Natomiast dla układu „krótszego”, BP5COO/Ag, oba zaburzenia spotykają się w zgodnej fazie.

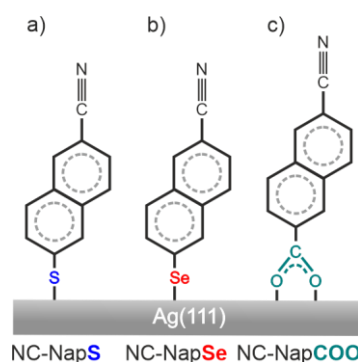
Gdy przyjrzymy się obliczeniom dla „wolnych” cząsteczek, w szczególności dla fazy oscylacji dla początkowych trzech wiązań (licząc od grupy karboksylowej), uwidacznia nam się obraz zupełnie przeciwny do tego obserwowanego dla cząsteczek chemisorbowanych, a mianowicie faza zostaje odwrócona. Zgodność faz

oscylacji dla eksperymentu oraz obliczeń jedynie dla modelu cząsteczek „związanych” jest fundamentalną obserwacją z punktu widzenia analizy techniką S-SIMS. Potwierdza to, że mierzone sygnały są związane z przerywaniem wiązań w strukturze monowarstw SAM, na powierzchni, a nie z ich zrywaniem w „wolnych” cząsteczkach desorbowanych z powierzchni jako efekt „uboczny” uderzenia wiązką jonów pierwotnych. W pracy [A] zaprezentowano zatem, po raz pierwszy, bezpośredni dowód, że technika S-SIMS jest w stanie próbować energetykę wiązań w monowarstwach typu SAM. Przedstawiony mechanizm powstawania oscylacji w energii (sile) wiązań chemicznych poprzez łamanie symetrii translacyjnej, przytoczony w pracy [A] (oraz wcześniejszych^{134,135}), został bezpośrednio wykorzystany do wytłumaczenia podobnego przewodnictwa elektrycznego^{139,[B]} oraz różnej stabilności termicznej^{140,[B]} dla monowarstw SAM o różnych grupach czołowych, co zostanie przedstawione w kolejnych rozdziałach. Zademonstrowano również, że zjawisko oscylacji energii wiązań chemicznych w monowarstwach SAM ma charakter ogólny, niezależny od rodzaju wiązania chemicznego z podłożem.

3.2. Monowarstwy SAM do funkcjonalizacji elektrody źródła i drenu

Poszukiwania odpowiednich kandydatów do tworzenia monowarstw SAM użytecznych w elektronice organicznej/molekularnej rozpoczęto od cząsteczek opartych na najbardziej modelowej i najlepiej poznanej grupie czołowej – siarce. Wybrano układ czysto aromatyczny na bazie naftalenu, z nitrylową ($-C\equiv N$) grupą funkcyjną (Rysunek 5a), której rola zostanie wyjaśniona później. Tirole, jak wspomniano już wcześniej, nie są jednak wolne od wad, dlatego do

badań wybrano również analogiczny związek oparty na atomie wiążącym z tej samej grupy układu okresowego co siarka (o identycznej konfiguracji elektronów walencyjnych) – selenie (Rysunek 5b). Jakość monowarstw selenolowych w większości analizowanych przypadków była podobna lub nawet lepsza (większe domeny, mniejsza koncentracja defektów) w porównaniu do analogów tiolowych.^{56,57} Oba typy monowarstw, zarówno tiolowe jak i selenolowe, osadzone na powierzchni złota,



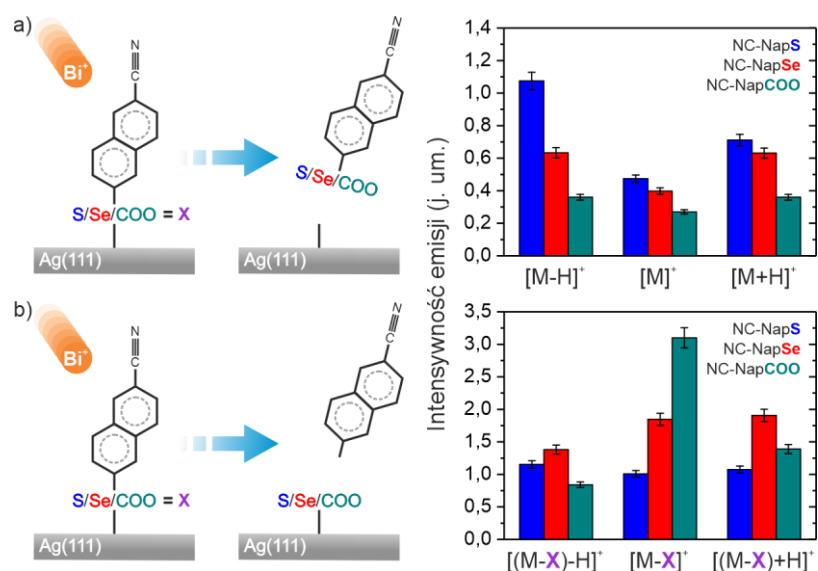
Rysunek 5. Struktura badanych warstw tiolowych (a), selenolowych (b) oraz karboksylowych (c), wraz z ich skrótowymi nazwami.

zostały scharakteryzowane we wcześniejszych pracach.^{139,140} W obecnych badaniach skupiono się na wykorzystaniu innego, obiecującego podłoża metalicznego, jakim jest srebro. Srebro jest atrakcyjne głównie ze względu na jego najwyższe pośród metali przewodnictwo elektryczne, relatywnie niski koszt oraz lepszą dostępność w porównaniu ze złotem. Dodatkowo, ograniczona liczba eksperymentów wykorzystujących podłoże ze srebra, głównie w kwestii stabilności termicznej monowarstw SAM, wymusza głębsze zbadanie tego zagadnienia i poznanie jego fundamentalnych właściwości. Zmiana podłoża umożliwiła rozszerzenie badań również o cząsteczki o jonowym charakterze wiązania, mianowicie karboksyle (Rysunek 5c). Wybór trzech analogicznych cząsteczek, zawierających różne grupy wiążące (atom/grupa chemiczna, wiązanie kowalencyjne/jonowe), pozwolił na szczegółową analizę ich wpływu na właściwości monowarstw, a w szczególności na ich strukturę, stabilność termiczną oraz przewodnictwo elektryczne. Opracowanie wyników badań nad tymi układami zostało zamieszczone w publikacji [B].

W pierwszym kroku zbadano, czy wybrane cząsteczki tworzą monowarstwy o podobnym stopniu uporządkowania. Jest to niezwykle ważne, gdyż porównywanie struktur o różnym ułożeniu na powierzchni, np. w przypadku, gdy jeden układ tworzy gęste, wertykalnie zorientowane monowarstwy „stojące”, natomiast drugi rzadkie, nieuporządkowane, „leżące”, prowadziłyby do mylnych wniosków. Jedynie w sytuacji, gdy wszystkie porównywane ze sobą układy tworzą dobrze zdefiniowane, „stojące” monowarstwy o podobnej gęstości, oddziaływania międzymolekularne będą utrzymane na podobnym poziomie. Zminimalizuje to ich wpływ na przeprowadzane analizy i pozwoli skorelować ewentualne różnice w wynikach bezpośrednio z wyborem grupy wiążącej. Wykonano zatem komplementarne badania z wykorzystaniem pomiarów kąta zwilżania, spektroskopii XPS oraz niezwykle czułej na orientację cząsteczek spektroskopii struktury subtelnej w pobliżu krawędzi absorpcji promieniowania rentgenowskiego (ang. *near-edge X-ray absorption fine structure*, NEXAFS).¹⁴¹ Pomiar XPS wykazały „czystość” tworzonych układów, tj. rzeczywiste wiązanie z podłożem, brak „wolnych” lub utlenionych cząsteczek na powierzchni, a w przypadku kwasu karboksylowego dodatkowo potwierdziły wiązanie poprzez oba atomy tlenu grupy wiążącej. Widma NEXAFS dla krawędzi K węgla oraz azotu, zebrane dla różnych kątów padania wiązki promieniowania pozwalają otrzymać informację na temat kąta nachylenia cząsteczek względem

powierzchni. W standardowej analizie, aby wyznaczyć ww. kąt nachylenia, należy przyjąć pewną wartość kąta skręcenia cząsteczki względem jej osi głównej, co jest możliwe przyjmując wartość tego kąta na podstawie jego wartości w strukturze krystalicznej wykorzystywanych molekuł (na podstawie pomiarów dyfrakcyjnych) lub posługując się obliczeniami DFT wykonanymi dla danej monowarstwy. Na podstawie wcześniejszych badań prowadzonych dla monowarstw BPnS/Au, takie założenia mogą prowadzić do błędnych oszacowań kąta nachylenia molekuł.¹⁴² Jednakże zastosowanie grupy nitrylowej pozwala obejść te założenia, gdyż jej struktura elektronowa zawiera dwa ortogonalnie zorientowane orbitale i na podstawie ich analizy możliwe jest jednoczesne, eksperymentalne, wyznaczenie kąta skręcenia oraz nachylenia cząsteczek w monowarstwie. Przeprowadzone dla wybranej serii monowarstw eksperymenty NEXAFS potwierdziły wysoki stopień ich uporządkowania oraz niski kąt nachylenia (około 20-30 stopni względem normalnej do powierzchni), sugerując wyższą jakość monowarstw tych samych związków na powierzchni srebra w porównaniu do złota (gdzie kąt nachylenia wynosi około 43 stopni¹³⁹). Uzyskane dane wskazują zatem na wysokie podobieństwo porównywanych struktur NC-Nap-S/Ag, NC-Nap-Se/Ag oraz NC-Nap-COO/Ag, co eliminuje wpływ oddziaływań międzymolekularnych pozwalając, dla wybranej serii związków, na wiarygodne porównanie wpływu grupy wiążącej na właściwości monowarstw.

Pierwszym zbadanym parametrem była energia wiązań w okolicy grupy wiążącej, mianowicie Ag – S(Se) – C_{naftalen}. Wykorzystano do tego technikę S-SIMS, która, jak pokazano wcześniej,^{134,135,139,[A]} może z powodzeniem służyć do tego celu, wykorzystując intensywność emisji fragmentów molekularnych, powstanie których związane jest z przzerwaniem próbkowanego wiązania. Intensywność ta zależy od dwóch czynników, mianowicie od energii wiązania (prawdopodobieństwa jego zerwania) oraz prawdopodobieństwa jonizacji, które dla monowarstw tiolowych i selenolowych powinno być bardzo zbliżone (ta sama konfiguracja elektronów walencyjnych siarki i selenu). Jak przedstawiono na Rysunku 6a, emisja sygnałów kompletnych cząsteczek (oznaczanych jako M) jest wyższa dla tioli, natomiast emisja fragmentów niezawierających grup czołowych (oznaczanych jako M-X, gdzie X to S, Se lub COO⁻, Rysunek 6b) zachodzi z większą wydajnością dla monowarstw selenolowych. Dzięki korelacji niższa energia wiązania = wyższa intensywność emisji, można



Rysunek 6. Analiza stabilności wiązań dla warstw na srebrze: a) intensywności emisji kompletnych cząsteczek, b) intensywności emisji fragmentów bez grupy czołowej.

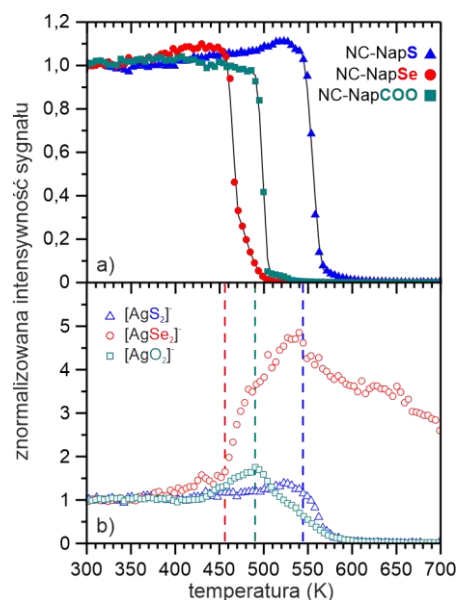
stwierdzić, że monowarstwy selenolowe są silniej związane z powierzchnią srebra niż ich tiolowe analogii, natomiast kolejne wiązanie w monowarstwie, między atomem siarki/selenu a resztą cząsteczki jest silniejsze dla monowarstw tiolowych. Jest to aspekt omawianych w pracy [A] oscylacji w energii kolejnych wiązań. Patrząc na emisję analogicznych fragmentów dla monowarstwy karboksylowej, można by przypuszczać, iż jest ona najsilniej związana z substratem z całej analizowanej trójki monowarstw. W jej przypadku sytuacja nie jest jednak taka oczywista, gdyż fragmenty bez grupy czołowej mają stochastyczną korelację względem pozostałych monowarstw. Efekt ten można przypisać różnym prawdopodobieństwom jonizacji dla monowarstw karboksylowych w odróżnieniu od pozostałej dwójki, co jest logicznym skutkiem zmiany typu wiązania z kowalencyjnego na jonowy. Zatem, w tym konkretnym przypadku, nie możemy na podstawie emisji danych jonów określić energetyki wiązań dla kwasów karboksylowych.

Stabilność termiczna została określona z wykorzystaniem techniki temperaturowo-programowanej spektrometrii masowej jonów wtórnych (ang. *temperature-programmed secondary ion mass spectrometry*, TP-SIMS),^{143,144} w której pomiar widma masowego jest prowadzony w trakcie ogrzewania próbki ze stałą szybkością. Zmierzone profile temperaturowe zaprezentowano na Rysunku 7a. Pierwszą informacją, jaką uzyskujemy z analizy przedstawionych wyników, jest względna stabilność termiczna badanych układów, która układu się w szereg, od najmniej stabilnego selenolu, przez karboksyl, do tiolu wykazującego najwyższą

stabilność. Jednak, aby porównać te dane z literaturą, należy wpierw wyznaczyć parametr niezależny od szybkości grzania, jakim jest energia desorpcji (E_D), którą wyznacza się na podstawie równania Redhead'a.¹⁴⁵ Dla monowarstwy tiolowej energia ta wynosi 1,69 eV, co w porównaniu z innymi monowarstwami SAM osadzonymi na metalach szlachetnych, np. alkanotiolami na srebrze ($E_D = 1,42$ eV),¹⁴⁶ jest zaskakująco wysoką wartością i przewyższa większość raportowanych dotychczas monowarstw SAM osadzonych na metalach.^{147,148} Dodatkową informację można uzyskać na podstawie analizy emisji fragmentów typu AgX_2 , gdzie X, tak jak poprzednio, oznacza

grupę czołową (Rysunek 7b). Dla monowarstwy tiolowej oraz karboksylowej początek spadku tego sygnału jest skorelowany z początkiem spadku intensywności emisji kompletnej cząsteczki, co sugeruje, że desorpcja następuje poprzez przerwanie wiązań cząsteczka – podłoże i to właśnie one są „najsłabszymi ogniwami” ww. monowarstw. Natomiast dla monowarstwy selenolowej wraz z początkiem spadku fragmentu $[M]^-$, jon $AgSe_2^-$ zaczyna gwałtownie rosnąć. Jest to związane najprawdopodobniej z pozostawianiem selenu na powierzchni po przerywaniu wiązania $Se - C_{naftalen}$, które jest odpowiedzialne za stabilność termiczną tego układu. Wnioski te są w pełni zgodne z analizą stabilności wiązań techniką S-SIMS zaprezentowaną wcześniej.

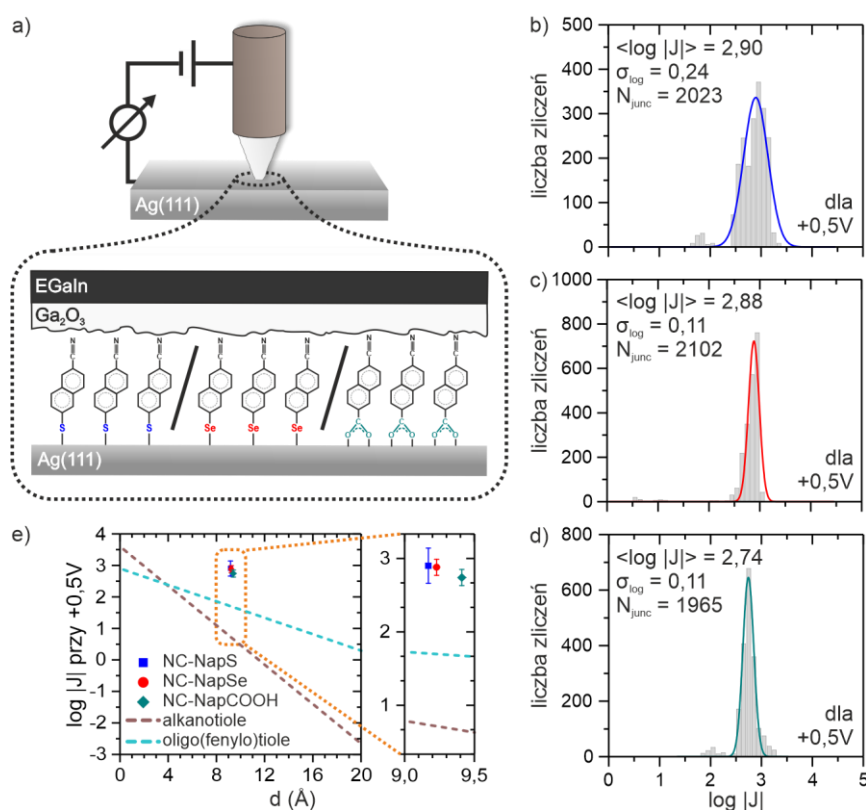
Obliczenia DFT stabilności wiązań zostały przeprowadzone jedynie dla monowarstwy tiolowej oraz selenolowej. Założono dwa modele adsorpcji cząsteczek: wiązanie bezpośrednio do „płaskiej” powierzchni oraz wiązanie poprzez adatom (model ten został eksperymentalnie potwierdzony wcześniej dla powierzchni złota).¹⁴⁹ Zaskakującym okazał się fakt, iż te dwa modele dały zupełnie rozbieżne wyniki, z modelem „płaskim” nieumożliwiającym reprodukcję danych eksperymentalnych prezentowanych w [B]. Natomiast dla modelu z adatomem wyniki teorii i badań były jednoznacznie zgodne, potwierdzając zaprezentowane wyżej



Rysunek 7. Analiza stabilności termicznej techniką TP-SIMS dla warstw opartych na naftalenach: a) emisja fragmentów kompletnej cząsteczki w funkcji temperatury, b) proces desorpcji grup wiążących w funkcji temperatury.

wnioski oraz podkreślając rolę adatomu w tego rodzaju obliczeniach. W ten sposób uzyskane wyniki są, według najlepszej wiedzy autora, pierwszymi, w których model struktury monowarstw SAM na bazie tioli i selenoli na powierzchni Ag(111) z wykorzystaniem addatomów jest potwierdzony eksperymentalnie.

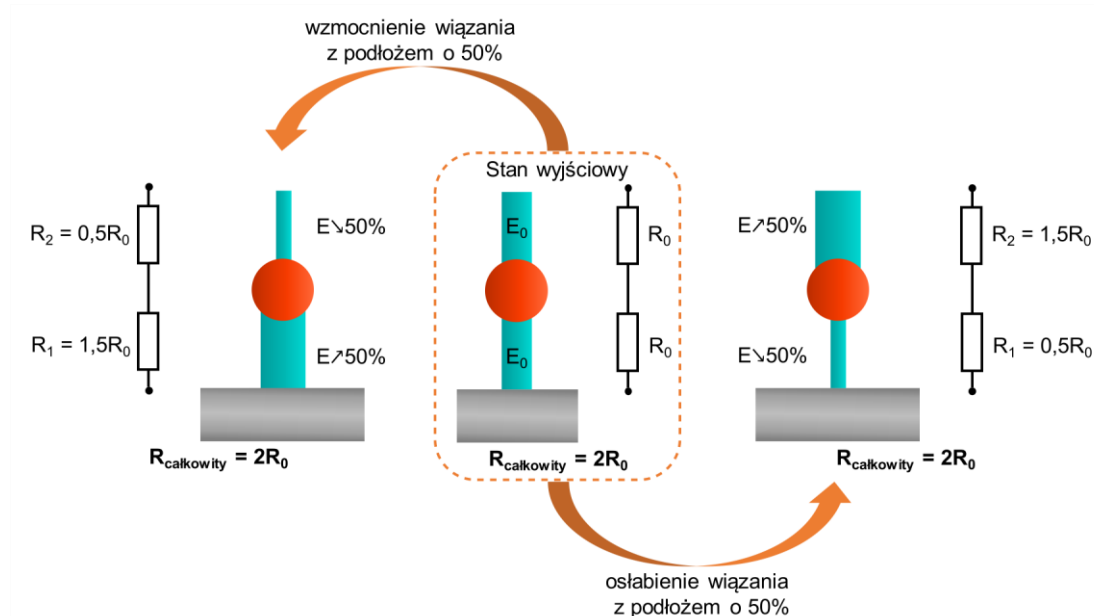
Pomiary przewodnictwa elektrycznego dla cienkich monowarstw organicznych stanowią dość duże wyzwanie. Kluczowym jest dobranie „górnej” elektrody tak, aby powstałe złącze było stabilne i dawało dobrze określony kontakt elektryczny. Metody oparte na termicznym parowaniu elektrody (głównie złotej)¹⁵⁰ na monowarstwę organiczną prowadziły często do zwarć,¹⁵⁰ słaba stabilność termiczna monowarstw SAM ograniczała zastosowanie „ochronnych” pokryw polimerowych,¹⁵¹ których nakładanie wymagało wygrzewania, natomiast wykorzystanie elektrod ciekłometalicznych wiązało się z używaniem toksycznej rtęci.¹⁵² Przełomem w tej dziedzinie była wynaleziona w 2008 roku na Uniwersytecie Harvarda przez grupę George’a Whitesides’a technika wykorzystująca eutektyczny stop galu oraz indu, który w temperaturze pokojowej jest ciekły i wykazuje zachowanie nienewtonowskie – nie przepływa do kształtu o najmniejszej energii bez przyłożonego zewnętrznego naprężenia.¹⁵³ Pozwala to formować z niego stożkowe elektrody, które w delikatny sposób dotykają podłoża i dzięki temu umożliwiają zbieranie znaczących statystyk danych z wysokim odsetkiem działających złączy.^{23,137,154–156} Od nazwy stopu wywodzi się nazwa techniki, tj. wielkopowierzchniowe złącze molekularne oparte na eutektycznym stopie galu i indu, w skrócie złącze EGaIn (schematycznie przedstawione na Rysunku 8a). Zastosowanie tego systemu do serii monowarstw SAM opartych na naftalenach pozwoliło zebrać ogromną statystykę pomiarów (około 2000 przebiegów/monowarstwa), znacząco przewyższającą dotychczas raportowane dane. Analiza statystyczna zebranych krzywych prądowo-napięciowych, zaprezentowana na Rysunku 8b-d, wykazuje bardzo wąskie rozkłady, świadczące o wysokim stopniu uporządkowania monowarstw. Wartości gęstości prądu dla określonego potencjału ($\pm 0,5$ V) dla wszystkich układów są niemal identyczne (w granicach niepewności pomiarowych), zgodne są również tak zwane współczynniki rektyfikacji, określające, jak dobrą diodą jest dany układ (czyli jak bardzo różni się przewodnictwo przy zmianie polaryzacji złącza). Dla monowarstw naftalenowych ten współczynnik jest praktycznie równy zeru, co dowodzi, że nie wykazują one zjawiska rektyfikacji i ich zdolność do pełnienia roli diody w układzie jest praktycznie zerowa. Aby określić, czy badane



Rysunek 8. Pomiary przewodnictwa monowarstw SAM opartych o naftaleny: a) schemat wykorzystywanego wielkopowierzchniowego złącza molekularnego EGaIn, b)-d) histogramy gęstości prądu dla przyłożonego potencjału (0,5V), odpowiednio dla monowarstwy tiolowej, selenolowej i karboksylowej, e) porównanie przewodnictwa analizowanych związków z literaturą.^{157,170}

układy mają charakter „przewodzący” czy „izolujący”, należy wyznaczone średnie gęstości prądu odnieść do danych literaturowych. Jak widać na Rysunku 8e, w porównaniu z powszechnie uważanymi za dobre przewodniki monowarstwami oligofenylotiolowymi¹⁵⁷ o takiej samej długości, proponowane warstwy wykazują o ponad rząd wielkości wyższe gęstości prądu, czyniąc je wysoko przewodzącymi. Niezależność przewodnictwa elektrycznego od wyboru grupy wiążącej można wytłumaczyć biorąc pod uwagę zjawisko oscylacji energii wiązań występujące w tych układach. Przewodzenie prądu w takich monowarstwach zachodzi na drodze tunelowania wzdłuż cząsteczek. Oznacza to, że elektrony muszą przetunelować przez cały układ, również przez wiązania Ag – S(Se) – C_{naftalen}. Jako że pozostała część konstrukcji monowarstw jest taka sama w całej serii badanych związków, można założyć, że ich opór elektryczny jest jednakowy. Zwiększając siłę jednego z ww. wiązań powodujemy osłabienie kolejnego wiązania, co prowadzi jedynie do redystrybucji gęstości elektronowej w obszarze tych wiązań a nie do zmiany jej sumarycznej wartości. Zmiany takie na poziomie lokalnym (w obszarze jednego wiązania)

powodują zmianę prawdopodobieństwa tunelowania, jednak dla kolejnego wiązania to prawdopodobieństwo jest zmieniane odwrotnie proporcjonalnie, co nie zmienia sumarycznego prawdopodobieństwa tunelowania dla układu tych dwóch wiązań. Sytuację tą można przyrównać do łączenia szeregowego oporników, co zostało schematycznie zilustrowane na Rysunku 9. Mimo że dla monowarstwy karboksylowej nie udało się w sposób jednoznaczny wyznaczyć względnej energetyki wiązań w obszarze grupy wiążącej, można jednak założyć, że zjawisko oscylacji stabilności wiązań, a zarazem redystrybucja gęstości elektronowej (prawdopodobieństwa tunelowania) zachodzi, gdyż zostało to wcześniej potwierdzone dla serii związków karboksylowych analizowanych w pracy [A]. Tłumaczy to zatem jednakową wartość mierzonych gęstości prądu dla wszystkich analizowanych układów. Warto również wspomnieć, że brak „efektu grupy wiążącej” na przewodnictwo elektryczne był eksperymentalnie obserwowany już wcześniej.^{137,139,157}



Rysunek 9. Graficzne przedstawienie niezależności przewodnictwa elektrycznego od stabilności wiązań.

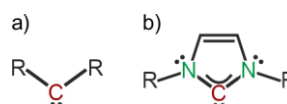
Podsumowując, w pracy [B] przebadano związki aromatyczne z tiolową, selenolową i karboksylową grupą wiążącą osadzone na powierzchni srebra. Wykazano, że jej wybór ma duże znaczenie w kontekście stabilności termicznej, natomiast dla przewodnictwa elektrycznego jest on nieistotny. Obie zależności (lub jej brak) wywodzą się z efektu oscylacji w energii kolejnych wiązań chemicznych, definiując „najsłabsze ogniwo” odpowiadające za stabilność termiczną oraz tłumacząc niezróżnicowane przewodnictwo elektryczne na drodze redystrybucji gęstości ładunków. Monowarstwa tiolowa na podłożu srebra okazała się być niezwykle

atrakcyjna z punktu widzenia elektroniki molekularnej/organicznej w kontekście funkcjonalizacji elektrod źródła/drenu. Jej ponadprzeciętna wytrzymałość na temperaturę rozszerza potencjalne obszary pracy, niwelując problemy z przegrzewaniem. Natomiast wysokie przewodnictwo elektryczne, razem z możliwością wprowadzenia do struktury innych niż nitrylowa grup funkcyjnych, gwarantuje obniżenie oporu na styku elektroda/półprzewodnik organiczny, lepszy transport ładunku oraz możliwość precyzyjnego dostrojenia pracy wyjścia użytej elektrody.

3.3. Monowarstwy SAM do funkcjonalizacji elektrody bramki

Alternatywne do tioli grupy wiążące dla monowarstw SAM, takie jak selen czy grupa karboksylowa zaprezentowane w pracach [A] oraz [B], mają stosunkowo dobrze udokumentowaną pozycję w literaturze i powoli stają się układami modelowymi. Jak jednak zaprezentowano w artykule [B], obie te grupy nie spełniają wymaganych kryteriów na przewyższenie tioli pod względem stabilności termicznej, tak ważnej w kontekście elektroniki molekularnej/organicznej. Można by się zastanowić, czy wszystkie te skomplikowane grupy wiążące można by zastąpić czymś prostym, wręcz trywialnym, a mianowicie wykorzystać atom węgla do tworzenia wiązania cząsteczka – podłoże. Odpowiedź na to jest twierdząca, gdyż w literaturze można znaleźć przynajmniej trzy różne grupy związków pozwalających na takie rozwiązanie. Pierwszą z nich są sole diazoniowe, które na drodze redukcji elektrochemicznej pozbywają się grupy diazoniowej i mogą wiązać się z substratem.^{158–160} Użycie tych związków wymaga jednak zastosowania specjalnej aparatury do przeprowadzenia reakcji elektrochemicznej, co komplikuje proces ich przygotowania. Inną grupą związków są terminalne alkyny,^{58–60} które jednak są bardzo wrażliwe na utlenianie i mogą łatwo polimeryzować.

Stosunkowo nową grupą związków wykorzystywanych do funkcjonalizacji powierzchni są karbeny.^{61–63} Związki te, w swoich początkach, ze względu na niezwykle reaktywną naturę rodnika karbenowego (Rysunek 10a), nie miały wielu zastosowań

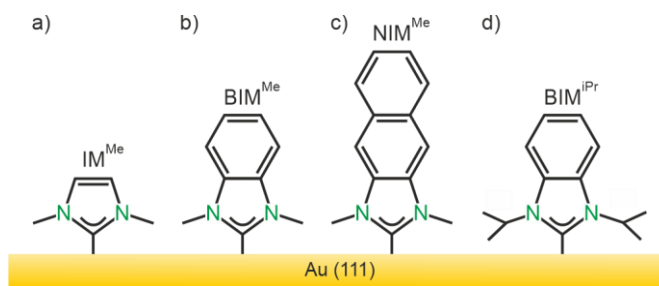


Rysunek 10. Struktura rodników karbenowych: a) niestabilizowanego, b) w formie N-heterocyklicznego rodnika.

w podstawowym wydaniu, gdyż reagowały dosłownie ze wszystkim i były wykorzystywane jedynie jako produkty przejściowe innych reakcji.¹⁶¹ Przełom nastąpił z początkiem lat dziewięćdziesiątych XX wieku, kiedy to Arduengo zaproponował metodę ich stabilizacji poprzez sprzęgnięcie ich w N-heterocykliczny pierścień (stąd ich nazwa, N-heterocykliczne karbeny, z ang. *N-heterocyclic carbenes*, NHC, Rysunek 10b).¹⁶² Zabieg ten, razem z wprowadzeniem grup bocznych na atomy azotu, przyniósł zbawienny w skutkach efekt stabilizacji powstającego rodnika, umożliwiając uzyskanie wolnych związków nadających się do długotrwałego przechowywania. Pierwsze doniesienia o wykorzystaniu związków NHC do funkcjonalizacji powierzchni metali pojawiły się w 2011 roku,¹⁶³ jednak dopiero rok 2014 i publikacja⁶¹ grupy Cathleen Crudden otworzyła drogę do monowarstw SAM opartych na karbenach. Od tego czasu związki te są intensywnie badane^{63,164,165} i stanowią obiecujący zamiennik dla monowarstw tiolowych, gdyż cechują się, w porównaniu z nimi, znacząco wyższą stabilnością chemiczną⁶¹ oraz termiczną.¹⁴⁷ Jednakże, w kontekście potencjalnych zastosowań, równie ważnymi parametrami są stopień uporządkowania i gęstość cząsteczek na powierzchni. Zarówno prace eksperymentalne,^{63,148,166} jak i teoretyczne (obliczenia DFT)^{63,166,167} wskazują na dominującą rolę wyboru grup bocznych, a dokładniej ich rozmiaru (czy też zawady sterycznej) na orientację cząsteczek na powierzchni. Wykazano, że zastosowanie rozbudowanych grup bocznych (np. grupy izopropylowej, iPr) prowadzi do stabilnych i wertykalnie uporządkowanych układów, natomiast „krótkie” grupy boczne w postaci grupy metylowej (Me) prowadzą do „leżących” monowarstw o niskiej gęstości. Modelowym związkiem NHC stała się zatem cząsteczka z izopropylowymi grupami bocznymi oparta na benzoimidazolu, w skrócie BIM^{iPr}. Analiza mikroskopowa tego układu wykazała jednak około trzy razy większą komórkę elementarną w porównaniu z alkanotiolami,⁶³ co przekłada się na około trzy razy mniejszą gęstość upakowania takich monowarstw względem standardowo wykorzystywanych tioli. Tak niska gęstość powoduje obniżenie potencjału aplikacyjnego, gdyż wpływa na obniżenie gęstości grup funkcyjnych na powierzchni. Sytuacja ta wymaga optymalizacji, tj. stworzenia monowarstw opartych o NHC, które z jednej strony są gęsto upakowane, a z drugiej wykorzystują w pełni swoje zalety w postaci wysokiej stabilności.

W pracy [C] podjęto się próby takiej optymalizacji poprzez analizę serii związków NHC z metylowymi grupami bocznymi opartymi na imidazolu (IM^{Me}),

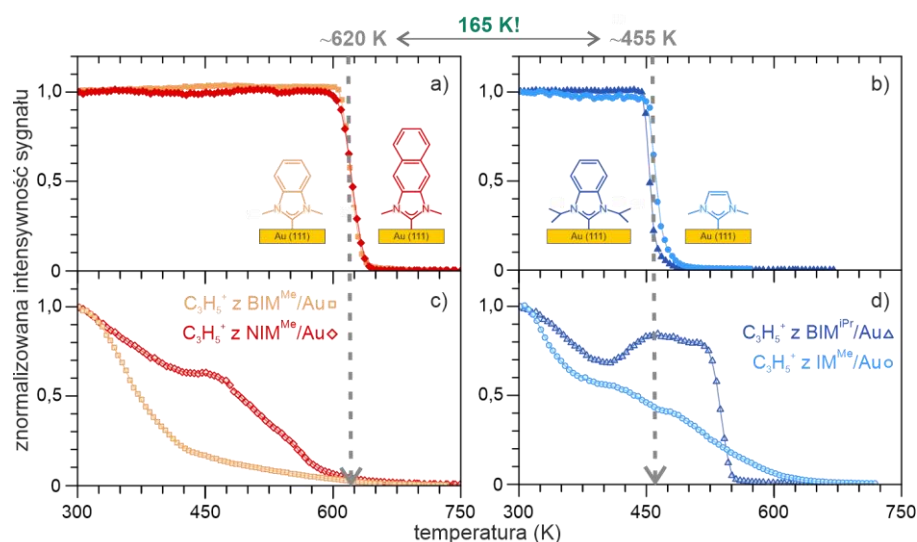
benzoimidazolu (BIM^{Me}) oraz naftalenoimidazolu (NIM^{Me}) (Rysunek 11a-c). Jako punkt odniesienia zbadano również modelowy układ NHC, mianowicie BIM^{iPr} (Rysunek 11d). W celu określenia stopnia uporządkowania wykorzystano



Rysunek 11. Struktura badanych N-heterocyklicznych karbenów: a) IM^{Me} , b) BIM^{Me} , c) NIM^{Me} , d) BIM^{iPr} .

komplementarną analizę spektroskopową technikami NEXAFS oraz XPS. Pierwsza z nich wykazała, na podstawie analizy widm krawędzi K absorpcji zarówno węgla, jak i azotu, że wszystkie związki tworzą „stojące” monowarstwy o stosunkowo niskim kącie nachylenia względem normalnej do podłoża, wynoszącym około 25 stopni. Wnioski te zostały potwierdzone przez kalkulację powierzchni zajmowanej przez cząsteczki na powierzchni (ang. *molecular footprint*). Dla monowarstw z metylowymi grupami bocznymi jest ona na porównywalnym poziomie do gęsto upakowanych monowarstw tiolowych,¹⁶⁸ natomiast dla odpowiednika izopropylowego powierzchnia ta jest około 2 razy większa, co jest racjonalnie tłumaczone poprzez większą zawadę steryczną grup bocznych. Co ważniejsze, wyklucza to hipotezę, że monowarstwy z krótkimi grupami bocznymi tworzą horyzontalnie zorientowane układy, gdyż w takim przypadku wyliczona powierzchnia na cząsteczkę powinna wykazywać liniowy wzrost wraz z wydłużaniem „kręgosłupa” węglowodorowego o kolejne pierścienie aromatyczne, co jest w oczywistej sprzeczności z niemal stałymi wartościami tego parametru wyznaczonymi w prezentowanej pracy.

Kolejną manifestacją ogromnego wpływu konstrukcji monowarstw karbenowych na ich parametry są wyniki pomiaru stabilności termicznej z wykorzystaniem techniki TP-SIMS, gdzie śledzono zmiany intensywności klastra składającego się z dwóch cząsteczek oraz jednego atomu złota (M_2Au^+) w funkcji temperatury (Rysunek 12a-b). Serię wybranych związków można podzielić na dwie grupy, różniące się temperaturą desorpcji na poziomie 165 K: mniej stabilne monowarstwy IM^{Me} i BIM^{iPr} oraz bardziej stabilne BIM^{Me} i NIM^{Me} . Ponownie, aby odnieść te wartości do literaturowych, należy posłużyć się energią desorpcji, która dla pierwszej grupy wynosi około 1,4 eV oraz 1,9 eV dla drugiej. Okazuje się zatem, że zarówno warstwa modelowa (BIM^{iPr}), jak i najmniejszy przedstawiciel NHC (IM^{Me})



Rysunek 12. Analiza stabilności termicznej związków NHC: a)-b) profile temperaturowe TP-SIMS odpowiednio dla grupy „stabilnej” (BIM^{Me} , NIM^{Me}) oraz „niestabilnej” (IM^{Me} , BIM^{iPr}), c)-d) proces desorpcji fragmentów niskomasowych.

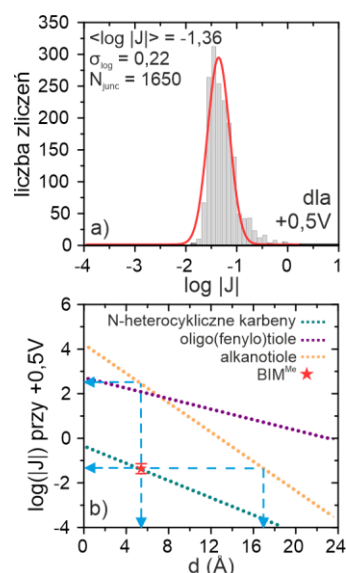
cechują się stabilnością porównywalną z tą dla monowarstw tiolowych na złocie (między 1,2 a 1,4 eV).¹⁶⁹ Jest to wynik zaskakujący tym bardziej, iż dla układu BIM^{iPr} wyznaczona wcześniej energia desorpcji wynosiła około 1,64 eV.¹⁴⁷ Wskazówką, co do pochodzenia tej rozbieżności, dostarcza analiza procesu desorpcji fragmentów niskomasowych, takich jak np. C_3H_5^+ (Rysunek 12c-d). Przebieg profili temperaturowych dla grupy „stabilnej” cechuje się zanikiem emisji ww. jonu poniżej charakterystycznej temperatury desorpcji, tymczasem dla grupy „niestabilnej” emisja ta zachodzi długo po zaniku sygnału M_2Au^+ . Dla warstwy izopropylowej można dodatkowo wyróżnić wyraźny moment desorpcji sygnału C_3H_5^+ , który idealnie odtwarza uzyskany wcześniej wynik (1,64 eV) na podstawie analizy tego samego fragmentu.¹⁴⁷ Nasuwa to wniosek, że dla karbenów o niskiej stabilności termicznej, ogrzewanie monowarstw prowadzi do dekompozycji (rozkładu) cząsteczek na powierzchni, w kontraście do grupy „stabilnej”, dla której dominującym procesem jest termiczna desorpcja cząsteczek z powierzchni.

Ze względu na aromatyczny charakter grupy imidazolowej oraz zastosowanie do budowy kręgosłupa cząsteczek NHC grup acenowych, można byłoby przypuszczać, że ich przewodnictwo elektryczne powinno być na stosunkowo wysokim poziomie. Hipotezę tą sprawdzono z wykorzystaniem wielko-powierzchniowego złącza molekularnego EGaIn dla przedstawiciela gęsto upakowanych i wysoce stabilnych warstw NHC, BIM^{Me} (Rysunek 13a), badanych w publikacji [I]. Otrzymane dane dla rozbudowanej (1650) statystyki zebranych krzywych prądowo-napięciowych

w sposób jednoznaczny obaliły ww. hipotezę. W zestawieniu z przewodnictwem modelowych warstw „izolujących”, jakimi są alkanotiole¹⁷⁰ (Rysunek 13b), analizowany układ NHC wykazał niemal cztery rzędy wielkości niższą gęstość prądu dla zadanego potencjału. Odpowiada to przewodnictwu prawie trzy razy dłuższego (grubszego) alkanotiołu – 1-dodekanotiołu. Te wyniki zostały potwierdzone także na podstawie niezależnych badań przeprowadzonych dla układu BIM^{iPr}, przez inny zespół badawczy.¹⁷¹

Niskie prawdopodobieństwo tunelowania elektronów w tych układach jest przypuszczalnie związane z charakterem tworzonego między cząsteczką a podłożem wiązania C – Au. Wynik ten, w połączeniu z niską grubością proponowanych monowarstw karbenowych (~1nm), jest bardzo atrakcyjny w kontekście zastosowania do funkcjonalizacji elektrod bramki, gdzie poza zatrzymywaniem prądów upływu liczy się również wysoka pojemność złącza. Zakładając typową wartość stałej dielektrycznej dla monowarstw SAM,¹⁷⁰ wynoszącą między 2 a 3, zredukowanie grubości filmu organicznego trzykrotnie przy zachowaniu takiego samego oporu elektrycznego (w porównaniu z 1-dodekanotiolem) pozwoli potencjalnie trzykrotnie zwiększyć pojemność złącza. Jednakowoż, wykonana kalkulacja składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej (na podstawie pomiarów kąta zwilżania przez dwie różne ciecze), która dała wynik około 2,5 razy większy niż dla alkanotiole, wskazuje na potencjalne zwiększenie stałej dielektrycznej dla monowarstw NHC a tym samym dalszy wzrost pojemności złącza.

Przeprowadzając kompleksową spektroskopową analizę szeregu monowarstw SAM opartych na N-heterocyklicznych karbenach pokazano, że w przeciwieństwie do utartej w środowisku naukowym opinii, formowanie gęsto upakowanych i wertykalnie zorientowanych układów może być przeprowadzone dla związków z krótkimi, metylowymi grupami bocznymi. Prowadzi to również, w zestawieniu z modelowymi, izopropylowymi grupami bocznymi, do podwojenia gęstości cząsteczek na



Rysunek 13. Przewodnictwo warstwy BIM^{Me} zmierzone złączem EGaIn: a) histogram gęstości prądu dla potencjału +0,5V, b) zestawienie z wartościami literaturowymi.^{157,170}

powierzchni, co w połączeniu z możliwością wprowadzenia grup funkcyjnych,^{77,147,165} umożliwia wykorzystanie w pełni potencjału tego typu monowarstw. Redukcja rozmiaru grup bocznych oraz wydłużenie części aromatycznej prowadzi do rekordowego zwiększenia stabilności termicznej, tworząc z monowarstw BIM^{Me} i NIM^{Me} najstabilniejsze zbadane dotąd układy SAM na powierzchni złota. Zaskakująco niska przewodność tych monowarstw, wspólnie z potencjalnie zwiększoną wartością stałej dielektrycznej w stosunku do standardowych związków alifatycznych, umożliwia stworzenie „szczelnych” pokryć o wysokiej pojemności elektrycznej. Kombinacja (ultra)wysokiej stabilności termicznej i właściwości elektrycznych czyni z monowarstw NHC idealnych kandydatów do zastosowania w elektronice organicznej do funkcjonalizacji elektrody bramki, w szczególności, że mogą być one osadzane również na powierzchni krzemu.^{172–174}

4. Podsumowanie i dalsze perspektywy

Prezentowany w ramach rozprawy doktorskiej cykl publikacji miał na celu przede wszystkim wytypowanie potencjalnych grup związków do tworzenia organicznych, monowarstwowych pokryw funkcjonalnych do zastosowania w elektronice organicznej i molekularnej. Zrealizowano go poprzez dogłębne zbadanie wpływu grupy wiążącej samoorganizujących się monowarstw organicznych na ich kluczowe parametry, takie jak stabilność termiczna i przewodnictwo elektryczne, oraz poznanie elementarnych mechanizmów wpływających na te parametry, tj. zjawisko oscylacji energii wiązań dla kolejnych wiązań chemicznych w cząsteczkach.

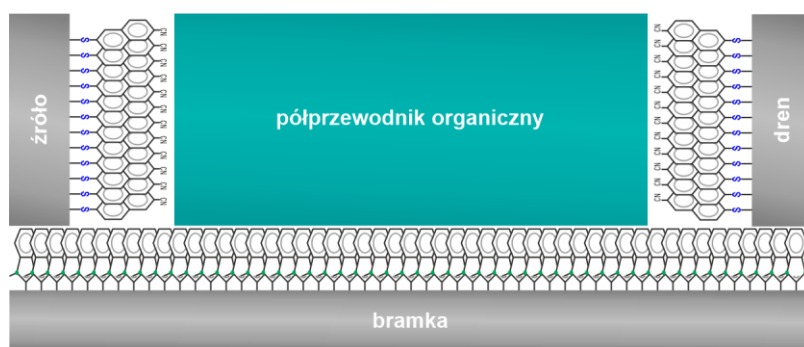
W pracy [A] pt. *„Oscillation in the stability of consecutive chemical bonds at the molecule-metal interface – the case of ionic bonding”* wykazano bardzo ogólny charakter występowania pozycyjnych zmian energii wiązań w cząsteczkach budujących monowarstwy SAM, który uwidacznia się bez względu na chemiczny charakter wiązania z podłożem. Udowodniono, po raz pierwszy, że próbkowanie energii wiązań techniką SIMS zachodzi bezpośrednio w monowarstwie, co jest niezwykle ważne w kontekście zastosowania tej metody badawczej do analizy układów chemisorbowanych na powierzchni. Zaproponowany model oscylacji pozwolił powiązać ze sobą zależności między energią wiązań w cząsteczkach a stabilnością i przewodnictwem monowarstw SAM.

W publikacji [B] pt. *„Thermally Stable and Highly Conductive SAMs on Ag Substrate – The Impact of the Anchoring Group”* ww. zjawisko oscylacji zostało użyte do wyjaśnienia wysokiej stabilności termicznej monowarstw tiolowych pomimo ich osłabionego wiązania z podłożem (efekt „najsłabszego ogniwa”) oraz uzasadnienia niemal identycznego przewodnictwa elektrycznego dla każdej z badanych grup wiążących (redystrybucja gęstości elektronowej). Ponadto, analizowany tiol okazał się być idealnym kandydatem do funkcjonalizacji elektrod źródła i drenu w tranzystorach OFET ze względu na bycie wysokostabilnym i dobrze przewodzącym układem.

W manuskrypcie [C] zatytułowanym *„N-Heterocyclic Carbenes - the Design Concept for Densely Packed and Thermally Ultra-Stable Aromatic Self-Assembled Monolayers”* przebadano serię N-heterocyklicznych karbenów, obecnie uważanych za bardzo obiecującą alternatywę dla tioli. Zdementowano powszechną opinię głoszącą, że tylko wybór rozbudowanych grup bocznych prowadzi do powstania gęstych,

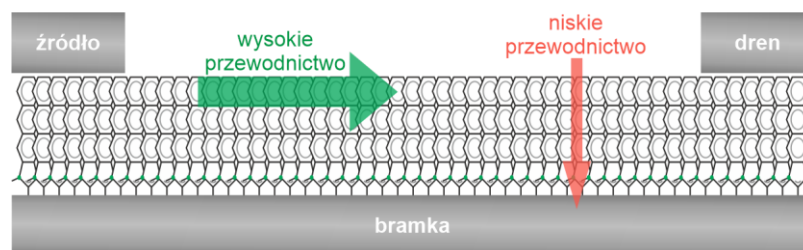
„stojących” warstw. Sformułowano również na nowo ogólne reguły konstrukcji cząsteczek NHC maksymalizujące ich potencjał: wybór metylowych grup bocznych i wydłużenie kręgosłupa węglowodorowego. Ze względu na niezwykle izolujący charakter oraz rekordową stabilność termiczną (dla odpowiednio zaprojektowanych związków), monowarstwy te mogłyby z powodzeniem służyć do funkcjonalizacji elektrody bramki.

Podsumowując, w rozprawie doktorskiej określono dwa typy monowarstw SAM, które są atrakcyjne z punktu widzenia elektroniki molekularnej/organicznej i mogłyby zostać użyte w tranzystorze OFET, którego schemat zaprezentowano na Rysunku 14.



Rysunek 14. Proponowany na podstawie wyników rozprawy doktorskiej modelowy tranzystor typu OFET, w którym elektrody źródła i drenu są pokryte monowarstwą naftalenotiole, natomiast elektroda bramki jest zfunkcjonalizowana monowarstwą karbenów (BIM^{Me}), który pełni rolę dielektryka.

Z punktu widzenia syntezy organicznej możliwe jest wzbogacenie serii związków NHC o cząsteczkę bazującą na antracenie, posiadającą trzy pierścienie aromatyczne w strukturze (wydłużenie monowarstwy NIM^{Me} o kolejny pierścień). Struktura taka byłaby bardzo zbliżona do powszechnie wykorzystywanych jako półprzewodniki organiczne acenów. Kombinacja słabego przewodnictwa w kierunku wertykalnym oraz potencjalnie wysokiego w płaszczyźnie monowarstwy (ze względu na charakter acenowy), mogłaby posłużyć do konstrukcji tranzystora polowego opartego na monowarstwach SAM (SAMFET), co zilustrowano na Rysunku 15. Biorąc pod uwagę wszystkie zalety karbenów, tranzystor taki mógłby cechować się nieprzeciętnymi parametrami.



Rysunek 15. Perspektywa wykorzystania związków NHC o wydłużonym, aromatycznym kręgosłupie węglowodorowym do budowy tranzystora typu SAMFET. Zieloną strzałką zaznaczono przewidywane wysokie przewodnictwo równoległe do kanału tranzystora, które odpowiada za element aktywny, natomiast strzałką czerwoną zaznaczono niskie przewodnictwo umożliwiające pozbycie się „zewnętrznej” warstwy dielektrycznej.

5. Bibliografia

- (1) Lilienfeld Julius Edgar. Method and Apparatus for Controlling Electric Currents. US1745175A, 1926.
- (2) Saxena, A. N. *Invention of Integrated Circuits: Untold Important Facts*; World Scientific Publishing Co., 2009. <https://doi.org/10.1142/6850>.
- (3) Bardeen, J.; Brattain, W. H. The Transistor, a Semi-Conductor Triode. *Phys. Rev.* **1948**, 74 (2), 230–231. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.74.230>.
- (4) *The Nobel Prize in Physics 1956* - NobelPrize.org. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1956/summary/> (accessed 2023-05-01).
- (5) *1959: Practical Monolithic Integrated Circuit Concept Patented | The Silicon Engine | Computer History Museum.* <https://www.computerhistory.org/siliconengine/practical-monolithic-integrated-circuit-concept-patented/> (accessed 2023-05-01).
- (6) Jack S. Kilby. Miniaturized Electronic Circuits. US3138743A, 1959.
- (7) *The Nobel Prize in Physics 2000.* <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2000/summary/> (accessed 2023-05-01).
- (8) Moore, G. E. Cramming More Components onto Integrated Circuits. *Electronics* **1965**, 38, 114 – 117.
- (9) Petty, M. C. *Organic and Molecular Electronics : From Principles to Practice*, II.; Wiley, 2019.
- (10) Teal, G. K. Single Crystals of Germanium and Silicon-Basic to the Transistor and Integrated Circuit. *IEEE Trans. Electron Devices* **1976**, 23 (7), 621–639. <https://doi.org/10.1109/T-ED.1976.18464>.
- (11) Avarmaa, K.; Klemettinen, L.; O'brien, H.; Taskinen, P.; Jokilaakso, A. Critical Metals Ga, Ge and In: Experimental Evidence for Smelter Recovery Improvements. *Minerals* **2019**, 9 (6), 367. <https://doi.org/10.3390/min9060367>.
- (12) *Fundamental Aspects of Silicon Oxidation*; Chabal, Y. J., Ed.; Springer Series in Materials Science; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2001. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-56711-7>.
- (13) *Nanoelectronics : Materials, Devices, Applications*; Puers, R., Baldi, L., van de Voorde, M., van Nooten, S. E., Eds.; Wiley VCH Verlag, 2017.
- (14) Joachim, C.; Gimzewski, J.; Tang, H. Physical Principles of the Single-C60 Transistor Effect. *Phys. Rev. B* **1998**, 58 (24), 16417. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.16407>.
- (15) Fulton, T. A.; Dolan, G. J. Observation of Single-Electron Charging Effects in Small Tunnel Junctions. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 59 (1), 112. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.59.109>.
- (16) Wang, B.; Huang, W.; Chi, L.; Al-Hashimi, M.; Marks, T. J.; Facchetti, A. High- k Gate Dielectrics for Emerging Flexible and Stretchable Electronics. *Chem. Rev.* **2018**, 118 (11), 5690–5754. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00045>.
- (17) Palumbo, F.; Wen, C.; Lombardo, S.; Pazos, S.; Aguirre, F.; Eizenberg, M.; Hui, F.; Lanza, M. A Review on Dielectric Breakdown in Thin Dielectrics: Silicon Dioxide, High- k , and Layered Dielectrics. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 30 (18), 1900657. <https://doi.org/10.1002/adfm.201900657>.
- (18) Li, T.; Tu, T.; Sun, Y.; Fu, H.; Yu, J.; Xing, L.; Wang, Z.; Wang, H.; Jia, R.; Wu, J.; Tan, C.; Liang, Y.; Zhang, Y.; Zhang, C.; Dai, Y.; Qiu, C.; Li, M.; Huang, R.; Jiao, L.; Lai, K.; Yan, B.; Gao, P.; Peng, H. A Native Oxide High- κ Gate Dielectric for Two-Dimensional Electronics. *Nat. Electron.* **2020**, 3 (8), 473–478. <https://doi.org/10.1038/s41928-020-0444-6>.
- (19) Li, W.; Zhou, J.; Cai, S.; Yu, Z.; Zhang, J.; Fang, N.; Li, T.; Wu, Y.; Chen, T.; Xie, X.; Ma, H.; Yan, K.; Dai, N.; Wu, X.; Zhao, H.; Wang, Z.; He, D.; Pan, L.; Shi, Y.; Wang, P.; Chen, W.; Nagashio, K.; Duan, X.

- Wang, X. Uniform and Ultrathin High- κ Gate Dielectrics for Two-Dimensional Electronic Devices. *Nat. Electron.* **2019**, *2* (12), 563–571. <https://doi.org/10.1038/s41928-019-0334-y>.
- (20) Banerjee, W.; Kashir, A.; Kamba, S. Hafnium Oxide (HfO₂) – A Multifunctional Oxide: A Review on the Prospect and Challenges of Hafnium Oxide in Resistive Switching and Ferroelectric Memories. *Small* **2022**, *18* (23), 2107575. <https://doi.org/10.1002/sml.202107575>.
 - (21) Nieveen, W.; Schueler, B. W.; Goodman, G.; Schnabel, P.; Moskito, J.; Mowat, I.; Chao, G. Analysis of High- κ HfO₂ and HfSiO₄ Dielectric Films. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *231–232*, 556–560. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.03.090>.
 - (22) Metzger, R. M. Unimolecular Electronics. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18* (37), 4364–4396. <https://doi.org/10.1039/B802804B>.
 - (23) Chen, X.; Roemer, M.; Yuan, L.; Du, W.; Thompson, D.; Del Barco, E.; Nijhuis, C. A. Molecular Diodes with Rectification Ratios Exceeding 10⁵ Driven by Electrostatic Interactions. *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12* (8), 797–803. <https://doi.org/10.1038/nnano.2017.110>.
 - (24) Hoffmann, G.; Libioulle, L.; Berndt, R. Tunneling-Induced Luminescence from Adsorbed Organic Molecules with Submolecular Lateral Resolution. *Phys. Rev. B* **2002**, *65* (21), 212107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.212107>.
 - (25) Aviram, A.; Ratner, M. A. Molecular Rectifiers. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29* (2), 277–283. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)85031-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)85031-1).
 - (26) Mann, B.; Kuhn, H. Tunneling through Fatty Acid Salt Monolayers. *J. Appl. Phys.* **1971**, *42* (11), 4398. <https://doi.org/10.1063/1.1659785>.
 - (27) Polymeropoulos, E. E. Electron Tunneling through Fatty-acid Monolayers. *J. Appl. Phys.* **1977**, *48* (6), 2404. <https://doi.org/10.1063/1.324002>.
 - (28) Polymeropoulos, E. E.; Sagiv, J. Electrical Conduction through Adsorbed Monolayers. *J. Chem. Phys.* **1978**, *69* (5), 1836. <https://doi.org/10.1063/1.436844>.
 - (29) Maoz, R.; Sagiv, J. On the Formation and Structure of Self-Assembling Monolayers. I. A Comparative Atr-Wettability Study of Langmuir—Blodgett and Adsorbed Films on Flat Substrates and Glass Microbeads. *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, *100* (2), 465–496. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(84\)90452-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(84)90452-1).
 - (30) Delamarche, E.; Michel, B.; Biebuyck, H. A.; Gerber, C. Golden Interfaces: The Surface of Self-Assembled Monolayers. *Adv. Mater.* **1996**, *8* (9), 719–729. <https://doi.org/10.1002/adma.19960080903>.
 - (31) Gooding, J. J.; Ciampi, S. The Molecular Level Modification of Surfaces: From Self-Assembled Monolayers to Complex Molecular Assemblies. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (5), 2704–2718. <https://doi.org/10.1039/C0CS00139B>.
 - (32) Vericat, C.; Vela, M. E.; Benitez, G.; Carro, P.; Salvarezza, R. C. Self-Assembled Monolayers of Thiols and Dithiols on Gold: New Challenges for a Well-Known System. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (5), 1805–1834. <https://doi.org/10.1039/B907301A>.
 - (33) Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chemical Reviews*. American Chemical Society April 2005, pp 1103–1169. <https://doi.org/10.1021/cr0300789>.
 - (34) Bishop, A. R.; Nuzzo, R. G. Self-Assembled Monolayers: Recent Developments and Applications. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, *1* (1), 127–136. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(96\)80053-7](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(96)80053-7).
 - (35) Schreiber, F. Structure and Growth of Self-Assembling Monolayers. *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65* (5–8), 151–257. [https://doi.org/10.1016/S0079-6816\(00\)00024-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6816(00)00024-1).
 - (36) Ulman, A. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chem. Rev.* **1996**, *96* (4), 1533–1554. <https://doi.org/10.1021/cr9502357>.
 - (37) Bain, C. D.; Whitesides, G. M. Formation of Monolayers by the Coadsorption of Thiols on Gold:

Variation in the Length of the Alkyl Chain. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (18), 7164–7175. <https://doi.org/10.1021/ja00200a040>.

- (38) Bigelow, W. C.; Pickett, D. L.; Zisman, W. A. Oleophobic Monolayers. I. Films Adsorbed from Solution in Non-Polar Liquids. *J. Colloid Sci.* **1946**, *1* (6), 513–538. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(46\)90059-1](https://doi.org/10.1016/0095-8522(46)90059-1).
- (39) Aswal, D. K.; Lenfant, S.; Guerin, D.; Yakhmi, J. V.; Vuillaume, D. Self Assembled Monolayers on Silicon for Molecular Electronics. *Anal. Chim. Acta* **2006**, *568* (1–2), 84–108. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2005.10.027>.
- (40) Onclin, S.; Ravoo, B. J.; Reinhoudt, D. N.; Ravoo, B. J.; Reinhoudt, D. N.; Onclin, S. Engineering Silicon Oxide Surfaces Using Self-Assembled Monolayers. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2005**, *44* (39), 6282–6304. <https://doi.org/10.1002/anie.200500633>.
- (41) Flink, S.; Van Veggel, F. C. J. M.; Reinhoudt, D. N. Functionalization of Self-Assembled Monolayers on Glass and Oxidized Silicon Wafers by Surface Reactions. *J. Phys. Org. Chem.* **2001**, *14* (7), 407–415. <https://doi.org/10.1002/poc.372>.
- (42) Rozlosnik, N.; Gerstenberg, M. C.; Larsen, N. B. Effect of Solvents and Concentration on the Formation of a Self-Assembled Monolayer of Octadecylsiloxane on Silicon (001). *Langmuir* **2003**, *19* (4), 1182–1188. <https://doi.org/10.1021/la025906s>.
- (43) Bürgi, T. Properties of the Gold–sulphur Interface: From Self-Assembled Monolayers to Clusters. *Nanoscale* **2015**, *7* (38), 15553–15567. <https://doi.org/10.1039/C5NR03497C>.
- (44) Shaporenko, A.; Ulman, A.; Terfort, A.; Zharnikov, M. Self-Assembled Monolayers of Alkaneselenolates on (111) Gold and Silver. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (9), 3898–3906. <https://doi.org/10.1021/jp045052f>.
- (45) Han, S. W.; Lee, S. J.; Kim, K. Self-Assembled Monolayers of Aromatic Thiol and Selenol on Silver: Comparative Study of Adsorptivity and Stability. *Langmuir* **2001**, *17* (22), 6981–6987. <https://doi.org/10.1021/la010464q>.
- (46) Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M.; Aliara, D. L.; Tao, Y. T.; Parikh, A. N.; Nuzzo, R. G. Comparison of the Structures and Wetting Properties of Self-Assembled Monolayers of n-Alkanethiols on the Coinage Metal Surfaces, Cu, Ag, Au. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (19), 7152–7167. <https://doi.org/10.1021/ja00019a011>.
- (47) Neupane, S.; Losada-Pérez, P.; Tiringier, U.; Taheri, P.; Desta, D.; Xie, C.; Crespo, D.; Mol, A.; Milošev, I.; Kokalj, A.; Renner, F. U. Study Of Mercaptobenzimidazoles As Inhibitors For Copper Corrosion: Down to the Molecular Scale. *J. Electrochem. Soc.* **2021**, *168* (5), 051504. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abf9c3>.
- (48) Sung, M. M.; Sung, K.; Kim, C. G.; Lee, S. S.; Kim, Y. Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols on Oxidized Copper Surfaces. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (10), 2273–2277. <https://doi.org/10.1021/jp992995h>.
- (49) Feng, Y.; Teo, W.; Siow, K.; Gao, Z.; Tan, K.; Hsieh, A. Corrosion Protection of Copper by a Self-Assembled Monolayer of Alkanethiol. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144* (1), 55–64. <https://doi.org/10.1149/1.1837365>.
- (50) Li, Z.; Chang, S. C.; Williams, R. S. Self-Assembly of Alkanethiol Molecules onto Platinum and Platinum Oxide Surfaces. *Langmuir* **2003**, *19* (17), 6744–6749. <https://doi.org/10.1021/la034245b>.
- (51) Floridia Addato, M. A.; Rubert, A. A.; Benítez, G. A.; Fonticelli, M. H.; Carrasco, J.; Carro, P.; Salvarezza, R. C. Alkanethiol Adsorption on Platinum: Chain Length Effects on the Quality of Self-Assembled Monolayers. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (36), 17788–17798. <https://doi.org/10.1021/jp201390m>.
- (52) Petrovykh, D. Y.; Kimura-Suda, H.; Opdahl, A.; Richter, L. J.; Tarlov, M. J.; Whitman, L. J. Alkanethiols on Platinum: Multicomponent Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* **2006**, *22* (6), 2578–2587. <https://doi.org/10.1021/la050928a>.
- (53) Neves, B. R. A.; Salmon, M. E.; Russell, P. E.; Troughton, E. B. Spread Coating of OPA on Mica: From

- Multilayers to Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* **2001**, *17* (26), 8193–8198. <https://doi.org/10.1021/la010909a>.
- (54) Benítez, J. J.; Kopta, S.; Ogletree, D. F.; Salmeron, M. Preparation and Characterization of Self-Assembled Monolayers of Octadecylamine on Mica Using Hydrophobic Solvents. *Langmuir* **2002**, *18* (16), 6096–6100. <https://doi.org/10.1021/la011629y>.
- (55) John McMurtry. *Chemia Organiczna, Część 3, Trzecie.*; Wydawnictwo Naukowe PWN: Warszawa, 2003.
- (56) Shaporenko, A.; Cyganik, P.; Buck, M.; Terfort, A.; Zharnikov, M. Self-Assembled Monolayers of Aromatic Selenolates on Noble Metal Substrates. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (28), 13630–13638. <https://doi.org/10.1021/jp050731r>.
- (57) Bashir, A.; Käfer, D.; Müller, J.; Wöll, C.; Terfort, A.; Witte, G.; Bashir, A.; Käfer, D.; Wöll, C.; Witte, P.-D. G.; Müller, J.; Terfort, A. Selenium as a Key Element for Highly Ordered Aromatic Self-Assembled Monolayers. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47* (28), 5250–5252. <https://doi.org/10.1002/anie.200800883>.
- (58) Zaba, T.; Noworolska, A.; Bowers, C. M.; Breiten, B.; Whitesides, G. M.; Cyganik, P. Formation of Highly Ordered Self-Assembled Monolayers of Alkynes on Au(111) Substrate. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (34), 11918–11921. https://doi.org/10.1021/JA506647P/SUPPL_FILE/JA506647P_SI_001.PDF.
- (59) Fracasso, D.; Kumar, S.; Rudolf, P.; Chiechi, R. C. Self-Assembled Monolayers of Terminal Acetylenes as Replacements for Thiols in Bottom-up Tunneling Junctions. *RSC Adv.* **2014**, *4* (99), 56026–56030. <https://doi.org/10.1039/C4RA09880C>.
- (60) Herrero, L.; González-Orive, A.; Marqués-González, S.; Martín, S.; Nichols, R. J.; Serrano, J. L.; Low, P. J.; Cea, P. Electrically Transmissive Alkyne-Anchored Monolayers on Gold. *Nanoscale* **2019**, *11* (16), 7976–7985. <https://doi.org/10.1039/C8NR10464F>.
- (61) Crudden, C. M.; Horton, J. H.; Ebraliidze, I. I.; Zenkina, O. V.; McLean, A. B.; Drevniok, B.; She, Z.; Kraatz, H. B.; Mosey, N. J.; Seki, T.; Keske, E. C.; Leake, J. D.; Rousina-Webb, A.; Wu, G. Ultra Stable Self-Assembled Monolayers of N-Heterocyclic Carbenes on Gold. *Nat. Chem.* **2014**, *6* (5), 409–414. <https://doi.org/10.1038/nchem.1891>.
- (62) Smith, C. A.; Narouz, M. R.; Lummis, P. A.; Singh, I.; Nazemi, A.; Li, C. H.; Crudden, C. M. N-Heterocyclic Carbenes in Materials Chemistry. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (8), 4986–5056. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00514>.
- (63) Inayeh, A.; Groome, R. R. K.; Singh, I.; Veinot, A. J.; de Lima, F. C.; Miwa, R. H.; Crudden, C. M.; McLean, A. B. Self-Assembly of N-Heterocyclic Carbenes on Au(111). *Nat. Commun.* **2021**, *12* (1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-23940-0>.
- (64) Hasan, A.; Pandey, L. M. Self-Assembled Monolayers in Biomaterials. In *Nanobiomaterials: Nanostructured Materials for Biomedical Applications*; Woodhead Publishing, 2018; pp 137–178. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100716-7.00007-6>.
- (65) Ferretti, S.; Paynter, S.; Russell, D. A.; Sapsford, K. E.; Richardson, D. J. Self-Assembled Monolayers: A Versatile Tool for the Formulation of Bio-Surfaces. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2000**, *19* (9), 530–540. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(00\)00032-7](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(00)00032-7).
- (66) Brett, C. M. A. Perspectives and Challenges for Self-Assembled Layer-by-Layer Biosensor and Biomaterial Architectures. *Curr. Opin. Electrochem.* **2018**, *12*, 21–26. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.11.004>.
- (67) Lee, Y. S. *Self-Assembly and Nanotechnology: A Force Balance Approach*; Wiley, 2008.
- (68) DiBenedetto, S. A.; Facchetti, A.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. Molecular Self-Assembled Monolayers and Multilayers for Organic and Unconventional Inorganic Thin-Film Transistor Applications. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (14–15), 1407–1433. <https://doi.org/10.1002/adma.200803267>.
- (69) Singh, M.; Kaur, N.; Comini, E. The Role of Self-Assembled Monolayers in Electronic Devices. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (12), 3938–3955. <https://doi.org/10.1039/D0TC00388C>.

- (70) Casalini, S.; Bortolotti, C. A.; Leonardi, F.; Biscarini, F. Self-Assembled Monolayers in Organic Electronics. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (1), 40–71. <https://doi.org/10.1039/C6CS00509H>.
- (71) Xin, B.; Hao, J. Superhydrophobic Self-Assembled Monolayers of Long-Chain Fluorinated Imidazolium Ionic Liquids. *RSC Adv.* **2012**, *2* (12), 5141–5146. <https://doi.org/10.1039/C2RA20268A>.
- (72) Newcomb, L. B.; Tevis, I. D.; Atkinson, M. B. J.; Gathiaka, S. M.; Luna, R. E.; Thuo, M. Odd-Even Effect in the Hydrophobicity of n-Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers Depends upon the Roughness of the Substrate and the Orientation of the Terminal Moiety. *Langmuir* **2014**, *30* (40), 11985–11992. <https://doi.org/10.1021/la5032569>.
- (73) Krzykawska, A.; Ossowski, J.; Zaba, T.; Cyganik, P. Binding Groups for Highly Ordered SAM Formation: Carboxylic versus Thiol. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (42), 5748–5751. <https://doi.org/10.1039/C7CC01939D>.
- (74) Castner, D. G.; Ratner, B. D. Biomedical Surface Science: Foundations to Frontiers. *Surf. Sci.* **2002**, *500* (1–3), 28–60. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01587-4](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01587-4).
- (75) Chapman, R. G.; Ostuni, E.; Takayama, S.; Holmlin, R. E.; Yan, L.; Whitesides, G. M. Surveying for Surfaces That Resist the Adsorption of Proteins. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (34), 8303–8304. <https://doi.org/10.1021/ja000774f>.
- (76) Harder, P.; Grunze, M.; Dahint, R.; Whitesides, G. M.; Laibinis, P. E. Molecular Conformation in Oligo(Ethylene Glycol)-Terminated Self-Assembled Monolayers on Gold and Silver Surfaces Determines Their Ability to Resist Protein Adsorption. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (2), 426–436. <https://doi.org/10.1021/jp972635z>.
- (77) 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* **2017**, *33* (49), 13936–13944. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b03280>.
- (78) Nyquist, R. M.; Eberhardt, A. S.; Silks, L. A.; Li, Z.; Yang, X.; Swanson, B. I. Characterization of Self-Assembled Monolayers for Biosensor Applications. *Langmuir* **2000**, *16* (4), 1793–1800. <https://doi.org/10.1021/LA990018R/ASSET/IMAGES/LARGE/LA990018RF00006.JPEG>.
- (79) Mrksich, M.; Whitesides, G. M. Patterning Self-Assembled Monolayers Using Microcontact Printing: A New Technology for Biosensors? *Trends Biotechnol.* **1995**, *13* (6), 228–235. [https://doi.org/10.1016/S0167-7799\(00\)88950-7](https://doi.org/10.1016/S0167-7799(00)88950-7).
- (80) Chaki, N. K.; Vijayamohanan, K. Self-Assembled Monolayers as a Tunable Platform for Biosensor Applications. *Biosens. Bioelectron.* **2002**, *17* (1–2), 1–12. [https://doi.org/10.1016/S0956-5663\(01\)00277-9](https://doi.org/10.1016/S0956-5663(01)00277-9).
- (81) Wink, T.; Van Zuilen, S. J.; Bult, A.; Van Bennekorn, W. P. Self-Assembled Monolayers for Biosensors. *Analyst* **1997**, *122* (4), 43R–50R. <https://doi.org/10.1039/A606964I>.
- (82) 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.* **1998**, *68* (11), 1504. <https://doi.org/10.1063/1.115680>.
- (83) Jackman, R. J.; Wilbur, J. L.; Whitesides, G. M. Fabrication of Submicrometer Features on Curved Substrates by Microcontact Printing. *Science (80-.)*. **1995**, *269* (5224), 664–666. <https://doi.org/10.1126/science.7624795>.
- (84) Wilbur, J. L.; Kumar, A.; Kim, E.; Whitesides, G. M. Microfabrication by Microcontact Printing of Self-Assembled Monolayers. *Adv. Mater.* **1994**, *6* (7–8), 600–604. <https://doi.org/10.1002/adma.19940060719>.
- (85) Kumar, A.; Biebuyck, H. A.; Whitesides, G. M. Patterning Self-Assembled Monolayers: Applications in Materials Science. *Langmuir* **1994**, *10* (5), 1498–1511. <https://doi.org/10.1021/la00017a030>.
- (86) Piner, R. D.; Zhu, J.; Xu, F.; Hong, S.; Mirkin, C. A. “Dip-Pen” Nanolithography. *Science (80-.)*. **1999**, *283* (5402), 661–663. <https://doi.org/10.1126/science.283.5402.661>.

- (87) Hong, S.; Zhu, J.; Mirkin, C. A. Multiple Ink Nanolithography: Toward a Multiple-Pen Nano-Plotter. *Science* (80-.). **1999**, *286* (5439), 523–525. <https://doi.org/10.1126/science.286.5439.523>.
- (88) Ginger, D. S.; Zhang, H.; Mirkin, C. A. The Evolution of Dip-Pen Nanolithography. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2004**, *43* (1), 30–45. <https://doi.org/10.1002/anie.200300608>.
- (89) Maoz, R.; Frydman, E.; Cohen, S. R.; Sagiv, J. Constructive Nanolithography: Site-Defined Silver Self-Assembly on Nanoelectrochemically Patterned Monolayer Templates. *Adv. Mater.* **2000**, *12* (6), 424–429. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(200003\)12:6<424::AID-ADMA424>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200003)12:6<424::AID-ADMA424>3.0.CO;2-S).
- (90) Allard, S.; Forster, M.; Souharce, B.; Thiem, H.; Scherf, U. Organic Semiconductors for Solution-Processable Field-Effect Transistors (OFETs). *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47* (22), 4070–4098. <https://doi.org/10.1002/anie.200701920>.
- (91) Guo, X.; Baumgarten, M.; Müllen, K. Designing π -Conjugated Polymers for Organic Electronics. *Progress in Polymer Science*. Pergamon December 1, 2013, pp 1832–1908. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.09.005>.
- (92) Lu, H.; Li, X.; Lei, Q. Conjugated Conductive Polymer Materials and Its Applications: A Mini-Review. *Frontiers in Chemistry*. Frontiers Media S.A. September 6, 2021, p 728. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.732132>.
- (93) Facchetti, A. Semiconductors for Organic Transistors. *Mater. Today* **2007**, *10* (3), 28–37. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(07\)70017-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70017-2).
- (94) Anthony, J. E. Functionalized Acenes and Heteroacenes for Organic Electronics. *Chem. Rev.* **2006**, *106* (12), 5028–5048. <https://doi.org/10.1021/cr050966z>.
- (95) Schön, J. H.; Meng, H.; Bao, Z. Self-Assembled Monolayer Organic Field-Effect Transistors. *Nature* **2001**, *413* (6857), 713–716. <https://doi.org/10.1038/35099520>.
- (96) Smits, E. C. P.; Mathijssen, S. G. J.; Van Hal, P. A.; Setayesh, S.; Geuns, T. C. T.; Mutsaers, K. A. H. A.; Cantatore, E.; Wondergem, H. J.; Werzer, O.; Resel, R.; Kemerink, M.; Kirchmeyer, S.; Muzafarov, A. M.; Ponomarenko, S. A.; De Boer, B.; Blom, P. W. M.; De Leeuw, D. M. Bottom-up Organic Integrated Circuits. *Nature* **2008**, *455* (7215), 956–959. <https://doi.org/10.1038/nature07320>.
- (97) Ma, H.; Yip, H. L.; Huang, F.; Jen, A. K. Y. Interface Engineering for Organic Electronics. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20* (9), 1371–1388. <https://doi.org/10.1002/adfm.200902236>.
- (98) Don Park, Y.; Lim, J. A.; Lee, H. S.; Cho, K. Interface Engineering in Organic Transistors. *Mater. Today* **2007**, *10* (3), 46–54. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(07\)70019-6](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70019-6).
- (99) Stoliar, P.; Kshirsagar, R.; Massi, M.; Annibale, P.; Albonetti, C.; De Leeuw, D. M.; Biscarini, F. Charge Injection across Self-Assembly Monolayers in Organic Field-Effect Transistors: Odd-Even Effects. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (20), 6477–6484. <https://doi.org/10.1021/ja069235m>.
- (100) Shen, Y.; Hosseini, A. R.; Wong, M. H.; Malliaras, G. G. How To Make Ohmic Contacts to Organic Semiconductors. *ChemPhysChem*. John Wiley & Sons, Ltd January 23, 2004, pp 16–25. <https://doi.org/10.1002/cphc.200300942>.
- (101) Asyuda, A.; Gärtner, M.; Wan, X.; Burkhart, I.; Saßmannshausen, T.; Terfort, A.; Zharnikov, M. Self-Assembled Monolayers with Embedded Dipole Moments for Work Function Engineering of Oxide Substrates. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124* (16), 8775–8785. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00482>.
- (102) Crivillers, N.; Osella, S.; Van Dyck, C.; Lazzerini, G. M.; Cornil, D.; Liscio, A.; Di Stasio, F.; Mian, S.; Fenwick, O.; Reinders, F.; Neuburger, M.; Treossi, E.; Mayor, M.; Palermo, V.; Cacialli, F.; Cornil, J.; Samorì, P.; Crivillers, N.; Samorì, P.; Osella, S.; Van Dyck, C.; Cornil, D.; Cornil, J.; Lazzerini, G. M.; Di Stasio, F.; Mian, S.; Fenwick, O.; Cacialli, F.; Liscio, A.; Treossi, E.; Palermo, V.; Reinders, F.; Neuburger, M.; Mayor, M. Large Work Function Shift of Gold Induced by a Novel Perfluorinated Azobenzene-Based Self-Assembled Monolayer. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (3), 432–436. <https://doi.org/10.1002/adma.201201737>.
- (103) Aggeli, A.; Bell, M.; Boden, N.; Keen, J. N.; Knowles, P. F.; Bert de Boer, B.; Hadipour, A.; Magdalena Mandoc, M.; van Woudenberg, T.; M Blom, P. W.; de Boer, B.; Hadipour, A.; Mandoc, M. M.; van

- Woudenberg, T.; Blom, P. W. Tuning of Metal Work Functions with Self-Assembled Monolayers. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (5), 621–625. <https://doi.org/10.1002/adma.200401216>.
- (104) Maria Sushko, B. L.; Shluger, A. L.; Sushko, M. L.; Shluger, A. L. Rough and Fine Tuning of Metal Work Function via Chemisorbed Self-Assembled Monolayers. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (10–11), 1111–1114. <https://doi.org/10.1002/adma.200801654>.
- (105) Ruiz, R.; Papadimitratos, A.; Mayer, A. C.; Malliaras, G. G. Thickness Dependence of Mobility in Pentacene Thin-Film Transistors. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (14), 1795–1798. <https://doi.org/10.1002/adma.200402077>.
- (106) Chua, L. L.; Zaumseil, J.; Chang, J. F.; Ou, E. C. W.; Ho, P. K. H.; Sirringhaus, H.; Friend, R. H. General Observation of N-Type Field-Effect Behaviour in Organic Semiconductors. *Nature* **2005**, *434* (7030), 194–199. <https://doi.org/10.1038/nature03376>.
- (107) Sirringhaus, H. Reliability of Organic Field-Effect Transistors. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (38–39), 3859–3873. <https://doi.org/10.1002/adma.200901136>.
- (108) Lee, H. S.; Kim, D. H.; Cho, J. H.; Hwang, M.; Jang, Y.; Cho, K. Effect of the Phase States of Self-Assembled Monolayers on Pentacene Growth and Thin-Film Transistor Characteristics. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (32), 10556–10564. <https://doi.org/10.1021/ja800142t>.
- (109) Gooden, K.; Laudari, A.; Knotts, G.; Guha, S. Printed Dielectric-Based Organic Diodes and Transistors. *Flex. Print. Electron.* **2016**, *1* (1), 015004. <https://doi.org/10.1088/2058-8585/1/1/015004>.
- (110) Boulas, C.; Davidovits, J. V.; Rondelez, F.; Vuillaume, D. Suppression of Charge Carrier Tunneling through Organic Self-Assembled Monolayers. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76* (25), 4797. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.4797>.
- (111) Sekitani, T.; Zschieschang, U.; Klauk, H.; Someya, T. Flexible Organic Transistors and Circuits with Extreme Bending Stability. *Nat. Mater.* **2010**, *9* (12), 1015–1022. <https://doi.org/10.1038/nmat2896>.
- (112) Sekitani, T.; Yokota, T.; Zschieschang, U.; Klauk, H.; Bauer, S.; Takeuchi, K.; Takamiya, M.; Sakurai, T.; Someya, T. Organic Nonvolatile Memory Transistors for Flexible Sensor Arrays. *Science* (80-. J.) **2009**, *326* (5959), 1516–1519. <https://doi.org/10.1126/science.1179963>.
- (113) Klauk, H.; Zschieschang, U.; Pflaum, J.; Halik, M. Ultralow-Power Organic Complementary Circuits. *Nature* **2007**, *445* (7129), 745–748. <https://doi.org/10.1038/nature05533>.
- (114) Halik, M.; Klauk, H.; Zschieschang, U.; Schmid, G.; Dehm, C.; Schütz, M.; Malsch, S.; Effenberger, F.; Brunnbauer, M.; Stellacci, F. Low-Voltage Organic Transistors with an Amorphous Molecular Gate Dielectric. *Nature* **2004**, *431* (7011), 963–966. <https://doi.org/10.1038/nature02987>.
- (115) Collet, J.; Tharaud, O.; Chapoton, A.; Vuillaume, D. Low-Voltage, 30 Nm Channel Length, Organic Transistors with a Self-Assembled Monolayer as Gate Insulating Films. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76* (14), 1941. <https://doi.org/10.1063/1.126219>.
- (116) Tulevski, G. S.; Miao, Q.; Fukuto, M.; Abram, R.; Ocko, B.; Pindak, R.; Steigerwald, M. L.; Kagan, C. R.; Nuckolls, C. Attaching Organic Semiconductors to Gate Oxides: In Situ Assembly of Monolayer Field Effect Transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (46), 15048–15050. <https://doi.org/10.1021/ja044101z>.
- (117) Ringk, A.; Christian Roelofs, W. S.; Smits, E. C. P.; Van Der Marel, C.; Salzmann, I.; Neuhold, A.; Gelinck, G. H.; Resel, R.; De Leeuw, D. M.; Strohmriegl, P. N-Type Self-Assembled Monolayer Field-Effect Transistors for Flexible Organic Electronics. *Org. Electron.* **2013**, *14* (5), 1297–1304. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2013.02.016>.
- (118) Ringk, A.; Li, X.; Gholamrezaie, F.; Smits, E. C. P.; Neuhold, A.; Moser, A.; Van Der Marel, C.; Gelinck, G. H.; Resel, R.; De Leeuw, D. M.; Strohmriegl, P. N-Type Self-Assembled Monolayer Field-Effect Transistors and Complementary Inverters. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23* (16), 2016–2023. <https://doi.org/10.1002/adfm.201202888>.
- (119) Parry, A. V. S.; Lu, K.; Tate, D. J.; Urasinska-Wojcik, B.; Caras-Quintero, D.; Majewski, L. A.; Turner, M. L. Trichlorosilanes as Anchoring Groups for Phenylene-Thiophene Molecular Monolayer Field

- Effect Transistors. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24* (42), 6677–6683. <https://doi.org/10.1002/adfm.201401392>.
- (120) Mathijssen, S. G. J.; Smits, E. C. P.; Van Hal, P. A.; Wondergem, H. J.; Ponomarenko, S. A.; Moser, A.; Resel, R.; Bobbert, P. A.; Kemerink, M.; Janssen, R. A. J.; De Leeuw, D. M. Monolayer Coverage and Channel Length Set the Mobility in Self-Assembled Monolayer Field-Effect Transistors. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4* (10), 674–680. <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.201>.
- (121) Jäger, C. M.; Schmaltz, T.; Novak, M.; Khassanov, A.; Vorobiev, A.; Hennemann, M.; Krause, A.; Dietrich, H.; Zahn, D.; Hirsch, A.; Halik, M.; Clark, T. Improving the Charge Transport in Self-Assembled Monolayer Field-Effect Transistors: From Theory to Devices. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (12), 4893–4900. <https://doi.org/10.1021/ja401320n>.
- (122) Novak, M.; Ebel, A.; Meyer-Friedrichsen, T.; Jedaa, A.; Vieweg, B. F.; Yang, G.; Voitchovsky, K.; Stellacci, F.; Spiecker, E.; Hirsch, A.; Halik, M. Low-Voltage p- and n-Type Organic Self-Assembled Monolayer Field Effect Transistors. *Nano Lett.* **2011**, *11* (1), 156–159. <https://doi.org/10.1021/nl103200r>.
- (123) Waldrip, M.; Jurchescu, O. D.; Gundlach, D. J.; Bittle, E. G. Contact Resistance in Organic Field-Effect Transistors: Conquering the Barrier. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30* (20), 1904576. <https://doi.org/10.1002/adfm.201904576>.
- (124) An, D.; Liu, H.; Wang, S.; Li, X. Modification of ITO Anodes with Self-Assembled Monolayers for Enhancing Hole Injection in OLEDs. *Appl. Phys. Lett.* **2019**, *114* (15), 153301. <https://doi.org/10.1063/1.5086800>.
- (125) Deng, W.; Liang, X.; Kubiak, P. S.; Cameron, P. J. Molecular Interlayers in Hybrid Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (1), 1701544. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701544>.
- (126) Xiang, D.; Wang, X.; Jia, C.; Lee, T.; Guo, X. Molecular-Scale Electronics: From Concept to Function. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (7), 4318–4440. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00680>.
- (127) Mottaghi, M.; Lang, P.; Rodriguez, F.; Rumyantseva, A.; Yassar, A.; Horowitz, G.; Lenfant, S.; Tondelier, D.; Vuillaume, D. Low-Operating-Voltage Organic Transistors Made of Bifunctional Self-Assembled Monolayers. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17* (4), 597–604. <https://doi.org/10.1002/adfm.200600179>.
- (128) Tao, N. J. Electron Transport in Molecular Junctions. *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1* (3), 173–181. <https://doi.org/10.1038/nnano.2006.130>.
- (129) Chen, F.; Hihath, J.; Huang, Z.; Li, X.; Tao, N. J. Measurement of Single-Molecule Conductance. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 535–564. <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.58.032806.104523>.
- (130) Salomon, A.; Cahen, D.; Lindsay, S.; Tomfohr, J.; Engelkes, V. B.; Frisbie, C. D. Comparison of Electronic Transport Measurements on Organic Molecules. *Adv. Mater.* **2003**, *15* (22), 1881–1890. <https://doi.org/10.1002/adma.200306091>.
- (131) Cahill, D. G.; Braun, P. V.; Chen, G.; Clarke, D. R.; Fan, S.; Goodson, K. E.; Keblinski, P.; King, W. P.; Mahan, G. D.; Majumdar, A.; Maris, H. J.; Phillpot, S. R.; Pop, E.; Shi, L. Nanoscale Thermal Transport. II. 2003–2012. *Appl. Phys. Rev.* **2014**, *1* (1), 011305. <https://doi.org/10.1063/1.4832615>.
- (132) Losego, M. D.; Grady, M. E.; Sottos, N. R.; Cahill, D. G.; Braun, P. V. Effects of Chemical Bonding on Heat Transport across Interfaces. *Nat. Mater.* **2012**, *11* (6), 502–506. <https://doi.org/10.1038/nmat3303>.
- (133) Zhang, L.; Liu, L. Polymeric Self-Assembled Monolayers Anomalous Improve Thermal Transport across Graphene/Polymer Interfaces. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (34), 28949–28958. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b09605>.
- (134) Ossowski, J.; Rysz, J.; Krawiec, M.; Maciazek, D.; Postawa, Z.; Terfort, A.; Cyganik, P. Oscillations in the Stability of Consecutive Chemical Bonds Revealed by Ion-Induced Desorption. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54* (4), 1336–1340. <https://doi.org/10.1002/anie.201406053>.
- (135) Ossowski, J.; Rysz, J.; Terfort, A.; Cyganik, P. Substrate Studied by Static SIMS. Oscillation in

Stability of Consecutive Chemical Bonds. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (1), 459–470. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10762>.

- (136) Tao, Y. T. Structural Comparison of Self-Assembled Monolayers of n-Alkanoic Acids on the Surfaces of Silver, Copper, and Aluminum. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (10), 4350–4358. <https://doi.org/10.1021/ja00063a062>.
- (137) Bowers, C. M.; Liao, K. C.; Zaba, T.; Rappoport, D.; Baghbanzadeh, M.; Breiten, B.; Krzykawska, A.; Cyganik, P.; Whitesides, G. M. Characterizing the Metal-SAM Interface in Tunneling Junctions. *ACS Nano* **2015**, *9* (2), 1471–1477. <https://doi.org/10.1021/nn5059216>.
- (138) Krzykawska, A.; Szwed, M.; Ossowski, J.; Cyganik, P. Odd-Even Effect in Molecular Packing of Self-Assembled Monolayers of Biphenyl-Substituted Fatty Acid on Ag(111). *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (1), 919–928. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10806>.
- (139) Ossowski, J.; Wächter, T.; Silies, L.; Kind, M.; Noworolska, A.; Blobner, F.; Gnatek, D.; Rysz, J.; Bolte, M.; Feulner, P.; Terfort, A.; Cyganik, P.; Zharnikov, M. Thiolate versus Selenolate: Structure, Stability, and Charge Transfer Properties. *ACS Nano* **2015**, *9* (4), 4508–4526. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b01109>.
- (140) Ossowski, J.; Nascimbeni, G.; Zaba, T.; Verwüster, E.; Rysz, J.; Terfort, A.; Zharnikov, M.; Zojer, E.; Cyganik, P. Relative Thermal Stability of Thiolate- and Selenolate-Bonded Aromatic Monolayers on the Au(111) Substrate. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (50), 28031–28042. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09685>.
- (141) Stöhr, J. *NEXAFS Spectroscopy*; Springer Series in Surface Sciences; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1992. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-02853-7>.
- (142) Cyganik, P.; Buck, M.; Strunskus, T.; Shaporenko, A.; Wilton-Ely, J. D. E. T.; Zharnikov, M.; Wöll, C. Competition as a Design Concept: Polymorphism in Self-Assembled Monolayers of Biphenyl-Based Thiols. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (42), 13868–13878. <https://doi.org/10.1021/ja0640647>.
- (143) Benninghoven, A.; Rüdenauer, F. G.; Werner, H. W. *Secondary Ion Mass Spectrometry: Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications and Trends*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1987.
- (144) Rading, D.; Kersting, R.; Benninghoven, A. Secondary Ion Emission from Molecular Overlayers: Thiols on Gold. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **2000**, *18* (2), 312–319. <https://doi.org/10.1116/1.582185>.
- (145) Redhead, P. A. Thermal Desorption of Gases. *Vacuum* **1962**, *12* (4), 203–211. [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(62\)90978-8](https://doi.org/10.1016/0042-207X(62)90978-8).
- (146) Rodríguez, L. M.; Gayone, J. E.; Sánchez, E. A.; Grizzi, O.; Blum, B.; Salvarezza, R. C. Room-Temperature Kinetics of Short-Chain Alkanethiol Film Growth on Ag(111) from the Vapor Phase. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (14), 7095–7097. <https://doi.org/10.1021/jp061319u>.
- (147) Crudden, C. M.; Horton, J. H.; Narouz, M. R.; Li, Z.; Smith, C. A.; Munro, K.; Baddeley, C. J.; Larrea, C. R.; Drevniok, B.; Thanabalasingam, B.; McLean, A. B.; Zenkina, O. V.; Ebralidze, I. I.; She, Z.; Kraatz, H. B.; Mosey, N. J.; Saunders, L. N.; Yagi, A. Simple Direct Formation of Self-Assembled N-Heterocyclic Carbene Monolayers on Gold and Their Application in Biosensing. *Nat. Commun.* **2016**, *7* (1), 1–7. <https://doi.org/10.1038/ncomms12654>.
- (148) Larrea, C. R.; Baddeley, C. J.; Narouz, M. R.; Mosey, N. J.; Horton, J. H.; Crudden, C. M. N-Heterocyclic Carbene Self-Assembled Monolayers on Copper and Gold: Dramatic Effect of Wingtip Groups on Binding, Orientation and Assembly. *ChemPhysChem* **2017**, *18* (24), 3536–3539. <https://doi.org/10.1002/cphc.201701045>.
- (149) Maksymovych, P.; Voznyy, O.; Dougherty, D. B.; Sorescu, D. C.; Yates, J. T. Gold Adatom as a Key Structural Component in Self-Assembled Monolayers of Organosulfur Molecules on Au(111). *Prog. Surf. Sci.* **2010**, *85* (5–8), 206–240. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2010.05.001>.
- (150) Metzger, R. M.; Chen, B.; Höpfner, U.; Lakshmikantham, M. V.; Vuillaume, D.; Kawai, T.; Wu, X.; Tachibana, H.; Hughes, T. V.; Sakurai, H.; Baldwin, J. W.; Hosch, C.; Cava, M. P.; Brehmer, L.; Ashwell, G. J. Unimolecular Electrical Rectification in Hexadecylquinolinium

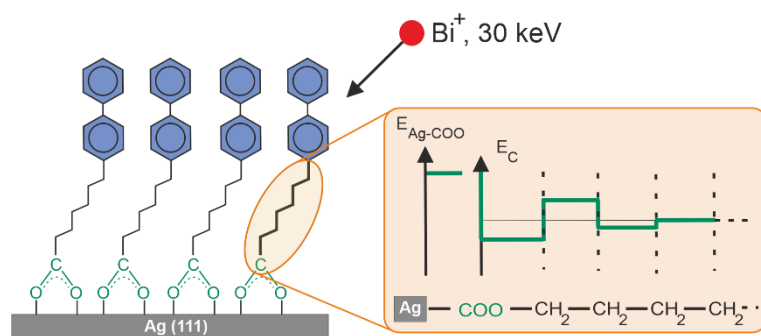
- Tricyanoquinodimethanide. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (43), 10455–10466. <https://doi.org/10.1021/ja971811e>.
- (151) Akkerman, H. B.; Blom, P. W. M.; De Leeuw, D. M.; De Boer, B. Towards Molecular Electronics with Large-Area Molecular Junctions. *Nature* **2006**, *441* (7089), 69–72. <https://doi.org/10.1038/nature04699>.
- (152) Weiss, E. A.; Chiechi, R. C.; Kaufman, G. K.; Kriebel, J. K.; Li, Z.; Duati, M.; Rampi, M. A.; Whitesides, G. M. Influence of Defects on the Electrical Characteristics of Mercury-Drop Junctions: Self-Assembled Monolayers of n-Alkanethiolates on Rough and Smooth Silver. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (14), 4336–4349. <https://doi.org/10.1021/ja0677261>.
- (153) Chiechi, R. C.; Weiss, E. A.; Dickey, M. D.; Whitesides, G. M. Eutectic Gallium-Indium (EGaIn): A Moldable Liquid Metal for Electrical Characterization of Self-Assembled Monolayers. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47* (1), 142–144. <https://doi.org/10.1002/anie.200703642>.
- (154) Baghbanzadeh, M.; Bowers, C. M.; Rappoport, D.; Zaba, T.; Yuan, L.; Kang, K.; Liao, K. C.; Gonidec, M.; Rothmund, P.; Cyganik, P.; Aspuru-Guzik, A.; Whitesides, G. M. Anomalous Rapid Tunneling: Charge Transport across Self-Assembled Monolayers of Oligo(Ethylene Glycol). *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (22), 7624–7631. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b02770>.
- (155) Thuo, M. M.; Reus, W. F.; Nijhuis, C. A.; Barber, J. R.; Kim, C.; Schulz, M. D.; Whitesides, G. M. Odd-Even Effects in Charge Transport across Self-Assembled Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (9), 2962–2975. <https://doi.org/10.1021/ja1090436>.
- (156) Baghbanzadeh, M.; Bowers, C. M.; Rappoport, D.; Zaba, T.; Gonidec, M.; Al-Sayah, M. H.; Cyganik, P.; Aspuru-Guzik, A.; Whitesides, G. M. Charge Tunneling along Short Oligoglycine Chains. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54* (49), 14743–14747. <https://doi.org/10.1002/anie.201507271>.
- (157) Bowers, C. M.; Rappoport, D.; Baghbanzadeh, M.; Simeone, F. C.; Liao, K. C.; Semenov, S. N.; Zaba, T.; Cyganik, P.; Aspuru-Guzik, A.; Whitesides, G. M. Tunneling across SAMs Containing Oligophenyl Groups. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (21), 11331–11337. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01253>.
- (158) Pinson, J.; Podvorica, F. Attachment of Organic Layers to Conductive or Semiconductive Surfaces by Reduction of Diazonium Salts. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34* (5), 429–439. <https://doi.org/10.1039/B406228K>.
- (159) Liu, G.; Böcking, T.; Gooding, J. J. Diazonium Salts: Stable Monolayers on Gold Electrodes for Sensing Applications. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *600* (2), 335–344. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.09.012>.
- (160) Mattiuzzi, A.; Lenne, Q.; Carvalho Padilha, J.; Troian-Gautier, L.; Leroux, Y. R.; Jabin, I.; Lagrost, C. Strategies for the Formation of Monolayers From Diazonium Salts: Unconventional Grafting Media, Unconventional Building Blocks. *Front. Chem.* **2020**, *8*, 559. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00559>.
- (161) Kirmse, W. *Carbene Chemistry*, 2nd ed.; Academic Press: New York, 1971.
- (162) Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. A Stable Crystalline Carbene. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (1), 361–363. <https://doi.org/10.1021/ja00001a054>.
- (163) Weidner, T.; Baio, J. E.; Mundstock, A.; Große, C.; Karthäuser, S.; Bruhn, C.; Siemeling, U. NHC-Based Self-Assembled Monolayers on Solid Gold Substrates. *Aust. J. Chem.* **2011**, *64* (8), 1177–1179. <https://doi.org/10.1071/CH11173>.
- (164) Angove, E.; Grillo, F.; Früchtl, H. A.; Veinot, A. J.; Singh, I.; Horton, J. H.; Crudden, C. M.; Baddeley, C. J. Highly Ordered N-Heterocyclic Carbene Monolayers on Cu(111). *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13* (8), 2051–2056. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.1c04073>.
- (165) Choi, Y.; Park, C. S.; Tran, H. V.; Li, C. H.; Crudden, C. M.; Lee, T. R. Functionalized N-Heterocyclic Carbene Monolayers on Gold for Surface-Initiated Polymerizations. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14* (39), 44969–44980. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c10985>.
- (166) Lovat, G.; Doud, E. A.; Lu, D.; Kladnik, G.; Inkpen, M. S.; Steigerwald, M. L.; Cvetko, D.; Hybertsen, M. S.; Morgante, A.; Roy, X.; Venkataraman, L. Determination of the Structure and Geometry of N-

Heterocyclic Carbenes on Au(111) Using High-Resolution Spectroscopy. *Chem. Sci.* **2019**, *10* (3), 930–935. <https://doi.org/10.1039/C8SC03502D>.

- (167) Jain, M.; Gerstmann, U.; Schmidt, W. G.; Aldahhak, H. Adatom Mediated Adsorption of N-Heterocyclic Carbenes on Cu(111) and Au(111). *J. Comput. Chem.* **2022**, *43* (6), 413–420. <https://doi.org/10.1002/jcc.26801>.
- (168) 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* **2015**, *119* (46), 25929–25944. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07899>.
- (169) Lavrich, D. J.; Wetterer, S. M.; Bernasek, S. L.; Scoles, G. Physisorption and Chemisorption of Alkanethiols and Alkyl Sulfides on Au(111). *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (18), 3456–3465. <https://doi.org/10.1021/jp980047v>.
- (170) Baghbanzadeh, M.; Simeone, F. C.; Bowers, C. M.; Liao, K. C.; Thuo, M.; Baghbanzadeh, M.; Miller, M. S.; Carmichael, T. B.; Whitesides, G. M. Odd-Even Effects in Charge Transport across n-Alkanethiolate-Based SAMs. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (48), 16919–16925. <https://doi.org/10.1021/ja509436k>.
- (171) Kang, S.; Park, S.; Kang, H.; Cho, S. J.; Song, H.; Yoon, H. J. Tunneling and Thermoelectric Characteristics of N-Heterocyclic Carbene-Based Large-Area Molecular Junctions. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (60), 8780–8783. <https://doi.org/10.1039/C9CC01585J>.
- (172) Zhukhovitskiy, A. V.; Mavros, M. G.; Queeney, K. T.; Wu, T.; Voorhis, T. Van; Johnson, J. A. Reactions of Persistent Carbenes with Hydrogen-Terminated Silicon Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (27), 8639–8652. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b04962>.
- (173) Franz, M.; Chandola, S.; Koy, M.; Zielinski, R.; Aldahhak, H.; Das, M.; Freitag, M.; Gerstmann, U.; Liebig, D.; Hoffmann, A. K.; Rosin, M.; Schmidt, W. G.; Hogan, C.; Glorius, F.; Esser, N.; Dähne, M. Controlled Growth of Ordered Monolayers of N-Heterocyclic Carbenes on Silicon. *Nat. Chem.* **2021**, *13* (9), 828–835. <https://doi.org/10.1038/s41557-021-00721-2>.
- (174) Meier, L.; Schmidt, W. G. Adsorption of Cyclic (Alkyl) (Amino) Carbenes on Monohydride Si(001) Surfaces: Interface Bonding and Electronic Properties. *J. Phys. Chem. C* **2023**, *127* (4), 1973–1980. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c07316>.

6. Dodatki

- **Dodatek A** – przedruki prac składających się na rozprawę doktorską
- **Dodatek B** – oświadczenia współautorów



Publikacja A



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2019, 21, 13411

Received 12th April 2019,
Accepted 6th June 2019

DOI: 10.1039/c9cp02061f

rsc.li/pccp

Oscillation in the stability of consecutive chemical bonds at the molecule–metal interface – the case of ionic bonding†

Mateusz Wróbel,^a Jakub Ossowski,^a Mariusz Krawiec,^b Krzysztof Koziół,^c
Paweł Dąbczyński^a and Piotr Cyganik^{a,*}

Ion-induced desorption was successfully applied for the analysis of the stability of chemical bonds at the molecule–metal interface in the case of ionic bonding. The obtained experimental data combined with the results of the DFT calculations reveal the effect of positional oscillations in the stability of consecutive chemical bonds, which has general character in chemistry.

Analysis of bonding stability at the molecule–electrode interface is of fundamental importance for various applications of organic materials, such as in the rapidly developing field of molecular electronics.^{1–4} However, the analysis of the stability of this particular interface remains extremely difficult for both experimental and theoretical approaches. Recently, a new experimental approach based on static secondary ion mass spectrometry (S-SIMS) has been proposed to address this issue.⁵ S-SIMS experiments have been conducted for self-assembled monolayers (SAMs),^{6,7} which are known to form well-defined organic nanostructures and have been extensively used as a prototype system for molecule–metal interface analysis.

To probe the impacts of the bonding group and the type of metal substrate on the stability of the molecule–metal interface, the aforementioned S-SIMS experiments were performed for a homologue series of SAMs formed by BPnS(Se) (CH₃–(C₆H₄)₂–(CH₂)_n–S(Se), *n* = 2–6) molecules on Au(111)⁵ and Ag(111)⁸ substrates. In BPnS(Se)/Au(Ag) SAMs, an aliphatic linker of a variable length (parameter *n*) is inserted between the biphenyl moiety (BP) and the S or Se headgroup atom responsible for the covalent bonding to the metal substrate.^{9–13} The S-SIMS analysis of BPnS(Se)/Au(Ag) SAMs revealed positional oscillations in the stability of consecutive chemical bonds at the molecule–metal interface.^{5,8} This information was obtained by monitoring the

ion-induced emission of different molecular fragments, which reflects fine changes in the stability of the internal molecular bonds. It was concluded that the amplitude of these oscillations increases with the strength of the molecule–metal bonding *via* the headgroup atom (S or Se) and vanishes quickly from the molecule–metal interface into the middle of the aliphatic chain.^{5,8} To explain the observed oscillations, a simple model was proposed, assuming that the origin of this effect is related to the breaking of the translational symmetry in the molecules.⁵ Importantly, the mechanism leading to the bond stability oscillation was then also used to explain the similar efficiency of charge transfer through the C–S–Au and C–Se–Au interfaces in SAMs,¹⁴ and the higher thermal stability of the former system.¹⁵

Overall, these experiments indicate that the oscillation effect is directly responsible for the correlations between bonding stability, thermal stability, and conductivity at the molecule–metal interface. To date, oscillation in the stability of consecutive chemical bonds at the molecule–metal interface was observed only in SAMs that are bonded to the metal substrate *via* strong covalent bonds formed by the S or Se headgroup.^{6,16,17}

Given the importance of this effect for the fundamental properties of the molecule–metal interface, the objective of this work was to investigate its generality for other types of molecule–metal interfaces. To achieve this goal, in the current study we have experimentally and theoretically analysed SAMs where the molecule headgroup is extended from a single atom (S or Se) into a chemical group (COO[–]) that binds the molecule to the metal substrate *via* ionic bonds.^{18,19} For a systematic comparison, it is desirable to conduct such experiments for monolayers that have an analogous structure to that of the BPnS(Se)/Au(Ag) SAM model system, but with the COO[–] headgroup. Such analysis became possible only recently,^{20,21} after the first microscopic and spectroscopic analysis of the BPnCOO/Ag (C₆H₅–C₆H₄–(CH₂)_n–COO/Ag, *n* = 1–4) SAMs where the top methylene group was omitted to maintain the total length of the molecule, and thus the intermolecular interactions, similar to the BPnS(Se)/Ag analogue (see Fig. 1). Detailed comparison of BP2S/Ag and BP2COO/Ag demonstrated that both types of

^a Smoluchowski Institute of Physics, Jagiellonian University, Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków, Poland. E-mail: piotr.cyganik@uj.edu.pl

^b Institute of Physics, Maria Curie-Skłodowska University, Pl. M. Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin, Poland

^c Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Poland

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c9cp02061f

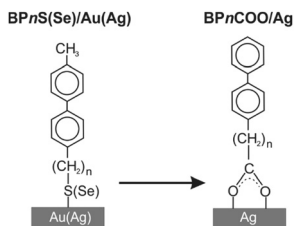


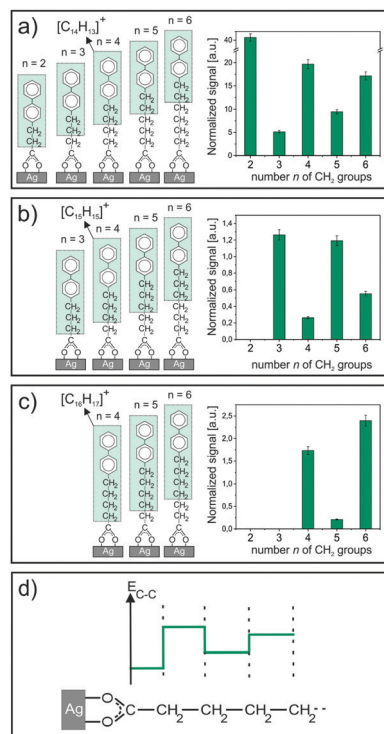
Fig. 1 Schematic presentation of the BPnCOO/Ag SAMs used in the current studies (where molecule–metal bonding is formed by bidentate ion bonding of the carboxylic group with the Ag substrate) in comparison with the BPnS(Se)/Au(Ag) SAMs that were analysed in previous experiments (where covalent bonding of either S or Se atoms binds the molecules to the Au or Ag substrates).

SAMs form fully analogous structures with respect to the unit cell and packing density; however, superior 2D ordering was obtained for BP2COO/Ag despite its *ca.* 300 times shorter formation time.²⁰ The modification of the molecule–metal bonding upon head group modification (covalent –S/Ag *versus* ionic –COO/Ag) was visible in these experiments²⁰ *via* a significant negative shift in the C 1s binding energy observed in the X-ray photoelectron spectra (XPS), which can be attributed to the dipole layer formation at the molecule–metal interface²² consistent with the negative charging of oxygen atoms upon formation of the –COO/Ag bonding. Further analysis of the BPnCOO/Ag series indicated yet another important similarity between the BPnCOO/Ag and BPnS(Se)/Ag SAMs *i.e.*, the structural odd–even effect in which the packing density and orientation of molecules towards the substrate depend on whether the value of the parameter *n* is odd or even.²¹ This structural analysis was performed only for compounds with *n* = 1–4 that are commercially available. By contrast, the S-SIMS analysis of the bond stability oscillation effect in the BPnS(Se)/Ag SAMs was performed for the series with *n* = 2–6.^{5,8} Therefore, for the current S-SIMS analysis of the BPnCOO/Ag series, it was necessary to synthesize the missing compounds with *n* = 5 and 6 (for details see the ESI†). To simplify the preparation procedure, we decided to use ethanol instead of a THF : *n*-hexadecane (1 : 1) mixture as the solvent for BPnCOO/Ag SAM formation. Considering the extension of the analysed series and the modification of the solvent for film formation, prior to the S-SIMS analysis, we performed a complete series of infrared reflection absorption spectroscopy (IRRAS) and XPS analyses to spectroscopically characterize the entire series of BPnCOO/Ag SAMs with *n* = 1–6. The obtained spectra and experimental details are presented in the ESI†. In brief, this analysis confirmed that: (i) all members of the series form well-defined monolayers with bidentate bonding of the COO– group with the Ag(111) substrate, (ii) the odd–even effect is observed with the odd-numbered members exhibiting higher inclination of the biphenyl part, which is partially compensated by the tilting of the COO– plane towards the Ag(111) substrate and results in lowering the film thickness and packing density compared to the even-numbered members, and (iii) the phase of this odd–even effect is the same as that for the BPnS(Se)/Ag SAMs (Fig. S1–S3 in the ESI†). This analysis verifies that for *n* = 2–6, the BPnCOO/Ag and BPnS(Se)/Ag series form analogous systems where the difference in the

intermolecular interactions can be minimized to determine the role of the molecule–metal interface in the bond stability analysis by S-SIMS.

The representative S-SIMS spectra for positive and negative secondary ions are presented in Fig. S4 (ESI†) for the BP5COO/Ag system. We note at this point that, although S-SIMS analysis of SAMs is quite well-documented in the literature,^{5,8,14,15,23–28} to the best of our knowledge, such studies of SAMs where the COO– group was used as the headgroup have not been reported to date. Previous S-SIMS studies of SAMs on a metal substrate, which were performed mainly for different types of thiols,^{23–26,28} and more recently for selenols,^{5,8,14,15} indicated significant emission of complete molecules, different molecular fragments and characteristic molecule (M)–metal (Me) cluster ions (M_xMe_y), which are considered to be a fingerprint of the molecule–metal bond formation. A similar emission pattern was also observed in the current studies of the BPnCOO/Ag SAMs, which can be chemically identified *via* emission of complete molecular ions M^- ($M = C_6H_5-C_6H_4-(CH_2)_n-COO$) and molecule–metal clusters such as $MAg^{+/-}$, MAg_2^+ and M_2Ag^- (see Fig. S4 in the ESI†).

Considering the effect of oscillation in the stability of consecutive chemical bonds, we have focused our analysis on the emission of different molecular fragments following the methodology proposed in previous studies^{5,8} of the BPnS(Se)/Ag(Au) SAMs for which this effect was initially observed. To minimize the impact of ionization probability on the emission process, we analysed the oscillation in the stability of consecutive chemical bonds only by the emission of a given molecular fragment for the whole investigated series of the BPnCOO/Ag SAMs. We started our analysis with the emission of $C_6H_5-C_6H_4-CH_2^+$ ($C_{13}H_{11}^+$) secondary ions. As indicated in Fig. 2a, to desorb this particular fragment from the BPnCOO/Au(111) SAMs with an increasing number *n* along the homologous series, consecutive chemical bonds have to be cleaved along the aliphatic linker. The analysis of the efficiency of this process as a function of the parameter *n* exhibits a clear oscillation as shown in Fig. 2a. We can associate the more effective emission of this fragment for a particular value of parameter *n* with the lower stability of a given chemical bond that must be cleaved to allow for its emission. Thus, the oscillating emission efficiency is directly associated with the respective oscillations in the stability of consecutive chemical bonds. The amplitude of these oscillations diminishes upon moving from the headgroup– $(CH_2)_n$ interface towards the middle of the aliphatic chain. To prove that the observation of these oscillation is not associated with a particular ($C_{13}H_{11}^+$) molecular fragment, we also analysed the emission of fragments that are longer by one or two CH_2 groups *i.e.*, for $C_6H_5-C_6H_4-CH_2-CH_2^+$ ($C_{14}H_{13}^+$) and $C_6H_5-C_6H_4-CH_2-CH_2-CH_2^+$ ($C_{15}H_{15}^+$). Although for longer fragments our analysis must be limited to the series with *n* = 3–6 and *n* = 4–6 for $C_{14}H_{13}^+$ and $C_{15}H_{15}^+$, respectively, it reveals a similar effect of oscillations (Fig. 2b and c). Importantly, in each case, the phase of the observed oscillation is the same, *i.e.*, the emission associated with the termination of the C^0-C^1 chemical bond (between carbon C^0 from the carboxylic group and carbon C^1 from the first methyl



group of the linker) is higher than the emission resulting from the termination of the consecutive C^1-C^2 chemical bond (between the carbons from the first and second methyl groups of the linker) and so on. Thus, regardless of the type of analysed fragment, we can conclude that the same type of oscillation in the stability of consecutive chemical bonds is present in the BPnCOO/Ag system, as schematically summarized in Fig. 2d starting with low stability of the C^0-C^1 bond that served as the source of the observed oscillation. To corroborate our experimental observation of positional oscillations in the stability of consecutive chemical bonds by theoretical analysis, we performed density functional theory (DFT) calculations (see the ESI† for details). To simplify the analysis of bond energies, we conducted calculations for a model of isolated molecules bonded to the Ag(111) surface (simulated by a bilayer cluster containing 18 Ag atoms) *via* the carboxylic group assuming bidentate bonding deduced from our spectroscopic analysis. To enable clear observation of the possible oscillation effect, we performed our calculations for the two longest members of the BPnCOO/Ag ($n = 2-6$) homologue series, *i.e.*, for BP5COO/Ag and BP6COO/Ag. As documented by the data presented in Fig. 3a, for the BP5COO/Ag system, the energies of the chemical bonds between the

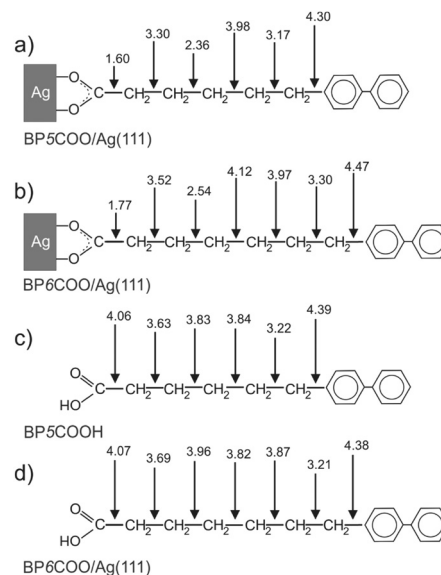


Fig. 3 Schematic summary of the DFT calculation results for individual bond energies (in [eV]) for: BP5COO/Ag(111) (a), BP6COO/Ag(111) (b), the free BP5COOH molecule (c), and the free BP6COOH molecule (d).

consecutive carbons of the aliphatic chain exhibit clear alternating changes, confirming the effect of the experimentally observed oscillations. Importantly, the phase of these calculated oscillations is the same as that found by our S-SIMS analysis *i.e.*, the C^0-C^1 bond has a lower energy than the consecutive C^1-C^2 bond followed by a higher bonding energy of the C^2-C^3 bond and so on. Similar DFT calculations were also conducted for the longer BP6COO/Ag system, which also exhibits similar oscillation behaviour with the same phase of oscillations for consecutive chemical bonds of $C^0-C^1-C^2-C^3-C^4$, as shown in Fig. 3b. However, the stability sequence for the $C^4-C^5-C^6$ bonds is opposite to this trend. This effect can be understood considering that both ends of the aliphatic chain are sources of oscillations due to the breaking of translational symmetry, whereas for the BP5COO/Ag system, both oscillations are in phase along the whole aliphatic chain; for BP6COOH/Ag, these two oscillations meet with opposite phase.

To analyse the impact of the molecule–metal bonding on the oscillation behaviour, we also performed DFT calculations for the free molecules of BP5COOH and BP6COOH. These results are presented in Fig. 3c and d, respectively. In this case, our calculations also show alternating stability of consecutive chemical bonds along the aliphatic chain. This observation confirms that this effect is indeed related to the breaking of translational symmetry, and therefore should also be observed for the free molecules given its general character in organic chemistry. However, for both free molecules, the phase of these oscillations at the carboxylic end of the aliphatic chain, defined by the relative stability of the $C^0-C^1-C^2-C^3$ bonds, is opposite to that observed for the same molecules bonded to the Ag(111) substrate. This observation is of paramount importance for understanding our experimental analysis by S-SIMS. Since the phase of oscillations in the S-SIMS data is consistent only with

the molecule bonded with the substrate, the signal of the respective fragments arises directly from the breaking of chemical bonds in the original SAM structure and not from the termination of these chemical bonds in desorbed molecules that are transferred into the gas phase as a secondary result of the ion beam impact. Thus, the present experiments with the BPnCOO/Ag SAMs confirm, for the first time, that an approach based on the application of S-SIMS directly probes the original molecule-metal interface. We would like to stress that such analysis was not possible in previous experiments⁵ with the BPnS(Se)/Au SAMs because the phase of these oscillations as analysed by DFT calculations was the same for both adsorbed and free molecules.

As a final observation, we note that also in the case of free molecules, the oscillations propagating from both ends lead to the in phase behaviour for BP6COOH and the out of phase behaviour for the BP5COOH molecule. However, this effect is reversed and much weaker compared to that for the adsorbed molecules due to the inverted phase and the much lower amplitude of the oscillation at the carboxylic end of the free molecules.

In conclusion, S-SIMS analysis of the stability of chemical bonds at the molecule-metal interface for the BPnCOO/Ag series provided two crucial findings. First, it was experimentally demonstrated that the effect of positional oscillations in the stability of consecutive chemical bonds has a very general character for molecular films and can also be observed for the monolayers formed by ionic bonding to the metal surface. Second, the combination of our experiments with DFT analysis not only confirmed this observation but also provided the first direct evidence that our experimental approach based on S-SIMS probes the original molecule-metal interface in this type of nanostructures.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The authors would like to thank Mr Marek Drozdek (Department of Chemistry, Jagiellonian University) for his assistance in collecting the XPS data presented in the ESI.† This work was supported financially by the National Science Centre Poland (grant UMO-2015/19/B/ST5/01636). The XPS and SIMS systems were purchased with the financial support of the European Regional Development Fund (grant POIG.02.02.00-12-023/08).

Notes and references

- 1 A. Vilan, D. Aswal and D. Cahen, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 4248.
- 2 S. Casalini, C. A. Bortolotti, F. Leonardi and F. Biscarini, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 40–71.
- 3 T. Schmaltz, G. Sforazzini, T. Reichert and H. Frauenrath, *Adv. Mater.*, 2017, **29**, 1605286.
- 4 H. Jeong, D. Kim, D. Xiang and T. Lee, *ACS Nano*, 2017, **11**, 6511.
- 5 J. Ossowski, J. Rysz, M. Krawiec, D. Maciazek, Z. Postawa, A. Terfort and P. Cyganik, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 1336–1340.
- 6 J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo and G. M. Whitesides, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 1103–1170.
- 7 J. J. Gooding and S. Ciampi, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 2704.
- 8 J. Ossowski, J. Rysz, A. Terfort and P. Cyganik, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 459–470.
- 9 P. Cyganik, M. Buck, W. Azzam and C. Wöll, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 4989–4996.
- 10 P. Cyganik, K. Szelagowska-Kunstman, A. Terfort and M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 15466–15473.
- 11 H. T. Rong, S. Frey, Y. J. Yang, M. Zharnikov, M. Buck, M. Wühn, C. Wöll and G. Helmchen, *Langmuir*, 2001, **17**, 1582–1593.
- 12 T. Weidner, A. Shaporenko, J. Müller, T. Schmid, P. Cyganik, A. Terfort and M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 12495–12506.
- 13 M. Zharnikov, S. Frey, H.-T. Rong, Y.-J. Yang, K. Heister, M. Buck and M. Grunze, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 3359–3362.
- 14 J. Ossowski, T. Wächter, L. Silies, M. Kind, A. Noworolska, F. Blobner, D. Gnatek, J. Rysz, M. Bolte, P. Feulner, A. Terfort, P. Cyganik and M. Zharnikov, *ACS Nano*, 2015, **9**, 4508–4526.
- 15 J. Ossowski, G. Nascimbeni, T. Zaba, E. Verwüster, J. Rysz, A. Terfort, M. Zharnikov, E. Zojer and P. Cyganik, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 28031.
- 16 H. Häkkinen, *Nat. Chem.*, 2012, **4**, 443–455.
- 17 E. De la Llave and D. A. Scherlis, *Langmuir*, 2010, **26**, 173.
- 18 Y. T. Tao, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 4350.
- 19 C. M. Bowers, K. C. Liao, T. Zaba, D. Rappoport, M. Baghbanzadeh, B. Breiten, A. Krzykawska, P. Cyganik and G. M. Whitesides, *ACS Nano*, 2015, **9**, 1471.
- 20 A. Krzykawska, J. Ossowski, T. Zaba and P. Cyganik, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 5748–5751.
- 21 A. Krzykawska, M. Szwed, J. Ossowski and P. Cyganik, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 919–928.
- 22 T. Taucher, I. Hehn, O. T. Hofmann, M. Zharnikov and E. Zojer, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 3428.
- 23 M. J. Tarlov and J. G. Newman, *Langmuir*, 1992, **8**, 1398–1405.
- 24 P. Cyganik, E. Vandeweert, Z. Postawa, J. Bastiaansen, F. Vervaecke, P. Lievens, R. E. Silverans and N. Winograd, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 5085.
- 25 D. Rading, R. Kersting and A. Benninghoven, *J. Vac. Sci. Technol., A*, 2000, **18**, 312–319.
- 26 B. Arezaki, A. Delcorte, B. J. Garrison and P. Bertrand, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 6832–6840.
- 27 H. Y. Nie, *Anal. Chem.*, 2010, **82**, 3371–3376.
- 28 C. Zhou, J. C. Jones, A. Trionfi, J. W. P. Hsu and A. Walker, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 5400–5409.

Supplementary Information

Oscillation in the stability of consecutive chemical bonds at the molecule-metal interface – the case of ionic bonding

Mateusz Wróbel^a, Jakub Ossowski^a, Mariusz Krawiec^b, Krzysztof Koziół^c,
Paweł Dąbczyński^a, and Piotr Cyganik*^a

^a Smoluchowski Institute of Physics, Jagiellonian University, Łojasiewicza 11,
30-348 Kraków, Poland.

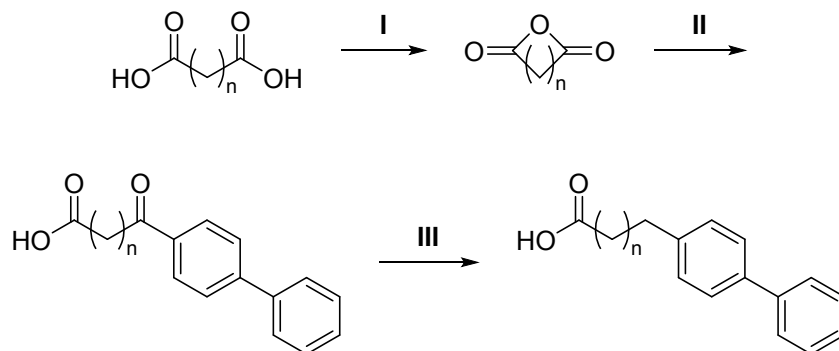
^b Institute of Physics, Maria Curie-Skłodowska University, Pl M Curie Skłodowskiej 1,
20-031 Lublin, Poland.

^c Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Poland.

* Corresponding author: Piotr Cyganik, Email: piotr.cyganik@uj.edu.pl

Synthesis

The BP n COOH compounds with $n = 5$ and $n = 6$ were synthesized from adipic and pimelic acid respectively, according to the following scheme:



Conditions:

I Ac₂O (10 eq.), reflux 2 h

II Biphenyl (1 eq.), AlCl₃, PhNO₂, RT, 20 h

III N₂H₄, KOH, triethylene glycol, 210 °C, 4 h

Procedures

The reactions were performed using modified literature procedures.^{1,2}

I Appropriate dicarboxylic acid was refluxed in acetic anhydride (10 eq.) for 2 hours. The excess of anhydride was removed on rotary evaporator. The resulting brown, dense, viscous liquid was subjected to vacuum distillation, yielding clear, colorless viscous oil (Yield: 70 % for $n = 5$ and 64 % for $n = 6$). The anhydrides were immediately subjected to the next step.

II To a round bottom flask, containing 2.5 eq. of anhydrous aluminium chloride, nitrobenzene (1 mL/mmol of substrate) and biphenyl (1 eq.) were added. The resulting mixture was cooled in an ice bath. Appropriate anhydride, dissolved in nitrobenzene, was added dropwise. After the addition, the reaction mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for additional 20 hours. The reaction was quenched by careful addition of concentrated HCl. Reaction mixture was diluted with water. The brown precipitate was filtered, dried under vacuum and purified by flash chromatography (SiO₂, DCM:acetone = 2:1), yielding both ketoacids in 20 % yield as off-white powders.

III Reductions were performed, using Huang Minlon modification of Wolff-Kishner reaction, using 1 eq of ketoacid, 3.5 eq of KOH and 3 eq of 85 % hydrazine hydrate in triethylene glycol (1.5 mL/mmol of ketoacid). The reaction mixture was heated in an oil bath at 210 °C under air-cooled reflux condenser. After 4 hours the excess hydrazine was distilled off. The reaction mixture was allowed to cool to room temperature, then poured onto ice-cold water. Aqueous layer was acidified to pH=2 using concentrated HCl and extracted 3 times with chloroform. Organic extracts were combined, washed two times with water and dried over anhydrous MgSO₄. The solvent was evaporated under reduced pressure, yielding beige, crude product, which was purified using flash chromatography (SiO₂, Hexanes:Ethyl acetate = 4:1). The yields for $n = 5$ and $n = 6$ were 75 % and 80 % respectively. The spectroscopic data for the products are in agreement with previously reported ones.¹

SAM Preparation

Ethanol (99,8%) was obtained from POCH (Poland) and used without further purification. The BP n COOH molecules (C₆H₅–C₆H₄–(CH₂) _{n} –COOH) were purchased from Alfa Aesar ($n = 1,2$) and Wako ($n = 3,4$) and used without further purification.

For all used techniques, substrates were prepared by evaporating c.a 35 Å of chromium, then c.a. 1000 Å silver (rate ~1,0 Å/s, room temperature) onto polished silicon wafers (ITME, Warsaw). Chromium was used to improve the adhesion between silver layer and silicon.

Monolayers were obtained by immersing aforementioned substrates in 1 mM ethanol solutions of BP n COOH molecules for 5 min. After incubations, samples were removed from the solutions, rinsed with pure ethanol and dried under nitrogen.

IRRAS

Infrared reflection–absorption spectroscopy (IRRAS) measurements were performed with a dry-air-purged Thermo Scientific Nicolet 6700 FTIR spectrometer model equipped with a liquid nitrogen-cooled MCT detector. All spectra were taken using p-polarized light incident at a fixed angle of 80° with respect to the surface normal. Spectra were measured at a resolution of 2 cm⁻¹ and are reported in absorbance units $A = -\log R/R_0$, where R is the reflectivity of the substrate with a monolayer and R_0 is the reflectivity of the reference. Substrates covered with perdeuterated hexadecanethiolate SAMs were used as the reference samples.

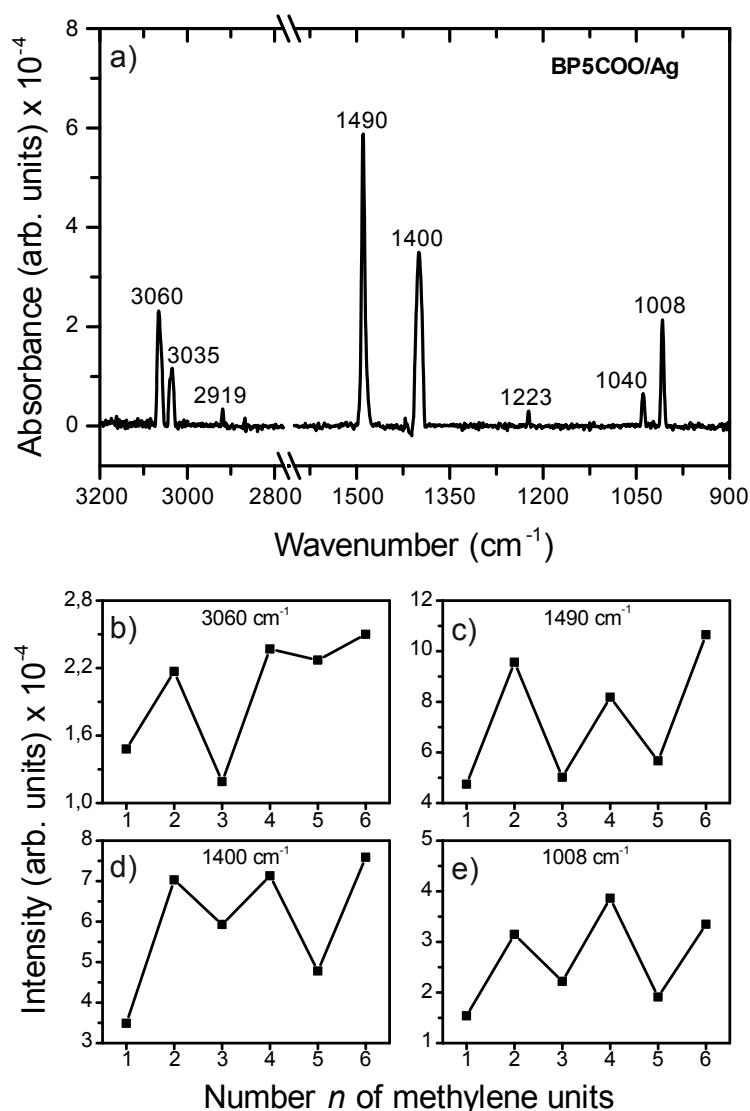


Figure S1. (a) IRRAS spectrum for BP5COO/Ag. Characteristic absorption bands are indicated. (b-e) Intensities of bands at ~ 3060 , ~ 1490 , ~ 1400 , and $\sim 1008 \text{ cm}^{-1}$ presented as a function of increasing length of the aliphatic spacer (number n of methylene units) in BP n COO/Ag SAMs. Bands at ~ 3060 , ~ 1490 , and $\sim 1008 \text{ cm}^{-1}$ are related to the biphenyl unit whereas the band at $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ corresponds to symmetrical carboxylate stretching. All bands exhibit the odd-even intensity modification correlated with the odd-even reorientation of the biphenyl unit and the plane of the carboxylic bond - see ref. 5 for more detailed description.

XPS

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were performed with a photoelectron spectrometer equipped with a hemispherical analyzer VG SCIENTA R3000. The spectra were taken using a monochromatized aluminum source Al K α ($E = 1486.6 \text{ eV}$), MX-650 VG Scienta. The base pressure in the analytical chamber was $5 \times 10^{-9} \text{ mbar}$. The spectral acquisition was

carried out in normal emission geometry with an analyzer energy step of 0.15 eV. The Au 4f_{7/2} peak analysis allowed to reference the binding energy (BE) scale and to define the overall resolution of the spectra – ca. 1,15 eV. All spectra were fitted by the symmetric Voigt functions, and a Shirley-type background was subtracted.

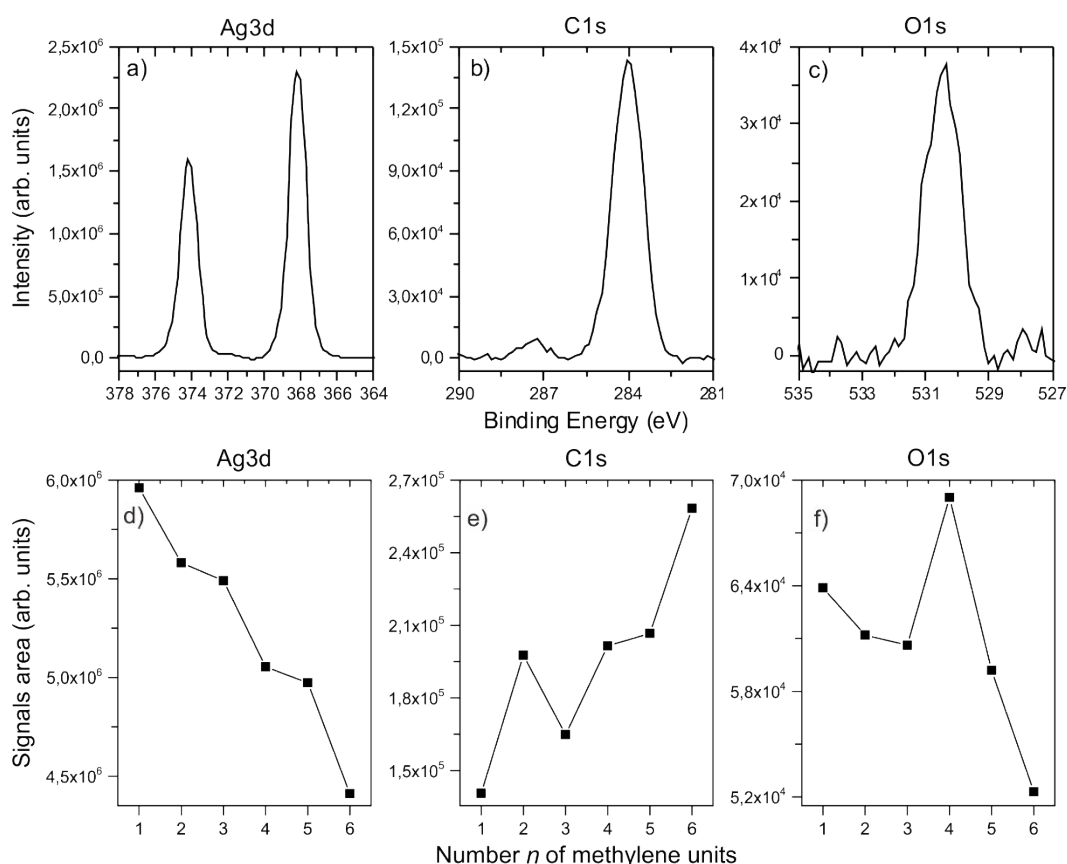


Figure S2. Overview of XPS spectra of (a) Ag3d, (b) C1s, and (c) O1s for BP5COO/Ag, (d-f) together with intensities of above signals presented as a function of increasing length of the aliphatic spacer (number n of methylene units).

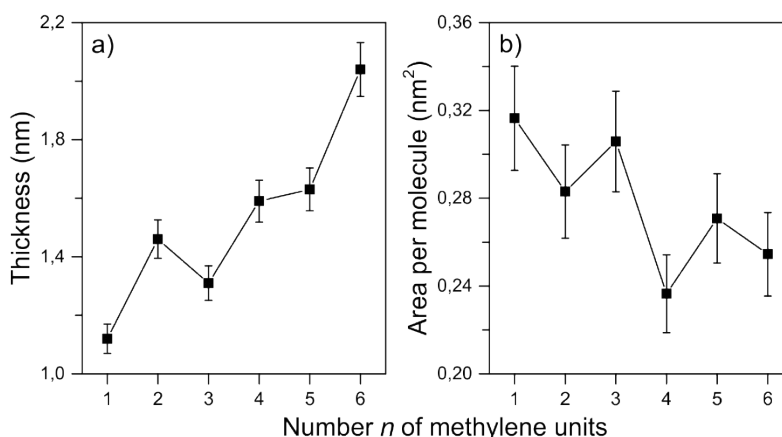


Figure S3. Film thickness (a) and area per molecule (b) calculated from XPS data presented as a function of increasing length of the aliphatic spacer (number n of methylene units). The calculations of the effective film thickness were based on the C1s/Ag3d intensity ratios, assuming the exponential attenuation of the photoelectron signal³ and using attenuation lengths reported earlier.⁴ The method of calculation of the area per molecule was described elsewhere.⁵

S-SIMS

The SIMS experiments were performed using a time-of-flight SIMS (TOF SIMS V system, ION TOF GmbH, Germany). The instrument was operated at a base pressure of 5×10^{-10} mbar. The primary 30 keV Bi^+ ion beam was scanned over a $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ area during data acquisition. Both positive and negative secondary ions were extracted into a reflectron TOF mass spectrometer before reaching a multichannel plate (MCP) detector. The total ion doses during measurements were up to 5×10^{10} ions/cm², ensuring the static SIMS regime and that no ion-induced damage was done to samples. Before the analysis, all spectra were normalized to the respective total number of counts.

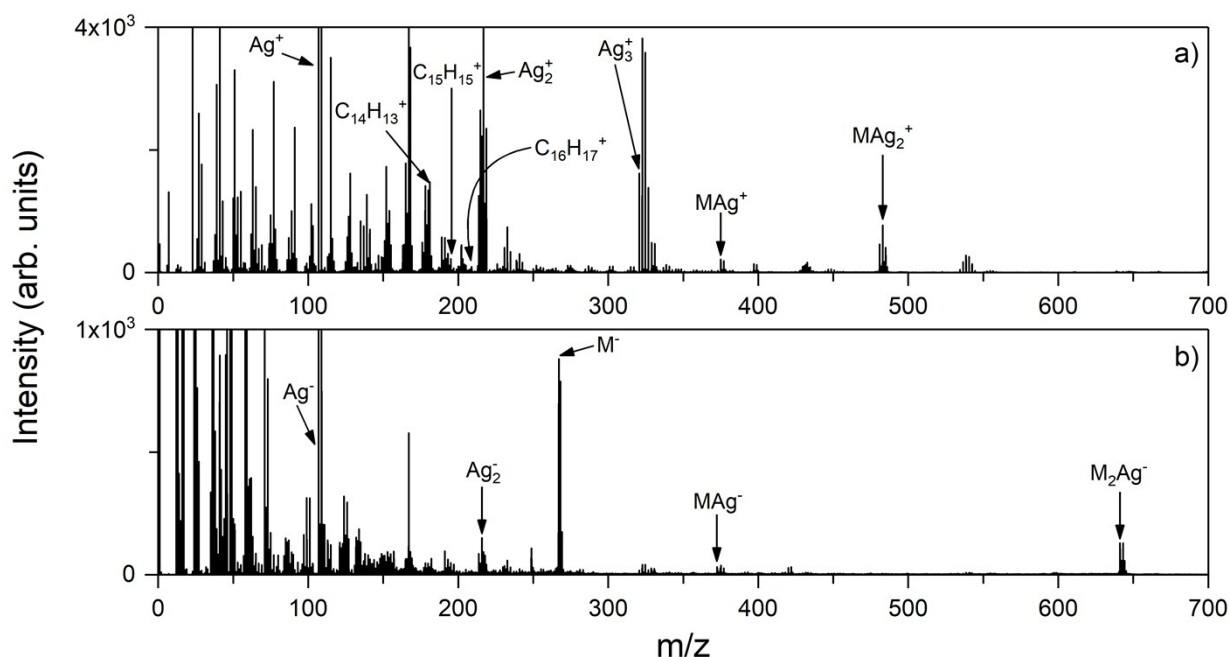


Figure S4. Examples of S-SIMS data: (a) positive and (b) negative spectra for BP5COO/Ag. Characteristic secondary ions are indicated by arrows.

DFT

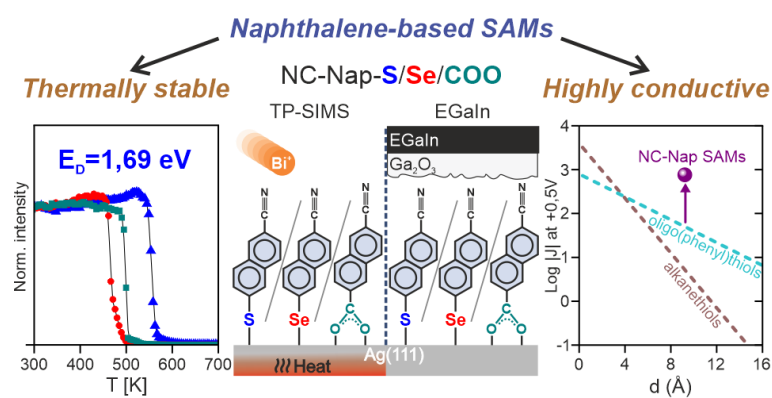
First-principles calculations were performed using spin-polarized density functional theory (DFT) with the projector augmented waves (PAW)^{6,7} and van der Waals corrected exchange-correlation functional (vdW-DF) available in VASP (Vienna ab-initio simulation package).^{8,9} The optPBE-vdW implementation of the vdW-DF method was used in all the calculations.¹⁰⁻¹¹

The plane wave basis set was restricted by an energy cutoff of 700 eV. Only the Γ point was used in the Brillouin zone sampling. The total energy convergence criterion was chosen to be

10^{-6} eV. The atomic positions were fully relaxed by a conjugate gradient method until the maximum force in any direction was less than 0.01 eV/Å. The Ag(111) substrate has been modeled by a cluster of 18 Ag atoms frozen in Ag(111) atomic positions.

References

- ¹ Cisneros, J.A.; Björklund, E.; González-Gil, I.; Hu, Y.; Canales, A.; Medrano, F.J.; Romero, A.; Ortega-Gutiérrez, S.; Fowler, C.J.; López-Rodríguez M.L.; *Journal of Medicinal Chemistry* **2012**, 55 (2), 824-836 .
- ² Labaudiniere, R.; Hilboll, G.; Leon-Lomeli, A.; Heiner Lautenschlaeger, H.; Parnham, M.; Kuhl, P.; Dereu, N.; *Journal of Medicinal Chemistry* **1992**, 35 (17), 3156-3169.
- ³ Dannenberger, O.; Weiss, K.; Himmel, H. J.; Jager, B.; Buck, M.; Woll, C.; *Thin Solid Films* **1997**, 307, 183–191.
- ⁴ Lamont, C. L. A.; Wilkes, J.; *Langmuir* **1999**, 15, 2037–2042.
- ⁵ Krzykawska, A.; Szwed, M.; Ossowski, J.; Cyganik, P.; *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 919–928
- ⁶ Blöchl, P.E.; *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 17953.
- ⁷ Dion, M.; Rydberg, H.; Schöder, E.; Langreth, D.C.; Lundqvist, B.I.; *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 246401.
- ⁸ Kresse, G.; Furthmüller, J.; *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 11169.
- ⁹ Kresse, G.; Joubert, D.; *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 1758.
- ¹⁰ Roman-Perez, G.; Soler, J.M.; *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 103, 096102.
- ¹¹ Klimes, J.; Bowler, D.R.; Michaelides, A.; *J. Phys.: Condens. Matter* **2010**, 22, 022201.
- ¹² Klimes, J.; Bowler, D.R.; Michaelides, A.; *Phys. Rev. B* **2011**, 83, 195131.



Publikacja B

Thermally Stable and Highly Conductive SAMs on Ag Substrate—The Impact of the Anchoring Group

Mateusz Wróbel, Tomasz Żaba, Eric Sauter, Mariusz Krawiec, Joanna Sobczuk, Andreas Terfort, Michael Zharnikov,* and Piotr Cyganik*

Self-assembled monolayers (SAMs) on metal substrates are an important part of modern interfacial chemistry and nanotechnology. The robustness of SAMs strongly depends on their thermal stability, which, together with electric conductivity, crucial for their applications in molecular/organic electronics. In this context, using a multidisciplinary approach, the structure, stability, and conductivity properties of conjugated aromatic SAMs featuring the naphthalene backbone and S—, Se—, or COO— group, mediating bonding to the Ag substrate are addressed. Whereas thermal stability of these SAMs exhibits a strong dependence on anchoring group, their conductivity is similar, which is rationalized by tentative model considering redistribution of charge density along the molecular framework. The thermal stability of model naphthalenethiol SAM, emphasized by desorption energy of ≈ 1.69 eV, is better than that of typical *N*-heterocyclic carbene (NHC) monolayers considered currently as the most stable SAMs on metal substrates. However, in contrast to NHC SAMs, which are highly insulating, the naphthalene-based SAM, with S—, Se— or COO— anchoring groups, are highly conductive, even in comparison with analogous oligophenyl SAMs (by a factor of 10). A unique combination of the ultimate thermal stability and superior conductivity for the naphthalenethiol SAM on Ag makes it highly attractive for applications.

1. Introduction

Self-assembled monolayers (SAMs) represent an important part of modern nanotechnology, building useful systems on their own and providing efficient means for modifications of surfaces and interfaces.^[1] One of the primary functions of SAMs is the formation of well-defined, functional interfaces between organic and inorganic materials, which, to a large extent, are controlled by the properties of the chemical bonding formed between the SAM-building molecules and the substrate.^[1a] The chemical and thermal stability and conductivity of such a SAM-engineered interface are the key parameters for most applications, including those in the areas of molecular/organic electronics and photovoltaics.^[2] In all these areas, the need to optimize both thermal stability and conductance of SAMs is well justified by the mismatch between the vibrational density of states of the organic and inorganic materials. Due to this mismatch, thermal conductivity

M. Wróbel, T. Żaba, J. Sobczuk, Prof. P. Cyganik
 Smoluchowski Institute of Physics
 Jagiellonian University
 Łojasiewicza 11
 Krakow 30-348, Poland
 E-mail: piotr.cyganik@uj.edu.pl



The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/aelm.202000947>.

^[†]Present address: Institute of Functional Interfaces, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

© 2021 The Authors. Advanced Electronic Materials published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

The copyright line for this article was changed on 17 February 2021 after original online publication.

DOI: 10.1002/aelm.202000947

Dr. E. Sauter^[†], Prof. M. Zharnikov
 Angewandte Physikalische Chemie
 Universität Heidelberg
 Im Neuenheimer Feld 253
 Heidelberg 69120, Germany
 E-mail: michael.zharnikov@pci.uni-heidelberg.de

Prof. M. Krawiec
 Institute of Physics
 Maria Curie-Skłodowska University
 Pl. M. Curie Skłodowskiej 1
 Lublin 20-031, Poland

Prof. A. Terfort
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie
 Universität Frankfurt
 Max-von-Laue-Straße 7
 Frankfurt 60438, Germany
 Prof. A. Terfort
 School of Cyber Science
 Nankai University
 No.38 Tongyan Road
 Jinnan District
 Tianjin 300350, P. R. China

at the molecule–metal interface is rather low, which generally leads to overheating problems in the electric junctions based on such interface.^[3] At the same time, it was demonstrated that the efficiency of the heat transport at the SAM–metal interface increases with the strength of bonding to the substrate and the packing density of the SAM.^[3b,c] This observation was explained assuming that a stronger molecule–metal bonding makes the “spring constant” between organic film and inorganic substrate stiffer, which allows for more effective coupling of heat-carrying phonons across this interface.^[3b,c] Thus, one can assume that densely packed and strongly bonded SAMs should be favorable for applications in the areas of molecular/organic electronics and organic photovoltaics.

Whereas the control of the molecular conductivity is doubtless crucial for molecular electronics and has been extensively analyzed in recent years,^[4] the role of chemical and thermal stability of the molecule–metal interface was much less analyzed in the literature and their possible correlation with the conductivity still remains unclear. Specifically, dedicated brake-junction studies comparing different types of chemical bonding between individual molecules and Au electrodes, such as Au–N, Au–S, Au–P, and Au–C, indicated that increased strength of this bonding enhances the conductance of the junction.^[5] In particular, an increase in conductance for the Au–C anchor as compared to the Au–S bond by one^[5c] or even two^[5b,d] orders of magnitude was reported, which could be correlated with the difference in the bond strength as estimated for the Au–S (≈ 1.3 eV, on the basis of thermal desorption studies^[6]) and Au–C bond (≈ 3.0 – 3.5 eV, on the basis of density functional theory (DFT) calculations for alkanes^[5b] and alkynes^[7]). However, the better conductivity of the Au–C bond compared to Au–S was not confirmed by the large area molecular junction experiments^[8] (based on eutectic GaIn) involving SAMs of alkanethiols and alkynes^[9] on Au(111) substrate. These experiments revealed no difference in conductivity for these two types of SAMs.^[8]

To address directly a possible correlation between the electric conductivity and the strength of molecule–metal bonding, two chemically and structurally analogous SAMs with naphthalene backbone, nitrile tailgroup, and either Au–S or Au–Se bonding to the substrate were analyzed, i.e., $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{S}(\text{Se})/\text{Au}$, abbreviated as NC-NapS(Se)/Au.^[10] Series of experiments^[10,11] and calculations^[11b,c] for these and other SAMs demonstrated higher stability of the Au–Se bond compared to Au–S. However, the increase in the Au–Se bond stability was found to occur at the cost of lower stability of the adjacent Se–C bond compared to S–C,^[10] which for SAMs with aliphatic backbone leads to positional oscillations in the stability of subsequent chemical bonds at the molecule–metal interface.^[11c] The experiments conducted for NC-NapS(Se)/Au indicate that this effect is crucial both for thermal stability^[11b] and conductivity^[10] of SAMs. The higher stability of the Au–Se bond compared to Au–S in combination with lower stability of the Se–C bond compared to S–C leads to the overall lower thermal stability of selenium-based SAMs on Au, which is dictated not by the strongest but by the weakest (Se–C) link in the system.^[11b] On the other hand, the conductivity analysis performed for NC-NapS(Se)/Au shows that modification of the bonding group from S to Se has no noticeable effect on charge transfer efficiency.^[10] Since the tunneling process across SAMs involves

both Au–S(Se) and C–S(Se) bonds, it was supposed that strengthening of the former bond at the price of weakening of the latter causes a redistribution of the electron density at the Au–S(Se)–C interface, which, on the average, does not change the total probability of charge carrier tunneling.^[10]

It would be important to verify whether the above considerations, formulated for thiols, and selenols on Au substrate, have a more general character and are valid for other types of SAMs as well. To this end, in the current study we take a step in this direction by dealing with Ag(111) substrate instead of Au(111) and by expanding the types of the anchoring group to carboxylic acid, which became increasingly popular recently in the context of molecular self-assembly.^[12] Once again, we use intentionally SAMs with the naphthalene backbone and nitrile tail group, as schematically presented in **Figure 1a**, as they allow us to compare results of the current and former^[10,11c,13] experiments and calculations, involving complementary techniques such as X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy, secondary ion mass spectrometry (SIMS), water contact angle (WCA) goniometry, conductivity measurements using large area molecular junctions with liquid metal electrode (EGaIn), and calculations by using DFT. As to the selection of silver as the substrate, it is well justified by its highest conductivity among metals, better accessibility compared to gold which is the most commonly used material for electrodes in molecular electronics,^[2a–c] and the very limited number of thermal stability studies^[14] of SAMs formed on this substrate, with none of them addressing correlation of this parameter with the conductance. In addition, Ag electrodes are frequently used in molecular and organic electronics^[15] and organic photovoltaics,^[16] so that the results of the present study are directly relevant for these particular application areas.

2. Results and Discussion

The presentation and discussion of the experimental data is divided into three sections. The first section is related to the structural analysis of the SAMs, involving the XPS, NEXAFS spectroscopy, and WCA goniometry data. The next section deals with bonding to the substrate and thermal stability analysis relying on the SIMS, the TP-SIMS data, and DFT calculations respectively. The final part contains the electric conductivity analysis performed by using large-area molecular junctions with the top EGaIn electrode.

2.1. Structural Analysis (XPS, NEXAFS Spectroscopy, and WCA)

The XPS data are summarized in **Figure 1b–f** (additional data can be found in the Supporting Information; **Figure S1**). The S 2p spectrum of NC-NapS/Ag in **Figure 1d** can be fitted by a single S 2p_{3/2,1/2} doublet at a BE of ≈ 162.0 eV (S 2p_{3/2}) which suggests the formation of well-defined Ag–S bonding for all SAM-building molecules with no traces of oxidized, unbounded, or atomic sulfur.^[17] The respective analysis for the NC-NapSe/Ag was performed on the basis of the Se 3p spectrum (**Figure 1e**) which can be fitted by a single Se 3p_{3/2,1/2} doublet at BE ≈ 161.0 eV (Se 2p_{3/2}). According to the established

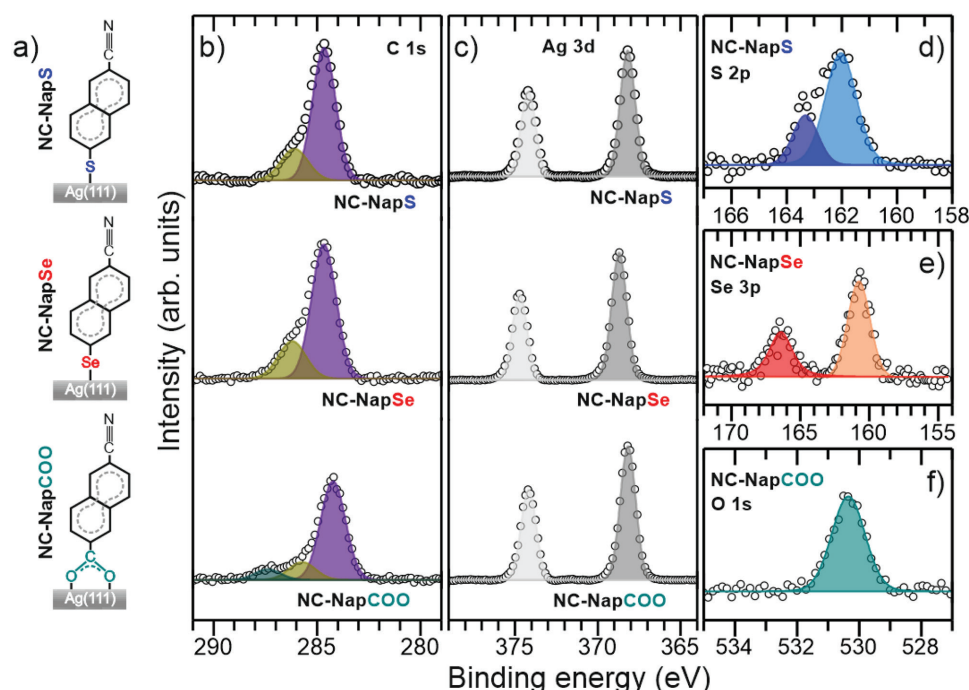


Figure 1. Schematic representation of the SAM-forming molecules of this study adsorbed on Ag(111), along with their acronyms a) and XPS data b–f). The respective SAMs will be termed as NC-NapS/Ag, NC-NapSe/Ag, and NC-NapCOO/Ag or, in the case of Au(111) substrate, as NC-NapS/Au, NC-NapSe/Au. C 1s b) and Ag 3d c) XP spectra of NC-NapS/Ag, NC-NapSe/Ag, and NC-NapCOO/Ag; the S 2p d), Se 3p e), and O 1s f) XP spectra characteristic of the anchoring groups in NC-NapS/Ag, NC-NapSe/Ag, and NC-NapCOO/Ag, respectively. Individual peaks and components are marked using different colors (see text for details).

assignments^[18] such a behavior suggests the formation of a well-defined Se–metal bond for all SAM-building molecules with no traces of oxidized or unbound selenium. The O 1s range for NC-NapCOO/Ag in Figure 1f can be fitted by a single and symmetric peak at BE ≈ 530.6 eV, which confirms the formation of well-defined bidentate carboxylate–Ag bond mediated by the COO– group.^[12a,b,19]

The C 1s spectra of all samples are presented in Figure 1b with the dominant component indicated by violet color and assigned to the naphthalene backbone, in line with the literature data.^[10,11b] For NC-NapS/Ag and NC-NapSe/Ag this component is located at a BE of ≈ 284.7 eV and for NC-NapCOO/Ag at a lower BE of ≈ 284.2 eV. Following the established analysis for analogous SAMs based on aromatic thiols and carboxylic acids^[12a,b,20] this shift toward the lower BE by ≈ 0.5 eV can be attributed to the interfacial charge rearrangement. Such a collective electrostatic effect is most likely associated with the presence of an interfacial dipole layer^[21] oriented toward the substrate as a result of Ag–O bond formation, which has an ionic character.^[8,22] The same effect, even though less pronounced because of the low signal intensity, is also visible for the higher energy component (olive) assigned to the nitrile carbon,^[23] which for NC-NapS/Ag and NC-NapSe/Ag is located at a BE of ≈ 286.1 eV but for NC-NapCOO/Ag at a BE of ≈ 285.7 eV exhibiting, thus, a similar BE shift (≈ 0.4 eV) as for the main peak. For NC-NapCOO/Ag, an additional and much less intense high energy component (dark green) was identified at a BE of ≈ 287.3 eV, which is characteristic of the COO– group involved in a bidentate Ag–carboxylate bond.^[12a,b,19]

The Ag 3d signal presented in Figure 1c exhibits nearly equal intensity for all the samples, indicating similar film thicknesses, which has been evaluated using the standard approach based on the C 1s/Ag 3d intensity ratios,^[24] assuming exponential attenuation of the photoelectron signal with the attenuation lengths reported earlier,^[25] and using hexadecanethiol (HDT) SAMs on Ag as a reference system. As a result of this analysis, similar values of the effective film thickness of ≈ 1.25 and ≈ 1.31 nm were obtained for NC-NapS/Ag and NC-NapSe/Ag, respectively. For NC-NapCOO/Ag, a somewhat lower effective thickness value of ≈ 1.08 nm was estimated. We note at this point that lower effective film thickness for NC-NapCOO/Ag, compared to the monolayers with the S– and Se– docking groups, is also consistent with the more canted orientation of the molecules in these SAMs as concluded from the NEXAFS data (vide infra).

The C and N K-edge NEXAFS data for the SAMs of this study are presented in Figure 2a,b, accompanied by a schematic drawing of the molecular orientation in Figure 2c. Two types of spectra are shown, i.e., those acquired at an X-ray incidence angle of 55° (magic angle) and those corresponding to the difference between the spectra collected under the normal (90°) and grazing (20°) incidence geometry. These spectra provide complementary information. Specifically, the 55° spectra are representative of the electronic structure of the films (unoccupied molecular orbitals) and are not affected by orientational effects.^[26] In contrast, the difference spectra represent fingerprints of orientational order and molecular orientation in a molecular film^[26] expressed by the appearance of difference peaks at the positions of characteristic absorption resonances.

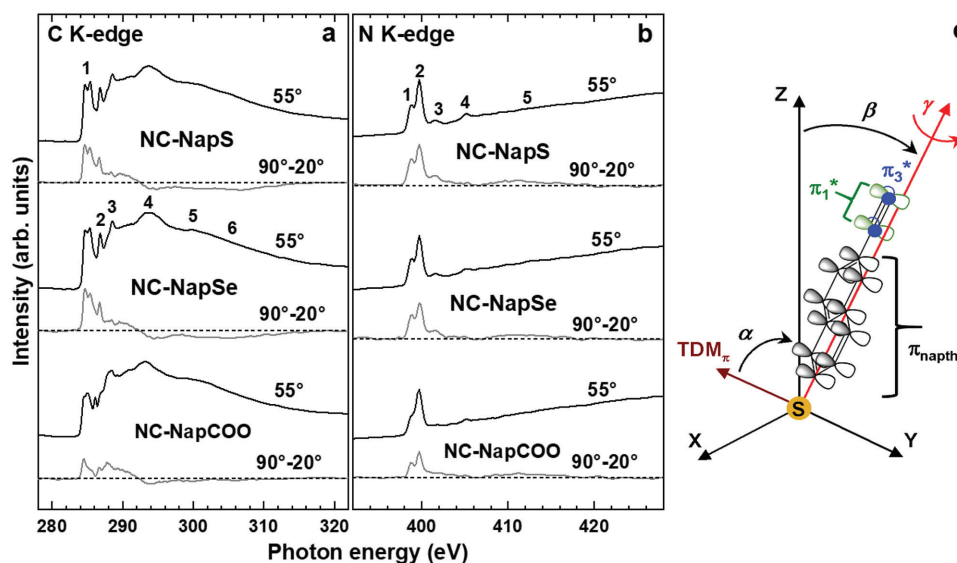


Figure 2. C a) and N b) K-edge NEXAFS spectra of NC-NapS/Ag, NC-NapSe/Ag, and NC-NapCOO/Ag acquired at an X-ray incidence angle of 55° (black lines), along with the respective difference between the spectra collected under the normal (90°), and grazing (20°) incidence geometry (gray lines). Individual absorption resonances are marked by numbers (see text for the assignments). The horizontal dashed lines correspond to zero. c) A schematic drawing of the orientation of the NC-NapS molecules in NC-NapS/Ag, representative of NC-NapSe/Ag, and NC-NapCOO/Ag as well. Molecular orientation is defined by the tilt and twist angles, β and γ ; with the twist angle describing the rotation of molecule around its main axis (red arrow) and set to 0 if the π^* orbitals of the naphthalene backbone (π_{naph}^* ; gray) are located in the tilt plane. The latter orbitals and the π_1^* orbital of the nitrile group (green) are parallel to each other and perpendicular to the backbone plane; the orientation of the respective transition dipole moment, (TDM_{π} vine arrow) is given by the angle α . The π_3^* orbital of the nitrile group (blue) is parallel to the backbone plane.

The 55°C K-edge spectra of the SAMs of this study in Figure 2a exhibit characteristic resonances of the naphthalene backbone and the nitrile tail group, underlying the identity of the SAMs. The most representative feature of naphthalene is a double π^* resonance at 284.65 and 285.4 eV (1a and 1b), with the characteristic intensity branching between the both components.^[10] Such a double resonance is typical of acenes^[27] and is usually associated with the chemical shift of the two symmetry-independent carbon atoms.^[27b,28] The characteristic feature of benzonitrile is a sharp resonance at 286.7 eV (2).^[10,29] Apart from these features, the spectra exhibit a π_2^* resonance at 288.5 eV (3), characteristic of the aromatic moieties,^[26,28,30] and a variety of less specific σ^* resonances at higher photon energies. The relative intensities of individual features are nearly identical for NC-NapS/Ag and NC-NapSe/Ag, resulting in very similar spectral shapes, but somewhat different for NC-NapCOO/Ag, presumably because of the conjugation between the naphthalene backbone and the anchoring carboxyl group.

The N K-edge NEXAFS spectra of NC-NapS/Ag, NC-NapSe/Ag, and NC-NapCOO/Ag in Figure 2b exhibit the characteristic spectral features of benzonitrile, i.e., a strong, double π^* resonance at ≈ 398.8 and ≈ 399.7 eV (1 and 2), along with a weaker π^* resonance at ≈ 401.7 eV (3; presumably, π_4^* of nitrile)^[31] and several hardly perceptible σ^* resonances at higher PEs (4 and 5). The most intense, double π^* resonance is representative of benzonitrile,^[31,32] including monomolecular films containing such a building block.^[10,29b,c,31b] This resonance stems from the conjugation between the π^* orbitals of the nitrile group and the adjacent phenyl ring lifting the degeneration of the normally degenerated $\pi(C\equiv N^*)$

orbital.^[31a,32] One of the resulting orbitals (1; π_1^*) becomes then oriented perpendicular to the plane of the adjacent ring (see Figure 2c) and strongly delocalized over the entire benzonitrile moiety. The other orbital (2; π_3^*) becomes oriented parallel to the plane of the adjacent ring (see Figure 2c) and is localized exclusively at the nitrile group. The delocalization of the π_1^* orbital leads to the lowered intensity of the respective absorption resonance, giving the characteristic branching of the entire π_1^*/π_3^* feature in the spectra.

Both C and N K-edge NEXAFS spectra of NC-NapS/Ag, NC-NapSe/Ag, and NC-NapCOO/Ag exhibit pronounced linear dichroism as follows from the presence of distinct peaks at the positions of the characteristic resonances in the 90°–20° difference spectra in Figure 2a,b. Considering that the transition dipole moments (TDMs) associated with the dominant π^* resonances are oriented perpendicular to the molecular axis, the positive sign of the respective difference peaks suggests, as expected, an upright orientation of the molecules in all three SAMs. Beyond this qualitative statement, quantitative evaluation of the entire sets of the C K-edge and N K-edge spectra was performed, relying on the standard theoretical framework for vector type molecular orbitals.^[26,30b] As the result, the average tilt angles of the most prominent π^* orbitals of the naphthalene backbone (1a and 1b, see Figure 2a) and the nitrile moiety (π_1^* and π_3^* , see Figure 2b) were calculated. These angles, α_{naph} , α_1 , and α_3 , respectively, are compiled in Table 1.

Generally, for a nonsubstituted naphthalene backbone, only α_{naph} can be determined from the NEXAFS data and the calculation of the molecular tilt angle, β , according to equation^[33]

$$\cos(\alpha_{naph}) = \sin(\beta) \times \cos(\gamma) \quad (1)$$

Table 1. Average tilt angles of the π_{naphth}^* , π_1^* , and π_3^* orbitals derived from the numerical evaluation of the NEXAFS data for NC-NapS/Ag, NC-NapSe/Ag, and NC-NapCOO/Ag as well as the average molecular tilt and twist angles of the molecular backbone. The error bars are estimated at $\pm 3^\circ$.

Average angles/system	NC-NapS/Ag	NC-NapSe/Ag	NC-NapCOO/Ag
π^* orbitals (naphthalene) – α_{naphth}	71	72°	65°
π_1^* orbital (N≡C) – α_1	78	75°	69°
π_3^* orbital (N≡C) – α_3	71	70°	64°
Twist angle (γ) from α_1 and α_3	38°	37°	37.5°
Molecular tilt (β) from α_1 and α_3	20°	17°	30°

will require the knowledge of the molecular twist angle, γ , which can be reasonably assumed based on the data for the respective bulk systems, determined by a complementary technique, such as infrared spectroscopy, or taken from theoretical simulations. However, in the present case, both β and γ can be directly determined from the NEXAFS data due to the intentional presence of the nitrile group, featuring the π_1^* and π_3^* orbitals, which are orthogonal to each other and aligned with the π^* system of the naphthalene backbone (see Figure 2c). Accordingly, using the α_1 and α_3 values, the average molecular tilt and twist angles can be directly calculated from the system of equations^[29a]

$$\cos(\alpha_1) = \sin(\beta) \times \cos(\gamma) \quad (2)$$

$$\cos(\alpha_3) = \sin(\beta) \times \cos(\pi/2 - \gamma) \quad (3)$$

The derived β and γ values are compiled in Table 1. Accordingly, the molecular inclination in NC-NapS/Ag and NC-NapSe/Ag is small and similar, while that in NC-NapCOO/Ag is noticeably larger. At the same time, the average twist angles in all three SAMs are nearly identical, being larger than in the respective bulk material (25°)^[34] but smaller than in NC-NapS(Se)/Au (52–54°).^[10] Note that the monolayers on Au(111) are also characterized by much larger molecular inclination (42–43°),^[10] which underlines the effect of the substrate and speaks for the higher quality of the SAMs on Ag(111).

The final step in the structural characterization of the naphthalene-based SAMs was probing the SAM-ambient interface by measuring advancing WCA. The respective parameter was evaluated at $62^\circ \pm 2^\circ$, $59^\circ \pm 3^\circ$, and $59^\circ \pm 2^\circ$ for NC-NapS/Ag, NC-NapSe/Ag, and NC-NapCOO/Ag, respectively. Within the experimental error the above values are nearly identical to each other but differ by $\approx 10^\circ$ from the analogous values reported earlier for NC-NapS(Se)/Au ($\approx 50^\circ$).^[10] This difference can be attributed to the somewhat different molecular orientation on Ag and Au substrates (as evident from the NEXAFS data) which should affect the WCA value. In any case, the observed WCA values correlate well with the expectations regarding the parameters of well-defined monolayers, terminated with the highly polar (≈ 3.6 D)^[35] nitrile group.^[36]

Summarizing this part, the structural analysis of NC-NapS/Ag, NC-NapSe/Ag, and NC-NapCOO/Ag indicates the formation of well-defined SAMs with similar thickness, molecular orientation, and SAM-ambient interface. Such similarity in the film structure suggests that the intermolecular interactions in these SAMs are also similar and, thus, the main contribution

to possible differences in their stability and electric conductivity can be directly attributed to the identity of the anchoring group (S–, Se–, and COO–) and the strength of its bonding to the substrate. Thus, the naphthalene-based monolayers of this study provide a suitable model system to test a possible correlation between the stability and electric conductivity in SAMs.

2.2. Stability Analysis (SIMS and TP-SIMS)

The SIMS spectra collected in the static mode for positive and negative secondary ions are presented in Figure S2 in the Supporting Information. For all analyzed samples, the spectra of both negative and positive secondary ions exhibit signals associated with the complete molecule (M), different molecular fragments, and molecule–metal clusters, such as MAg and M₂Ag. Whereas emission of the complete molecule directly identifies a monolayer, the emission of molecule–metal clusters is a well-known SIMS fingerprint of molecules chemisorbed on metal substrates.^[13,37] To probe the stability of the molecule–metal bonding we were following the established methodology, applied previously to NC-NapS/Au and NC-NapSe/Au.^[10] The data shown in Figure 3b represent the relative intensity of the [M–H]⁺, [M]⁺, and [M+H]⁺ signals, associated with the complete molecules (M). As schematically illustrated in Figure 3a, the emission of such ions is a consequence of breaking the chemical bond between the molecule and metal substrate triggered by the impact of the primary ions. The efficiency of this process depends both on the stability of the chemical bond, which has to be terminated to allow for emission, and the efficiency of ionization of the emitted fragment, which is presumably similar for NC-NapS and NC-NapSe.^[10] As shown in Figure 3b, the intensity of the [M–H]⁺, [M]⁺, and [M+H]⁺ signals for NC-NapS/Ag is higher than that for NC-NapSe/Ag, which indicates higher stability of the Ag–S bond compared to Ag–Se in these SAMs. At the same time, this statement is fully consistent with analogous experiments conducted recently for a homologous series of hybrid, aromatic-aliphatic SAMs, CH₃–(C₆H₄)₂–(CH₂)_n–S(Se)/Ag (BPnS(Se)/Ag; $n = 2$ –6),^[13] which underlines its general character for both aromatic and aliphatic SAMs on Ag(111). Following the same line of arguments, the lowest intensity of the [M–H]⁺, [M]⁺, and [M+H]⁺ signals observed for NC-NapCOO/Ag (Figure 3b) may indicate that bonding stability of these SAMs is even higher compared to NC-NapSe/Ag. As we discuss below, the interpretation of this type of data for the NC-NapCOO/Ag is not that straightforward.

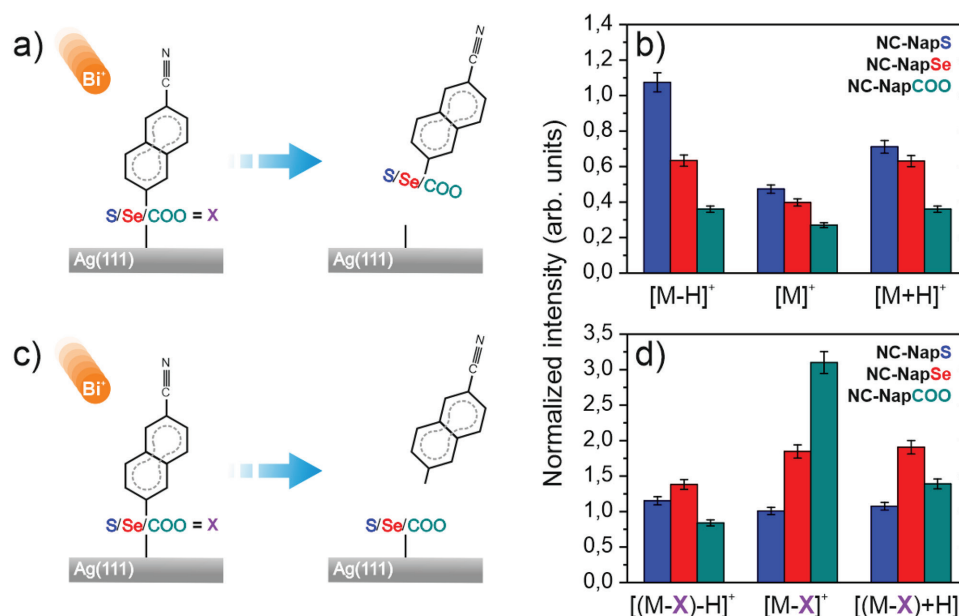


Figure 3. SIMS data analysis. Schematic drawings of bond scission between the anchoring group (S–, Se–, or COO–) and silver substrate a) or the rest of the molecule c). b) The intensity of the $[M-H]^+$, $[M]^+$, and $[M+H]^+$ signals corresponding to the emission of the complete molecules for NC-NapS/Ag (blue bars), NC-NapSe/Ag (red bars), and NC-NapCOO/Ag (green bars). d) Analogous data for the emission of the molecules without anchoring group (which is denoted as X). The signals are normalized to the total intensity of the respective spectra. The error margins can be estimated at $\pm 5\%$.

In the next step, we analyzed the emission of positive secondary ions related to the fragment without the bonding group, i.e., $[(M-S/Se/COO)-H]^+$, $[(M-S/Se/COO)]^+$, and $[(M-S/Se/COO)+H]^+$ (Figure 3d). The release of these fragments requires the scission of the chemical bond between the anchoring group (S/Se/COO) and the adjacent carbon atom of the naphthalene backbone (as schematically indicated in Figure 3c). Comparing the intensities of the respective signals for NC-NapS/Ag and NC-NapSe/Ag (Figure 3d) we can conclude a higher stability of the S–C bond than that of Se–C. Thus, similar to the behavior of the analogous SAMs on Au(111),^[10] stronger involvement of the Se anchoring group into the bonding with the Ag substrate compared to S, comes at the price of lower stability of the Se–C bond compared to S–C. Again, we note that this observation is fully consistent with the results of the analogous SIMS analysis conducted recently for the homologous BPnS(Se)/Ag series.^[13]

In contrast, as shown in Figure 3d, the relative intensity of the $[(M-COO)-H]^+$, $[(M-COO)]^+$, and $[(M-COO)+H]^+$ signals varies strongly depending on the type of the secondary ion, being either lower or higher than the analogous signals for NC-NapS/Ag and NC-NapSe/Ag. This observation indicates that the ionization probability for each of these fragments emitted from the NC-NapCOO/Ag is different from the analogous fragments emitted from NC-NapS(Se)/Ag. Therefore, in this particular case, the measured emission intensity cannot be used for estimating relative stability of the respective chemical bonds. In other words, as pointed also above, the correlation between the chemical bond stability and the efficiency in secondary ion emission is only possible for systems which have similar electronic structure to ensure similar ionization efficiency of the emitted fragments, as it is the case for the SAMs with Se– and S– anchoring groups. This observation also implies that the comparably small signal associated with the emission

of the complete molecule from NC-NapCOO/Ag, discussed above, cannot be attributed to the higher bonding stability of this system compared to NC-NapS(Se)/Ag. In fact, as will be discussed below, additional analysis indicates a higher stability of the Ag–S(Se) bond compared to Ag–carboxylate one.

Let us now discuss the thermal stability of the naphthalene-based SAMs. The analysis was conducted in situ by monitoring the SIMS signals upon the temperature ramping (3.75 K s^{-1}) in the range from room temperature up to 700 K (TP-SIMS). Two types of secondary ions were simultaneously analyzed in these experiments, i.e., the $[M]^-$ signal (Figure 4a,b) corresponding to the emission of the complete molecules and the $[AgX_2]^-$ signal (Figure 4c) related to the anchoring group ($X = S, Se, O$). To ensure that these signals were not affected by possible ion-induced damage of the sample, control measurements at room temperature were conducted exhibiting no change during the entire time needed for the data collection (see Figure S3 in the Supporting Information). The $[M]^-$ signal was used to monitor the surface coverage for the particular monolayer as a function of the sample temperature, to gain quantitative information such as desorption temperature (T_D), and desorption energy (E_D). The $[AgX_2]^-$ signal was used as an additional source of qualitative information on the relative stability of the anchoring group bonding with the Ag substrate and with the rest of the molecule. To calculate the desorption temperature (T_D), the original $[M]^-$ data (Figure 4a), normalized to the values measured at room temperature, were differentiated as shown in Figure 4b. Accordingly, the T_D value depends strongly on the anchoring group with the highest, medium, and the lowest value for NC-NapS/Ag, NC-NapCOO/Ag, and NC-NapSe/Ag, respectively. The value of T_D for NC-NapS/Ag ($\approx 555\text{ K}$) is particularly high, suggesting surprisingly high thermal stability of this system compared to other types of SAMs formed on noble

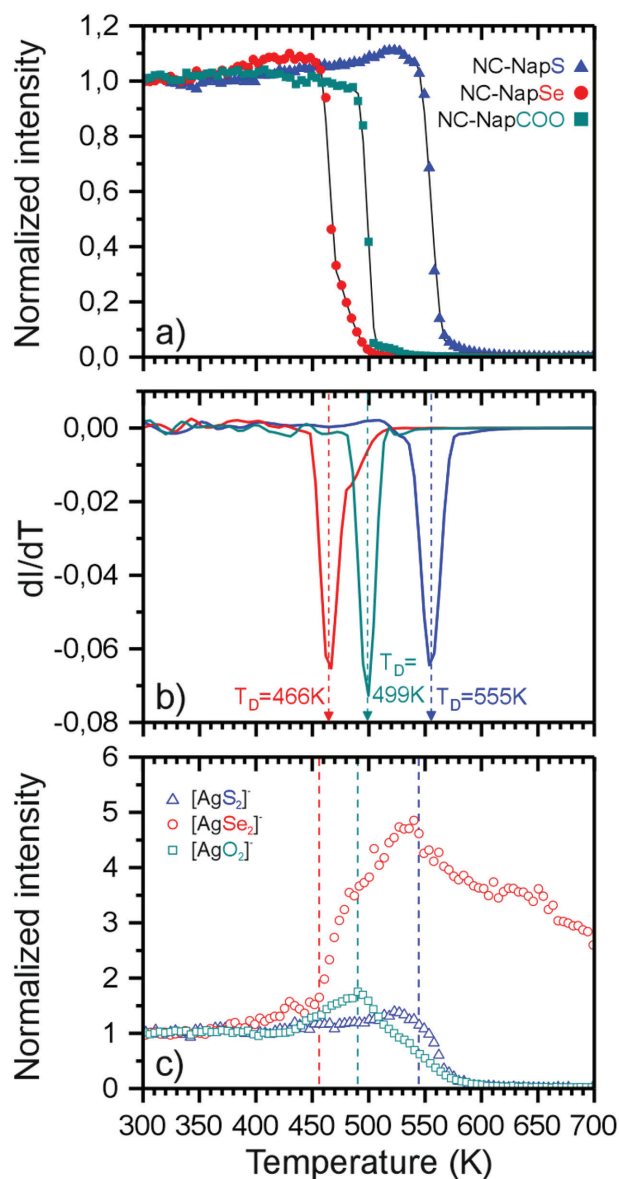


Figure 4. Thermal stability analysis using TP-SIMS. a) Normalized intensities (I) of the $[\text{M}]^-$ signal for NC-NapS/Ag (blue triangles), NC-NapSe/Ag (red circles), and NC-NapCOO/Ag (green squares) as functions of the temperature. Black solid lines are spline functions fitted to the data points. b) Derivatives (dI/dT) of the aforementioned spline functions in a) for NC-NapS/Ag (blue line), NC-NapSe/Ag (red line), and NC-NapCOO/Ag (green line). The characteristic desorption temperatures (T_D) are indicated. In c) open symbols indicate the $[\text{AgX}_2]^-$ ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{O}$) signal for NC-NapS/Ag (blue triangles), NC-NapSe/Ag (red circles), and NC-NapCOO/Ag (green squares) as functions of the temperature. To correlate these signals with the monolayer desorption process, the corresponding onsets of a given desorption processes are indicated by the vertical dashed lines (the color code is analogous to the $[\text{AgX}_2]^-$ data).

metal substrates and analyzed to date. However, considering the different rates of temperature ramping applied in former and current studies, which directly influence the observed T_D value, we calculate (using the Redhead formula^[38] with a heating rate of 3.75 K min^{-1} and a typical frequency factor of 10^{13} Hz used in most of previous SAM analysis^[6,11b,39]) the

value of the desorption energy E_D of $\approx 1.69\text{ eV}$, which can then be directly compared to other desorption experiments (taking the same value of the frequency factor in the Redhead formula). As a first system in this context, the basic alkanethiolate SAM, hexadecanethiol on Ag(111) (HDT/Ag) was tested (see Figure S4 in the Supporting Information). A T_D of $\approx 468\text{ K}$ obtained for HDT/Ag corresponds to E_D of $\approx 1.42\text{ eV}$, which turned out to be in excellent agreement with the previous thermal desorption studies for alkanethiols on Ag substrate^[14a] reporting E_D of $\approx 1.43\text{ eV}$. Both $\approx E_D$ values are noticeably lower than that for NC-NapS/Ag underlining the higher thermal stability of the latter system compared to typically used alkanethiols on the same substrate.

As a next step, NC-NapS/Ag can be compared to its analog on the Au substrate, i.e., NC-NapS/Au, for which a T_D of $\approx 448\text{ K}$ was measured at the same experimental conditions, corresponding to an E_D of $\approx 1.35\text{ eV}$.^[11b] Such a large difference in desorption energy for the thiols on these two substrates ($\approx 0.34\text{ eV}$) is surprising in view of the previous thermal desorption studies for alkanethiols on Au and Ag for which less different values of desorption energy were reported, i.e., ≈ 1.32 ^[6] and $\approx 1.43\text{ eV}$,^[14a] respectively. Even more surprising is, however, the fact that the E_D value of $\approx 1.69\text{ eV}$, obtained here for NC-NapS/Ag, is higher than the values reported for most of N-heterocyclic carbenes (NHC) SAMs on Au and Cu substrates, i.e., ≈ 1.64 ^[39b] and $\approx 1.58\text{ eV}$,^[39c] respectively, which are currently considered^[40] as probably the most thermally and chemically stable SAMs on noble metals. The only exception in this context is the very recent data obtained for highly-ordered NHC SAMs on Au substrate, for which a desorption energy of $\approx 1.89\text{ eV}$ was reported.^[41] However, as we discuss in detail below, the NHC SAMs exhibit extremely low conductivity in contrast to the monolayers studied here.

Additional information on the thermal stability of the naphthalene-based SAMs is provided by the data presented in Figure 4c, where the onset of the desorption process, monitored by the $[\text{M}]^-$ signal, is compared with the behavior of the $[\text{AgX}_2]^-$ signal. For NC-NapS/Ag, the intensities of the $[\text{M}]^-$ and $[\text{AgX}_2]^-$ signals correlate with each other indicating that the desorption process involves mainly the removal of the complete molecules and, therefore, is controlled by the stability of the Ag–S rather than the S–C bond, with the former being the weakest link in this system, characterized by the desorption energy of $\approx 1.69\text{ eV}$, derived in the present study.

As to NC-NapSe/Ag, the comparably low value of the E_D ($\approx 1.41\text{ eV}$) obtained here is most likely characteristic of the Se–C bond, which is the weakest link in the system. Such interpretation is consistent with the behavior shown in Figure 4c, where the onset of the desorption process, emphasized by the drop of the $[\text{M}]^-$ signal, is accompanied by a rapid increase of the $[\text{AgSe}_2]^-$ signal stemming from the Se atoms remaining on the substrate after the Se–C bond cleavage. We note at this point that whereas the $[\text{AgS}_2]^-$ signal drops to zero level at $\approx 600\text{ K}$ indicating complete removal of S atoms from the Ag substrate, the $[\text{AgSe}_2]^-$ signal intensity remains high even at 700 K , which hints toward a particularly strong bonding of the Se atoms to the Ag substrate, consistent with the formation of Ag_2Se alloys in this temperature range even at very low Se concentration,^[42] in contrast to respective Ag_2S or Ag_2O compounds.^[43]

The lower thermal stability of NC-NapSe/Ag compared to NC-NapS/Ag is also consistent with the lower stability of the Se–C bond compared to S–C as we concluded from the SIMS data. Consequently, we would like to stress again that increased involvement of the Se anchoring group compared to S into bonding with the metal substrate is achieved at the price of lowering stability of the subsequent chemical bond between the anchoring atom and the rest of the molecule which, importantly, is the weakest link of NC-NapSe/Ag, dictating their thermal stability.

As to NC-NapCOO/Ag, the bonding geometry in this case is more complicated with both oxygen atoms in the carboxylic group equally involved into the bidentate ionic bonding with the Ag substrate as concluded from our spectroscopic data. The correlation of the thermal and bonding stability at the molecule–metal interface is much more difficult to derive for this system considering the ambiguity in the interpretation of the static SIMS data pointed above. However, the TP-SIMS data presented in Figure 4c show that the onset of the monolayer desorption process, marked by the drop of the corresponding $[M]^-$ signal, is accompanied by a drop of the $[AgO_2]^-$ signal. Similar to NC-NapS/Ag, such a behavior indicates that thermal desorption of NC-NapCOO/Ag involves the removal of oxygen, and, therefore, is controlled by the stability of the Ag–carboxylate bond with the corresponding desorption energy of ≈ 1.52 eV. This value is lower than that for NC-NapS/Ag (≈ 1.69 eV) indicating, thus, a lower stability of the Ag–carboxylate bond compared to Ag–S.

Summarizing this section, the bond stability analysis, conducted for NC-NapX/Ag (X = S, Se, COO) by a combination of SIMS and TP-SIMS experiments, indicates the following stability relations: 1) Ag–Se > Ag–S > Ag–carboxylate, 2) Ag–Se > Se–C, 3) Ag–S < S–C, 4) Ag–carboxylate < O–C (carboxylate), and 5) Ag–carboxylate < C–C (carboxylate–rest of the molecule). The weakest links in NC-NapS/Ag, NC-NapSe/Ag, and NC-NapCOO/Ag are the Ag–S, Se–C, and Ag–carboxylate bonds, corresponding to desorption energies of ≈ 1.69 , ≈ 1.41 , and ≈ 1.52 eV, respectively.

2.3. Stability Simulations (DFT)

Whereas the involvement of adatoms upon the adsorption of thiols is widely accepted for Au(111),^[1d,44] their possible importance for Ag(111) is much less recognized,^[45] providing a basis for one of our two models considered in current simulations, i.e., reconstructed Ag(111) surface with two adatoms per unit cell (another model is the flat, unreconstructed surface; see Figure 5). Considering, however, lack of experimental data regarding adatoms for carboxylic acid SAMs, we limited the current calculations to NC-NapS/Ag and NC-NapSe/Ag. To calculate the energies associated with breaking of Ag–S(Se) and S(Se)–C bonds we assumed that both SAMs form the same commensurate, high density, rectangular ($3 \times \sqrt{3}$) structure with two molecules in the unit cell arranged in a herringbone pattern (see Figure 5). This structure mimics that of the analogous SAMs on Au(111)^[11b] and is well justified by the film thicknesses and molecular tilt angles reported here. Even though tilt angles and the molecular twist are not reproduced by the simulations, the theoretical models of the molecular structure are expected to be good enough to monitor the energetics of the systems.

For the reconstructed Au(111) with two Au adatoms per ($3 \times \sqrt{3}$) unit cell, previous studies indicated an adsorption structure of NC-NapS(Se) molecules in the form of an alternating chain of adatoms and anchoring atoms (S/Se), with each anchoring atom binding to two adatoms and each adatom binding to two anchoring atoms (see Figure 7 in ref [11b]). However, in the current analysis for Ag(111) surface, a different, but similar structure for S (Figure 5a–c) and Se (Figure S5a–c, Supporting Information) was found as a lowest energy configuration, where only one of two molecules in the unit cell binds to two adatoms while the other is bonded to one adatom and one surface atom (Figure 5a). The bond-breaking energies (as an averaged value for two molecules in the unit cell) for this structure and the structures obtained for the unreconstructed Ag(111) substrate are summarized in Table 2. Note, however, that in view of the complexity of the systems and a large

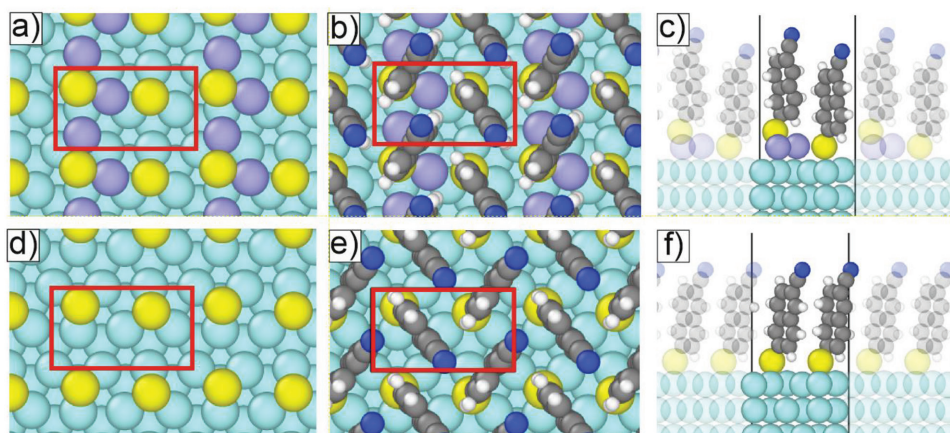


Figure 5. DFT simulations for NC-NapS/Ag. Top and side views of the NC-NapS adsorbed on adatom-decorated a–c) and adatom-free d–f) Ag(111) surface after geometry optimization. The rectangular ($3 \times \sqrt{3}$) unit cells contain two molecules in herringbone arrangement and two a–c) or none d–f) Ag adatoms. In panels a) and d) only the docking groups and the Ag adatoms are displayed in order to show their relative positions. Different chemical species are marked by different colors: Ag—silver, Ag adatoms—purple, S—yellow, C—gray, H—white, and N—blue.

Table 2. Energetics of studied systems obtained from the DFT calculations: bond-breaking energies (E_{X-Y} , $X = S$ or Se , $Y = Ag$ or C) together with the order of the bonding energies.

Unit cell reconstruction	2 Adatoms				None			
Bond	Ag–S	Ag–Se	S–C	Se–C	Ag–S	Ag–Se	S–C	Se–C
E_{X-Y} [eV]	2.870	2.947	3.039	2.701	2.631	2.673	3.181	2.855
	Order S–C > Ag–Se > Ag–S > Se–C				S–C > Se–C ≈ Ag–Se > Ag–S			

amount of the assumptions, including a temperature of 0 K in our simulations, these values should be taken as tentative only.

Keeping the above limitations in mind, we note as a first observation that for both anchoring groups (S and Se) the more efficient bonding to the metal substrate is obtained for the adatom-reconstructed surface than for the unreconstructed one, with slightly higher bonding energy for the Se case. Importantly, for both anchoring groups the increased strength of bonding to the reconstructed Ag(111) substrate is correlated with reduced strength of bonding between the anchoring group and the rest of the molecule. The same effect was suggested by the calculations for Au(111) substrate,^[11b] confirming thus the general mechanism discussed above, in which increased involvement of the anchoring group into the bonding to the metal substrate is achieved at the price of lowering stability of the subsequent chemical bond between the anchoring atom and the rest of the molecule. As a next observation we point out that the S–C bond in NC-NapS/Ag is significantly stronger than S–Ag, which is fully consistent with the thermal stability experiments, and this effect is independent of the reconstruction of the Ag(111) substrate. In contrast, for the NC-NapSe/Ag system the change of the Ag(111) substrate from unreconstructed to reconstructed reverses the stability relation between the Se–C and Ag–Se bonds. Consequently, our calculations for NC-NapSe/Ag are only consistent with the experimental TPD data for the model assuming the involvement of the adatoms. In addition, comparing the stability of the Se–C (2.701 eV) and Ag–Se (2.947 eV) bonds within this model with the respective energies obtained for NC-NapS/Ag on unreconstructed (3.181 eV for S–C and 2.631 eV for Ag–S) and reconstructed (3.039 eV for S–C and 2.870 eV for S–Ag) substrate, the higher thermal stability of NC-NapS/Ag compared to NC-NapSe/Ag, defined by the lowest energy bond, is consistent with DFT calculations only for NC-NapS/Ag on reconstructed Ag(111) substrate (see bond stability order in Table 2). Thus, the DFT calculations not only confirm the analysis of molecule–metal interface stability based on the SIMS and TP-SIMS data, but also indicate the importance of the adatom adsorption model for NC-NapS/Ag and NC-NapSe/Ag.

2.4. Conductivity Analysis (EGaIn Measurements)

The final goal was the study of the electric transport properties of NC-Nap(S/Se/COO)/Ag in the large-area EGaIn junction,^[46] which is currently one of the most commonly used approaches applied to this purpose.^[2a] The top metal electrode in such a junction is formed by the eutectic GaIn liquid metal alloy which is covered by a spontaneously formed, thin (≈ 0.7 nm)

and conductive layer of Ga_2O_3 .^[15b] As schematically presented in Figure 6a, this layer forms a natural barrier for metal diffusion across the monolayer preventing short-cutting.^[46] Due to its relatively simple design, the EGaIn method delivered a large amount of data for different types of SAMs such as thiolates,^[46,47] carboxylates,^[8,48] or alkynides.^[8,49] The summary of the EGaIn junction data for NC-NapX/Ag ($X = S, Se, COO$) is presented in the top, middle, and bottom rows of Figure 6, respectively. Following the standard approach, verified by our own experiments, these data were obtained with a cone-shaped EGaIn electrode using flat Ag^{TS} substrates prepared by the template stripping (TS) method.^[50] For all the samples, current density $J(V)$ [$A\ cm^{-2}$] measurements were conducted as a function of the applied voltage in the range from -0.5 to $+0.5$ V with the bottom Ag electrode (substrate) grounded. To acquire sufficiently large data statistics, ≈ 2000 $J(V)$ traces were collected for each analyzed system by forming ≈ 50 independent $Ag^{TS}/SAM//Ga_2O_3/EGaIn$ junctions (here the “//” accounts for van der Waals contact between the SAM and Ga_2O_3 layer) and using 5 different samples for each type of the SAM (the exact numbers of traces are given in Figure 6).

The plots derived from the average of all traces obtained for NC-NapS/Ag, NC-NapSe/Ag, and NC-NapCOO/Ag are presented in Figure 6b,f,j, respectively, in the typically used, semi-logarithmic fashion. To compare the conductivity of the SAMs studied here with the analogous values for other monolayers investigated by the same method, $\log|J(V)|$ values for -0.5 and $+0.5$ V are presented as histograms in Figure 6c,d,g,h,k,l for NC-NapS/Ag, NC-NapSe/Ag, and NC-NapCOO/Ag, respectively. All these histograms are nearly normally distributed and, therefore, could be fitted with the Gaussian function to calculate the corresponding mean values $\log|J(V)|$ and the standard deviations σ_{log} . To analyze the level of possible asymmetry of the $\log|J(V)|$ curves for $+0.5$ and -0.5 V bias voltages, the rectification factor, $r^+ = |J(+0.5)|/|J(-0.5)|$, was calculated from every measured $J(V)$ trace. The respective histograms of $\log|r^+|$ data were fitted with the Gaussian functions to determine the mean values $\log|r^+|$ and its standard deviations σ_{log} as shown in Figure 6e,i,m for NC-NapS/Ag, NC-NapSe/Ag, and NC-NapCOO/Ag, respectively.

Before discussion of the above results, we would like to point out that the level of statistics (≈ 2000 traces) presented here is noticeably higher than most of the EGaIn data sets published to date, with at the same time very narrow data distributions, which altogether confirms high quality and reproducibility of our measurements as well as reliability of the results. As a first observation, we note that the mean values of the $\log|J(+0.5V)|$ obtained for NC-NapS/Ag (≈ 2.90), NC-NapSe/Ag (≈ 2.88), and NC-NapCOO/Ag (≈ 2.74) are nearly indistinguishable within the range of the respective standard deviations (σ_{log} 0.11–0.27). The mean values of $\log|J(-0.5V)|$ exhibited similar behavior and were

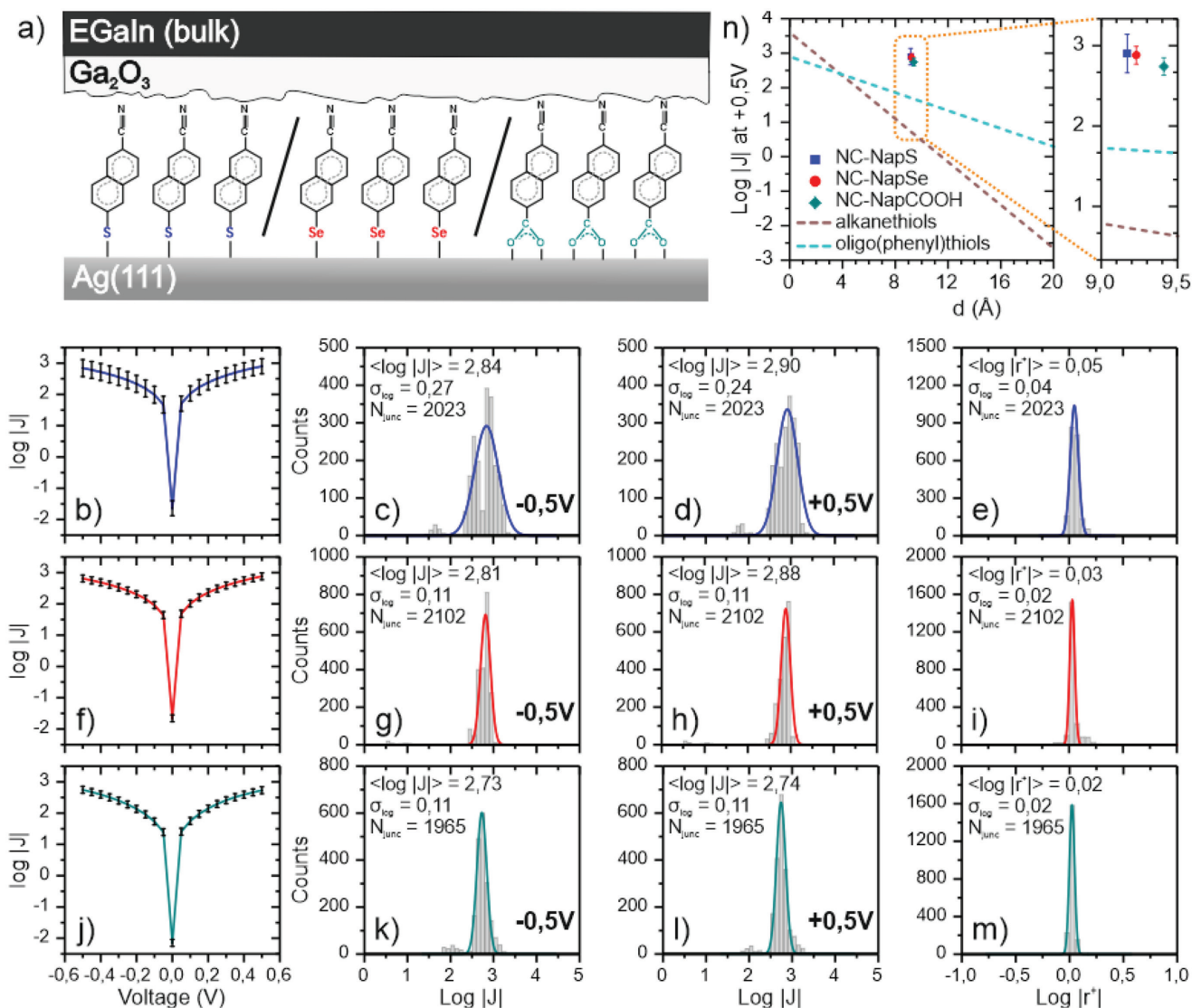


Figure 6. Electric conductivity analysis by EGaIn junction measurements. a) Schematic drawing of the EGaIn junction. In (b), (f), and (j) $\log|J|$ vs Voltage plots for NC-NapS/Ag, NC-NapSe/Ag, and NC-NapCOO/Ag, respectively, are presented. The error bars represent the standard deviation of the mean values. Histograms of $\log|J|$ at -0.5V (c, g, k), $\log|J|$ at +0.5V (d, h, l), and $\log|r'|$ (e, i, m) are presented for NC-NapS/Ag (c, d, e), NC-NapSe/Ag (g, h, i), and NC-NapCOO/Ag (k, l, m). n) Comparison of the electric conductivity of NC-NapS/Ag, NC-NapSe/Ag, and NC-NapCOO/Ag with those of alkanethiols and oligophenylthiols on Ag(111). See text for details.

nearly identical to the above values, which results in the rectification factor ($\log|r'|$) close to zero (within its standard deviation) as demonstrated by the respective histograms of this parameter shown in Figure 6e,i,m. Considering the significant dipole moment of the -CN group (3.6 D)^[35] and theoretical models^[51] indicating permanent dipole moment as a potential source of the rectification effect in thin organic films, one could probably expect a non-unity value of the rectification factor for the SAMs studied here. However, the recent systematic study^[15c] of the dipole-moment-induced rectification in SAMs on Ag using the EGaIn junctions indicates that for dipole moment located relatively far from the Ag electrode (as it is the case here, with -CN being the tail group of the SAMs) and the voltage range limited to ± 0.5 V, a very little if any rectification factor is expected—in full agreement with our data.

The transport properties of the naphthalene-based SAMs can be compared to those of alkanethiols^[52] and oligophenylthiols^[49a] on Ag substrate as shown in Figure 6n where the respective $\log|J|$ at +0.5V values are presented as functions of the molecule length d defined (as in the reference data) from the anchoring (S, Se, or O) to distal atom of the given system. The data for the reference SAMs are presented by the straight lines in accordance with the observed linear behavior following the simplified Simmons equation describing tunneling process

$$J = J_0 \cdot 10^{-\beta d / 2.303} \quad (4)$$

with $\log|J_0| \approx 3.7$ and $\beta \approx 0.73 \text{ \AA}^{-1}$ for alkanethiols/Ag^[51] and $\log|J_0| \approx 3.0$ and $\beta \approx 0.30 \text{ \AA}^{-1}$ for oligophenylthiols/Ag.^[49a] As shown in Figure 6n and emphasized in the inset of this figure,

the current density of all three naphthalene-based SAMs is by more than an order of magnitude higher than that of the reference oligophenylthiol SAMs with the backbone of the same length d . Following former theoretical analysis,^[53] we suppose that such a difference in the current density stems from a better conjugation of the naphthalene backbone compared to oligophenyls and the spreading of the relevant molecular orbitals over the entire molecule, including the anchoring group and the bond to the substrate.

The similar electric conductivity of NC-NapS/Ag and NC-NapSe/Ag mimics the behavior of NC-NapS/Au and NC-NapSe/Au, for which the dynamics of the charge transfer turned out to be independent of the anchoring group.^[10] Such a behavior for both substrates can be correlated with the bond stability at the molecule–metal interface. Namely, according to the SIMS data, the higher strength of the Ag(Au)–Se bond compared to Ag(Au)–S is achieved at the price of lower stability of the subsequent Se–C bond compared to S–C. The tunneling process, responsible for the charge transfer across the SAMs, takes place through both Ag(Au)–S(Se) and S(Se)–C bonds. One can then reasonably assume that strengthening of the former bond accompanied by the weakening of the latter causes only a redistribution of the charge density within the Ag(Au)–S(Se)–C “linker” and, as the whole, does not change the total probability of the charge carrier tunneling. Considering that the S– and Se– docking groups are chemically similar, NC-NapS(Se)/Au(Ag) represent suitable model systems to verify the above hypothesis.

NC-NapCOO/Ag is an extension of these model systems to SAMs with chemically different bonding to the substrate (ionic instead of covalent) and different bonding geometry (bidentate instead of monodentate). Whereas the SIMS data do not allow an unequivocal conclusion regarding the charge redistribution for NC-NapCOO/Ag, bond stability oscillations accompanied by a redistribution of the charge density can nevertheless be assumed on the basis of our previous data for the BP n COO/Ag series where such a behavior was distinctly observed.^[54] This redistribution minimizes the effect of the special character of COO–Ag bond, so that the conductivity of NC-NapCOO/Ag becomes similar to that of NC-NapS/Ag and NC-NapSe/Ag, as shown in Figure 6n. This simple, phenomenological model is consistent with the literature data for both aliphatic^[8,52,55] and aromatic (oligophenyl)^[49a] SAMs showing similar conductivity for different docking groups such as thiols, carboxylic acids, and alkynes, as well as, for different substrates, such as Au and Ag.

3. Conclusions

NC-NapS/Ag, NC-NapSe/Ag, and NC-NapCOO/Ag, featuring the same backbone and the tail group and differing by the docking group only, were studied in the context of their thermal stability and electric transport properties, looking for possible correlation between these parameters. Extensive spectroscopic analysis of these SAMs showed that they have a well-defined and similar structure, which allow us to attribute possible differences in their thermal stability and conductivity to the molecule–substrate interaction controlled by the anchoring group (S–, Se–, or COO–). The thermal stability analysis revealed

that NC-NapS/Ag is the most stable system, emphasized by the desorption energy of ≈ 1.69 eV, which is not only higher than those for NC-NapSe/Ag (≈ 1.41 eV) and NC-NapCOO/Ag (≈ 1.52 eV) but even higher than the values reported for the most of monolayers based on NHC, considered currently as the most stable SAMs on noble metal substrates (≈ 1.64 for the Au and ≈ 1.58 eV for the Cu substrate). The analysis of the experimental data brings out that the thermal stability of a particular SAM is not necessarily defined by the anchoring bond strength but by the “weakest link” within the molecular framework, which was explicitly defined for all three SAMs studied. This conclusion was fully reproduced by the results of the dedicated DFT calculations indicating also the key role of Ag adatoms in controlling both the strength of bonding to the substrate and the “weakest link” in the system.

In contrast to the differences in the thermal stability, the conductivity of all analyzed SAMs was found to be nearly identical, and about an order of magnitude higher as compared to oligophenyl SAMs of the same thickness. The independence of the conductivity on the type of docking groups was explained by redistribution of the charge density between the adjacent bonds at the molecule–substrate interface, so that a stronger bond between the docking group and substrate is accompanied by a weaker bond between the docking group and backbone, with the entire effect on the charge transport efficiency being equalized.

The ultimate temperature stability and superior electric transport properties of NC-NapS/Ag makes this particular system highly attractive for applications in organic and molecular electronics and organic photovoltaics, as far as Ag electrodes are utilized and their engineering by SAMs is required. Although the most recent study demonstrated that highly-ordered NHC SAMs on Au can exhibit even higher thermal stability (desorption energy of ≈ 1.89 eV), these monolayers, based on specific Au–C bond formation, are highly insulating with conductance lower by more than 5 orders of magnitude compared to highly conductive NC-NapS/Ag system of the same length.^[41] The high thermal stability extends the operation range of the respective devices, allowing to disregard their heating during the operation, including that imposed by external conditions. It also releases limitations during the assembly of devices, with the deposition and annealing steps frequently requiring high temperature. The superior electric transport properties of NC-NapS/Ag are also of advantage for metal electrode modification, warranting better charge transport through the organic–metal interface and decreasing the contact resistance. Finally, along with the NC-functionality, other dipolar groups can be used allowing efficient tuning of the work function at the interfaces involving Ag electrodes.^[56]

4. Experimental Section

All experimental details are provided in the Supporting Information file.

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

The authors would like to thank Marek Drozdek (Department of Chemistry, Jagiellonian University) and Paweł Dąbczyński (Institute of Physics, Jagiellonian University) for their assistance in collecting XPS and SIMS data, respectively. This work was supported financially by the National Science Centre Poland (Grant No. UMO2015/19/B/ST5/01636). The XPS and SIMS equipment was purchased with the financial support of the European Regional Development Fund (Grant No. POIG.02.02.00-12-023/08). E.S. and M.Z. thank the Helmholtz Zentrum Berlin for the allocation of synchrotron radiation beamtime at BESSY II and financial support as well as A. Nefedov and Ch. Wöll for the technical cooperation during the experiments at BESSY II. Correction added on 19 February 2021, after first online publication: Projekt Deal funding statement has been added.

Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Author contributions

M.W. performed the XPS, SIMS, TP-SIMS, WCA, and most of EGaIn experiments. T.Ż. designed and build the EGaIn experimental system, wrote software for EGaIn data analysis and conducted part of EGaIn experiments. E.S. and M.Z. performed synchrotron based measurements (NEXAFS/XPS), M.K. conducted all DFT calculations, J.S. wrote the software for the EGaIn system and conducted initial EGaIn experiments, A.T. provided the NC-NapS(Se) molecules. P.C. supervised the project and wrote the paper together with M.Z. in consultation with all the authors.

Keywords

conductivity, interface engineering, molecular electronics, self-assembled monolayers, thermal stability

Received: September 28, 2020

Revised: November 30, 2020

Published online: January 6, 2021

- [1] a) J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103; b) J. J. Gooding, S. Ciampi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2704; c) R. K. Smith, P. A. Lewis, P. S. Weiss, *Prog. Surf. Sci.* **2004**, *75*, 1; d) C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, R. C. Salvarezza, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1805.
- [2] a) A. Vilan, D. Aswal, D. Cahen, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 4248; b) A. Vilan, D. Cahen, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 4624; c) S. Casalini, C. A. Bortolotti, F. Leonardi, F. Biscarini, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 40; d) R. M. Metzger, *Nanoscale* **2018**, *10*, 10316.
- [3] a) D. G. Cahill, P. V. Braun, G. Chen, D. R. Clarke, S. Fan, K. E. Goodson, P. Keblinski, W. P. King, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, S. R. Philpot, E. Pop, L. Shi, *Appl. Phys. Rev.* **2014**, *1*, 011305; b) L. Zhang, L. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 28949; c) M. D. Losego, M. E. Grady, N. R. Sottos, D. G. Cahill, P. V. Braun, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 502.
- [4] a) R. M. Metzger, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 5056; b) D. Xiang, X. Wang, C. Jia, T. Lee, X. Guo, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 4318; c) T. A. Su, M. Neupane, M. L. Steigerwald, L. Venkataraman, C. Nuckolls, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 16002.
- [5] a) Y. S. Park, A. C. Whalley, M. Kamenetska, M. L. Steigerwald, M. S. Hybersten, C. Nuckolls, L. Venkataraman, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15768; b) Z. L. Cheng, R. Skouta, H. Vazquez, J. R. Widawsky, S. Schneebeli, W. Chen, M. S. Hybertsen, R. Breslow, L. Venkataraman, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 353; c) W. Hong, H. Li, S. X. Liu, Y. Fu, J. Li, V. Kaliginedi, S. Decurtins, T. Wandlowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19425; d) W. Chen, J. R. Widawsky, H. Vazquez, S. Schneebeli, M. S. Hybersten, R. Breslow, L. Venkataraman, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17160.
- [6] D. J. Lavrich, S. M. Wetterer, S. L. Bernasek, G. Scoles, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3456.
- [7] a) M. J. Ford, R. C. Hoft, A. M. McDonagh, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20387; b) Q. Tang, D. Jing, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 10804.
- [8] C. M. Bowers, K. C. Liao, T. Zaba, D. Rappoport, M. Baghbanzadeh, B. Breiten, A. Krzykawska, P. Cyganik, G. M. Whitesides, *ACS Nano* **2015**, *9*, 1471.
- [9] T. Zaba, A. Noworolska, C. M. Bowers, B. Breiten, G. M. Whitesides, P. Cyganik, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11918.
- [10] J. Ossowski, T. Wächter, L. Silies, M. Kind, A. Noworolska, F. Blobner, D. Gnatek, J. Rysz, M. Bolte, P. Feulner, A. Terfort, P. Cyganik, M. Zharnikov, *ACS Nano* **2015**, *9*, 4508.
- [11] a) K. Szelagowska-Kunstman, P. Cyganik, B. Schüpbach, A. Terfort, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 4400; b) J. Ossowski, G. Nascimbeni, T. Zaba, E. Verwüster, J. Rysz, A. Terfort, M. Zharnikov, E. Zojer, P. Cyganik, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 28031; c) J. Ossowski, J. Rysz, M. Krawiec, D. Maciazek, Z. Postawa, A. Terfort, P. Cyganik, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 1336.
- [12] a) A. Krzykawska, J. Ossowski, T. Zaba, P. Cyganik, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 5748; b) A. Krzykawska, M. Szwed, J. Ossowski, P. Cyganik, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 919; c) H. Aitchison, R. O. de la Morena, R. Peifer, S. Omar, H. Lu, S. M. Francis, M. Zharnikov, A. Grohmann, M. Buck, *Langmuir* **2018**, *34*, 9654; d) R. O. de la Morena, A. Asyuda, H. Lu, H. Aitchison, K. Turner, S. M. Francis, M. Zharnikov, M. Buck, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 4205.
- [13] J. Ossowski, J. Rysz, A. Terfort, P. Cyganik, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 459.
- [14] a) L. M. Rodriguez, J. E. Gayone, E. A. Sanchez, O. Grizzi, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7095; b) E. Ito, H. Ito, T. Hayashi, M. Hara, J. Noh, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 17586.
- [15] a) C. A. Nijhuis, W. F. Reus, J. R. Barber, M. D. Dickey, G. M. Whitesides, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3611; b) C. S. S. Sangeetha, A. Wan, C. A. Nijhuis, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11134; c) M. Baghbanzadeh, L. Belding, L. Yuan, J. Park, M. H. Al-Sayah, C. M. Bowers, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8969; d) B. de Boer, A. Hadipour, M. M. Mandoc, T. van Woudenberg, P. W. M. Blom, *Adv. Matter.* **2005**, *17*, 621; e) J. P. Hong, A. Y. Park, S. Lee, J. Kang, N. Shin, D. Y. Yoon, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 143311.
- [16] a) Z. Liang, Q. Zhang, L. Jiang, G. Cao, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 3442; b) B. Xu, Z. Zheng, K. Zhao, J. Hou, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 434; c) Q. Zhang, W.-T. Wang, C.-Y. Chi, T. Wächter, J.-W. Chen, C.-Y. Tsai, Y.-C. Huang, M. Zharnikov, Y. Tai, D.-J. Liaw, *Energy Environ. Sci.* **2018**, *17*, 682; d) C.-Y. Chi, C.-H. Shih, E. Sauter, S. K. Das, H.-T. Lien, S.-T. Chang, M. Zharnikov, Y. Tai, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 6542.
- [17] a) A. Shaporenko, M. Elbing, A. Blaszczyk, C. von Hänisch, M. Mayor, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 4307; b) S. Fischer, A. C. Papageorgiou, M. Marschall, J. Reichert, K. Diller, F. Klappenberger, F. Allegretti, A. Nefedov, C. Wöll, J. V. Barth, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 20356.
- [18] H. Kondoh, I. Nakai, A. Nambu, T. Ohta, T. Nakamura, R. Kimura, M. Matsumoto, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *350*, 466.
- [19] a) H. Aitchison, H. Lu, S. W. L. Hogan, H. Früchtel, I. Cebula, M. Zharnikov, M. Buck, *Langmuir* **2016**, *32*, 9397; b) H. Aitchison, H. Lu, M. Zharnikov, M. Buck, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 14114;

- c) I. Cebula, H. Lu, M. Zharnikov, M. Buck, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 4455.
- [20] C. Neumann, M. Szwed, M. Frey, Z. Tang, K. Kozieł, P. Cyganik, A. Turchanin, *ACS Appl. Mat. Interfaces* **2019**, *11*, 31176.
- [21] T. Taucher, I. Hehn, O. T. Hofmann, M. Zharnikov, E. Zojer, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 3428.
- [22] Y. T. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4350.
- [23] a) H. Hamoudi, P. Kao, A. Nefedov, D. L. Allara, M. Zharnikov, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2012**, *3*, 12; b) N. Ballav, B. Schüpbach, S. Neppi, P. Feulner, A. Terfort, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 12719.
- [24] O. Dannenberger, K. Weiss, H. J. Himmel, B. Jager, M. Buck, C. Wöll, *Thin Solid Films* **1997**, *307*, 183.
- [25] C. L. A. Lamont, J. Wilkes, *Langmuir* **1999**, *15*, 2037.
- [26] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy; Springer Series in Surface Sciences*, Springer, Berlin **2003**.
- [27] a) M. B. Robin, I. Ishii, R. McLaren, A. P. Hitchcock, *J. Electron Spectr. Relat. Phenom.* **1988**, *47*, 53; b) H. Ågren, O. Vahtras, V. Carravetta, *Chem. Phys.* **1995**, *196*, 47; c) H. Oji, R. Mitsumoto, E. Ito, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, T. Yokoyama, T. Ohta, N. Kosugi, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 10409; d) C. Partes, C. Yildirim, S. Schuster, M. Kind, M. Zharnikov, A. Terfort, *Langmuir* **2016**, *32*, 11474; e) C. Partes, E. Sauter, M. Gärtner, M. Kind, A. Asyuda, M. Bolte, M. Zharnikov, A. Terfort, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 20362.
- [28] T. Yokoyama, K. Seki, I. Morisada, K. Edamatsu, T. Ohta, *Phys. Scr.* **1990**, *41*, 189.
- [29] a) N. Ballav, B. Schüpbach, O. Dethloff, P. Feulner, A. Terfort, M. Zharnikov, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15416; b) H. Hamoudi, S. Neppi, P. Kao, B. Schüpbach, P. Feulner, A. Terfort, D. Allara, M. Zharnikov, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 027801; c) M. Zharnikov, *J. Electron Spectr. Relat. Phenom.* **2015**, *200*, 160.
- [30] a) J. Horsley, J. Stöhr, A. P. Hitchcock, D. C. Newbury, A. L. Johnson, F. Sette, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 6099; b) S. Frey, V. Stadler, K. Heister, W. Eck, M. Zharnikov, M. Grunze, B. Zeysing, A. Terfort, *Langmuir* **2001**, *17*, 2408.
- [31] a) S. Carniato, V. Ilakovac, J.-J. Gallet, E. Kukk, Y. Luo, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 022511; b) T. Wächter, L. Weinhardt, A. Terfort, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 12534.
- [32] S. Rangan, J.-J. Gallet, F. Bournel, S. Kubsky, K. Le Guen, G. Dufour, F. Rochet, F. Sirotti, S. Carniato, V. Ilakovac, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 165318.
- [33] H. T. Rong, S. Frey, Y. J. Yang, M. Zharnikov, M. Buck, M. Wühh, C. Wöll, G. Helmchen, *Langmuir* **2001**, *17*, 1582.
- [34] C. P. Brock, J. D. Dunitz, *Acta Cryst.* **1990**, *B46*, 795.
- [35] L. G. Wade, *Organic Chemistry*, Pearson, Upper Saddle River, NJ **2010**.
- [36] S. Frey, A. Shaporenko, M. Zharnikov, P. Harder, D. L. Allara, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7716.
- [37] a) B. Arezaki, A. Delcorte, P. Bertrand, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *122*, 231; b) B. Arezaki, A. Delcorte, B. J. Garrison, P. Bertrand, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 6832; c) S. C. C. Wong, N. P. Lockyer, J. C. Vickerman, *Surf. Interface Anal.* **2005**, *37*, 721; d) H. Y. Nie, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 3371.
- [38] P. A. Redhead, *Vacuum* **1962**, *12*, 203.
- [39] a) D. Rading, R. Kersting, A. Benninghoven, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2000**, *18*, 312; b) C. M. Crudden, J. H. Horton, M. R. Narouz, C. A. Smith, K. Munro, C. J. Baddeley, C. R. Larrea, B. Drevniok, B. Thanabalasingam, A. B. McLean, O. V. Zenkina, I. I. Erbalidze, Z. She, H. Kraatz, N. J. Mosey, L. N. Saunders, A. Yagi, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12654; c) C. R. Larrea, C. J. Baddeley, M. R. Narouz, N. J. Mosey, J. H. Horton, C. M. Crudden, *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 3536.
- [40] C. A. Smith, M. R. Narouz, P. A. Lummis, I. Singh, A. Nazemi, C. H. Li, C. M. Crudden, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 4986.
- [41] A. Krzykawska, M. Wróbel, K. Kozieł, P. Cyganik, *ACS Nano* **2020**, *14*, 6043.
- [42] I. Karakaya, W. T. Thompson, *Bull. Alloy Phase Diagrams* **1990**, *11*, 266.
- [43] a) R. C. Sharma, Y. A. Chang, *Bull. Alloy Phase Diagrams* **1986**, *7*, 263; b) K. Tokumitsu, *Solid State Ion* **1997**, *101–103*, 25.
- [44] a) H. Häkkinen, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 443; b) P. Maksymovych, O. Voznyy, D. B. Dougherty, D. C. Sorescu, J. T. Yates, *Prog. Surf. Sci.* **2010**, *85*, 206.
- [45] a) M. Yu, S. M. Driver, D. P. Woodruff, *Langmuir* **2005**, *21*, 7285; b) M. Yu, D. P. Woodruff, N. Bovet, C. J. Satterley, K. Lovelock, R. G. Jones, V. Dhanak, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2164; c) D. Otalvaro, T. Veening, G. Brocks, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 7826.
- [46] R. C. Chiechi, E. A. Weiss, M. D. Dickey, G. M. Whitesides, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 142.
- [47] a) M. M. Thuo, W. F. Reus, C. A. Nijhuis, J. R. Barber, C. Kim, M. D. Schulz, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2962; b) M. Baghbanzadeh, C. M. Bowers, D. Rappoport, T. Zaba, M. Gonidec, M. H. Al-Sayah, P. Cyganik, A. Aspuru-Guzik, G. M. Whitesides, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *127*, 14956; c) M. Baghbanzadeh, C. M. Bowers, D. Rappoport, T. Zaba, L. Yuan, K. Kang, K. C. Liao, M. Gonidec, P. Rothmund, P. Cyganik, A. Aspuru-Guzik, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7624.
- [48] K. C. Liao, C. M. Bowers, H. J. Yoon, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3852.
- [49] a) C. M. Bowers, D. Rappoport, M. Baghbanzadeh, F. C. Simeone, K. C. Liao, S. N. Semenov, T. Zaba, P. Cyganik, A. Aspuru-Guzik, G. M. Whitesides, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 11331; b) D. Fracasso, S. Kumar, P. Rudolf, R. C. Chiechi, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 56026.
- [50] E. A. Weiss, G. K. Kaufman, J. K. Kriebel, Z. Li, R. Schalek, G. M. Whitesides, *Langmuir* **2007**, *23*, 9686.
- [51] C. Krzeminski, C. Delerue, G. Allan, D. Vuillaume, R. M. Metzger, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 085405.
- [52] M. Baghbanzadeh, F. C. Simeone, C. M. Bowers, K. C. Liao, M. Thuo, M. Baghbanzadeh, M. S. Miller, T. B. Carmichael, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16919.
- [53] R. Cohen, K. Stokbro, J. L. M. Martin, M. A. Ratner, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14893.
- [54] M. Wróbel, J. Ossowski, M. Krawiec, K. Kozieł, P. Dąbczyński, P. Cyganik, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 13411.
- [55] K. C. Liao, H. J. Yoon, C. M. Bowers, F. C. Simeone, G. M. Whitesides, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 3889.
- [56] A. Petritz, M. Krammer, E. Sauter, M. Gärtner, G. Nascimbeni, B. Schrode, A. Fian, H. Gold, A. Cojocar, E. Karner-Petritz, R. Resel, A. Terfort, E. Zojer, M. Zharnikov, K. Zojer, B. Stadlober, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1804462.

ADVANCED ELECTRONIC MATERIALS

Supporting Information

for *Adv. Electron. Mater.*, DOI: 10.1002/aelm.202000947

Thermally Stable and Highly Conductive SAMs on Ag
Substrate—The Impact of the Anchoring Group

*Mateusz Wróbel, Tomasz #aba, Eric Sauter, Mariusz Krawiec,
Joanna Sobczuk, Andreas Terfort, Michael Zharnikov,* and
Piotr Cyganik**

Supporting Information

for

Thermally Stable and Highly Conductive SAMs on Ag Substrate – the Combined Impact of the Backbone and Anchoring Group

Mateusz Wróbel,¹ Tomasz Żaba,¹ Eric Sauter,^{2,\$} Mariusz Krawiec,³ Joanna Sobczuk,¹
Andreas Terfort,^{4,5} Michael Zharnikov^{2*} and Piotr Cyganik^{1*}

¹*Smoluchowski Institute of Physics, Jagiellonian University, Łojasiewicza 11, 30-348
Krakow, Poland*

²*Angewandte Physikalische Chemie, Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 253,
69120 Heidelberg, Germany*

³*Institute of Physics, Maria Curie-Skłodowska University, Pl. M. Curie Skłodowskiej 1, 20-
031 Lublin, Poland*

⁴*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Frankfurt, Max-von-Laue-
Straße 7, 60438 Frankfurt, Germany*

⁵*School of Cyber Science, Nankai University, No.38 Tongyan Road, Jinnan District, Tianjin,
P.R. China 300350*

2. Experimental Methods

SAM Preparation. The absolute ethanol (99.8%), used as a solvent in all experiments, was purchased from POCH (Poland) and used after degassing (usually 5 cycles of freeze-pump-thaw procedure). The synthesis of 6-cyanonaphthalene-2-thiol (NC-NapSH) and 6-cyanonaphthalene-2-selenoacetate NC-NapSeAc used for the respective SAMs formation is described in the previous publication.^[1] 6-Cyano-2-naphthoic acid (NC-NapCOOH) was purchased from Enamine Ltd and used without further purification.

Several sample series were fabricated for the different experiments. For the XPS, NEXAFS spectroscopy, static SIMS, and WCA measurements, the Ag(111) substrates were prepared by evaporation of approx. 100 nm of silver (rate = 0.7 nm/s, room temp.) onto polished single-crystal silicon (100) wafers (ITME, Warsaw) primed with 4 nm of chromium to improve the adhesion of the silver layer. For the temperature-programmed SIMS (TP-SIMS) analysis, the Ag(111) substrates were prepared by evaporation of ~100 nm of silver (rate = 0.7 nm/s, temp. ~260°C) on mica substrates. For the EGaIn measurements, the Ag^{TS} substrates were prepared using the template stripping method described by Whitesides et al.^[2]

For the SAM formation, the Ag(111) substrates were immersed at room temperature into 1 mM ethanolic solution of the respective compound for either 24 hours in the case of NC-NapS/Ag and NC-NapSe/Ag or 5 min in the case of NC-NapCOO/Ag, as this deposition time turned out to be optimal^[3] in this type of SAM system. After incubation all samples were removed from the solution, rinsed with pure solvent, and dried under nitrogen. The characterization was performed immediately after the sample preparation except for the experiments at the synchrotron (see below), which were carried out after a few days of storage.

XPS. The measurements were performed with a monochromatized Al K_α source (E = 1486.6 eV, MX-650 VG Scienta) and VG SCIENTA R3000 hemispherical analyzer. The spectra were recorded at the normal emission geometry; the energy step was 0.15 eV; and the base pressure in the analytical chamber was 5×10⁻⁹ mbar. The overall energy resolution of the spectra was estimated at ca. 1.15 eV, based on the full width at half maximum (fwhm) of the Ag 3d_{5/2} peak (the natural fwhm of this peak is ~0.4 eV)^[4]. The inelastic background was subtracted using the Shirley method, and the photoemission peaks were fitted using the convolution of the Gaussian and Lorentzian functions with adjustable weights. The binding energy (BE) scale was referenced to the Ag 3d_{5/2} peak at 368.2 eV.^[4] To fit the S 2p_{3/2,1/2} and Se 3p_{3/2,1/2} doublets we used a pair of peaks with a branching ratio of 2:1 (p_{3/2}/p_{1/2}), and spin-orbit splittings (verified by fit) of ~1.18 eV (S 2p_{3/2}/2p_{1/2}) and ~5.8 eV (Se 3p_{3/2}/3p_{1/2}).

In addition to the laboratory XPS measurements, analogous experiments at the synchrotron radiation facility BESSY II in Berlin, Germany were performed, prior to the NEXAFS analysis (see below). The parameters of the beamline, experimental station, and the spectrometer can be found in literature.^[1] The respective data agree well with the laboratory ones and are only presented in the Supporting Information (Figure S1), to avoid repetitive discussion of the same characteristics and parameters.

NEXAFS Spectroscopy. The measurements were performed at the HE-SGM beamline (bending magnet) of the synchrotron radiation facility BESSY II in Berlin, Germany. This beamlines provides linearly polarized synchrotron light with a polarization factor of ~90 %. The spectra were collected at the carbon and nitrogen K-edges in the partial electron yield (PEY) mode with retarding voltages of –150 V and –300 V, respectively. The incidence angle of the X-rays was varied between the normal (90°) and grazing (20°) incidence geometry to monitor the linear dichroism effects, which are representative of molecular orientation in the SAM samples.^[5] The energy resolution was ~0.3 eV at the C K-edge and ~0.45 eV at the N K-edge. The photon energy scale was referenced to the pronounced π^* resonance of HOPG at 285.38 eV.^[5] The C K-edge spectra were corrected for the PE dependence of the incident photon flux and reduced to the standard form with zero intensity in the pre-edge region and the unity jump in the far post-edge region. The N K-edge spectra are shown as measured.

WCA Measurements. The advancing WCA measurements were conducted with the Rame-Hart goniometer, model 200, using ultrapure water (~18 M Ω). The experiments were performed under ambient conditions (temperature = 21 °C, humidity = 25%), with the needle tip in contact with the drop. Averaged values of at least 50 measurements at different locations on each sample are reported.

SIMS and TP-SIMS Measurements. The SIMS and TP-SIMS experiments were performed using a time-of-flight (TOF) SIMS V system (IONTOF GmbH, Germany) with pressure in the analytical chamber at the level of 5×10^{-10} mbar. During data acquisition, the primary beam of the 30 keV Bi⁺ ions was scanned over a 500 $\mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ area (256 $\times$ 256 data points) of the sample. Both positive and negative secondary ions were detected by a multichannel plate (MCP) detector after passing the reflectron TOF mass spectrometer. Before the analysis, all spectra were normalized to the respective total number of counts. For the TP-SIMS measurements, the temperature of the samples was linearly ramped at a rate (β) of 3.75 K/min from room temperature up to 700 K. The SIMS measurements were performed simultaneously with the sample heating, with a one-minute delay between individual scans. For the thermal

desorption analysis, the emission intensities of the respective secondary ions were normalized to the intensity measured at room temperature.

DFT. All calculations were performed using spin-polarized density functional theory (DFT) with the projector augmented waves (PAW)^[6] and van der Waals corrected functional (vdW-DF)^[7] available in VASP (Vienna ab-initio simulation package).^[8] The optPBE-vdW implementation of the vdW-DF method was used.^[9] To model the system, periodic boundary conditions and the repeated slab approach were employed representing the substrate by four (111) layers of Ag. Periodic replicas of the slab were separated by a vacuum gap of 25 Å in order to avoid the interaction between the replicas. All the atomic positions, except the bottom layer, were relaxed by a conjugate gradient method until the largest force in any direction was below 0.01 eV/Å. During the geometry optimization the Ag atoms in the bottom layer were fixed in their bulk positions. The calculations were performed in the rectangular ($3\times\sqrt{3}$) surface unit cell with the bulk Ag lattice constant of 4.149 Å. The plane-wave energy cutoff for all calculations was set to 700 eV. The Brillouin zone was sampled by a $4\times 8\times 1$ Monkhorst-Pack k-point grid including the Γ point.^[10] The convergence criterion for the total energy in the self-consistency cycle was set to 10^{-6} eV.

The ($3\times\sqrt{3}$) unit cell for the NC-NapS(Se)/Ag monolayers, which was analyzed here, contains 6 Ag atoms per layer and two molecules arranged in herringbone fashion. Two models of the Ag(111) surface were considered: (i) bare surface with no adatoms and (ii) surface decorated with Ag adatoms (two adatoms per unit cell, which gives an adatom coverage of 1/3 monolayer). More than twenty initial geometries for each molecule type were checked starting either from bare or adatom-decorated relaxed surfaces and placing the docking groups in fcc-hollow sites with the molecules exhibiting slight tilt to the surface normal (about 10°) and rotation by $\pm 30^\circ$ and $\pm 210^\circ$ along their long axis. The rotation angles were chosen to maintain the 60° angle between the molecules to give their herringbone arrangement. To verify that the final geometries are the lowest energy structures, the relaxed geometries were crosschecked against the replacement of docking atoms. This means that relaxed geometries of NC-NapS/Ag(111) served as initial guess for NC-NapSe/Ag(111), and *vice versa*. We also checked the structural models of the molecules on Au(111) surface found in ref ^[11].

Following former studies^[11] the energies (E_{X-Y}) for the bond-breaking between the docking atoms S or Se (X) and either the Ag surface or adjacent C atom (Y) were calculated as the differences in total energy between the isolated molecular fragments ($E_{\text{mol-fragment},X-Y}$) plus the energy of the Au(111) surface ($E_{\text{surf},X-Y}$) eventually containing adsorbed S or Se atoms and the energy of the system with adsorbed molecules ($E_{\text{SAM-bonded}}$):

$$E_{X-Y} = E_{\text{mol-fragment},X-Y} + (E_{\text{surf},X-Y} - E_{\text{SAM-bonded}})/2. \quad (1)$$

In general, $E_{\text{surf},X-Y}$ contains also contribution from the Ag adatoms, if present. The factor of 1/2 gives the average energies per molecule since each unit cell contains two molecules. Note that all above energies require fully relaxed geometries of the corresponding subsystems, which have been obtained in a periodic boundary fashion with the $(3 \times \sqrt{3})$ unit cell, except for the $E_{\text{mol-fragment},X-Y}$, for which the rectangular cell of $12 \times 16 \times 20 \text{ \AA}^3$ was used.

EGaIn Measurements: The EGaIn setup for the conductivity measurement was similar to that described by Whitesides et al.^[12] For every new junction a fresh EGaIn tip was prepared, and only tips without any irregularities (controlled by optical microscopy) were used to form junctions. Following analysis performed by Whitesides et al.,^[13] the contact area between the tip and the samples exceeded $1500 \text{ \mu m}^2$ for all junctions.

2. Synchrotron-based XPS data

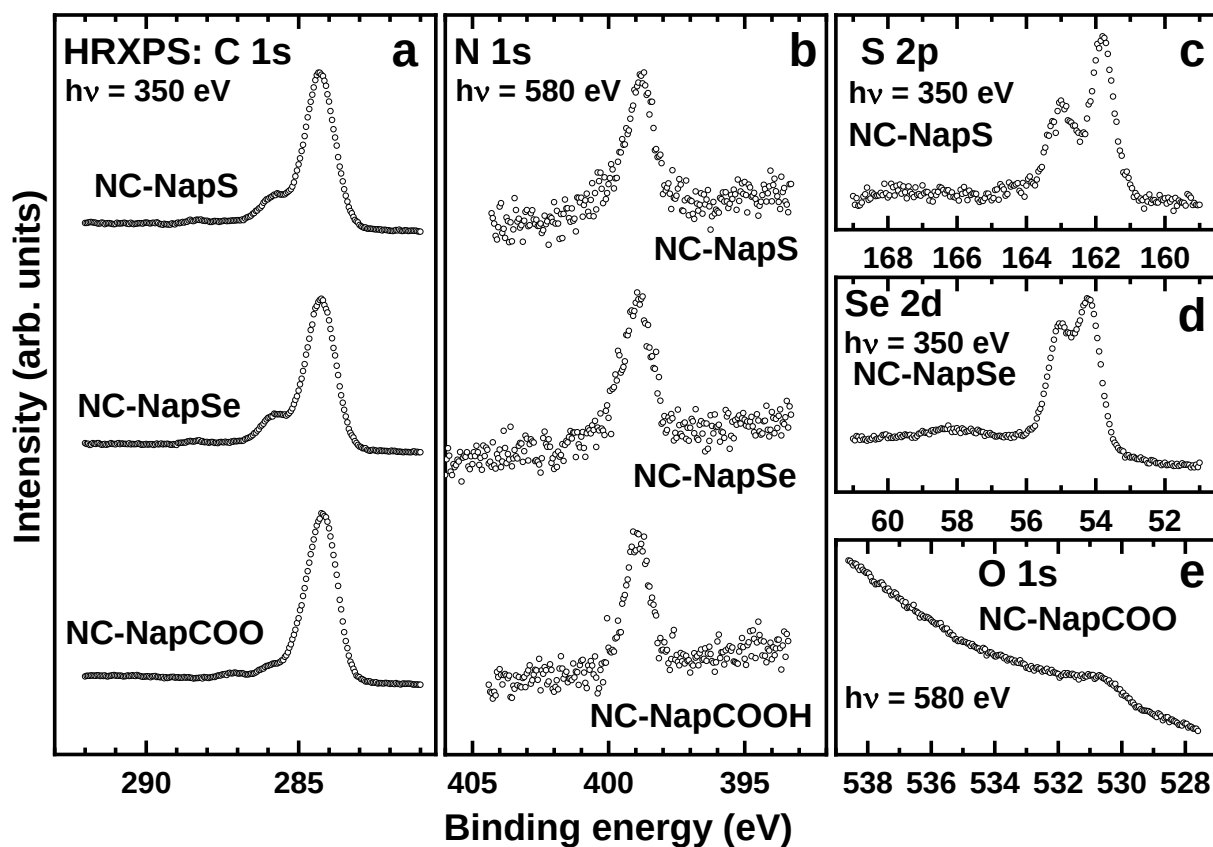


Figure S1. C 1s (a), N 1s (b), S 2p (c), Se 2d (d) and O 1s (e) XP spectra of NC-NapS/Ag, NC-NapSe/Ag, and NC-NapCOO/Ag. The spectra were acquired at the synchrotron; the primary photon energy is given in the panels. The C 1s and N 1s spectra are characteristic of the molecular backbone and terminal nitrile group, respectively, underlining the proper organization and similar packing density in the monolayers. The S 2p, Se 3p, and O 1s spectra are characteristic of the anchoring groups in NC-NapS/Ag, NC-NapSe/Ag, and NC-NapCOO/Ag, respectively. They only exhibit the signals of the properly bound docking groups, with no other features perceptible.

3. SIMS data

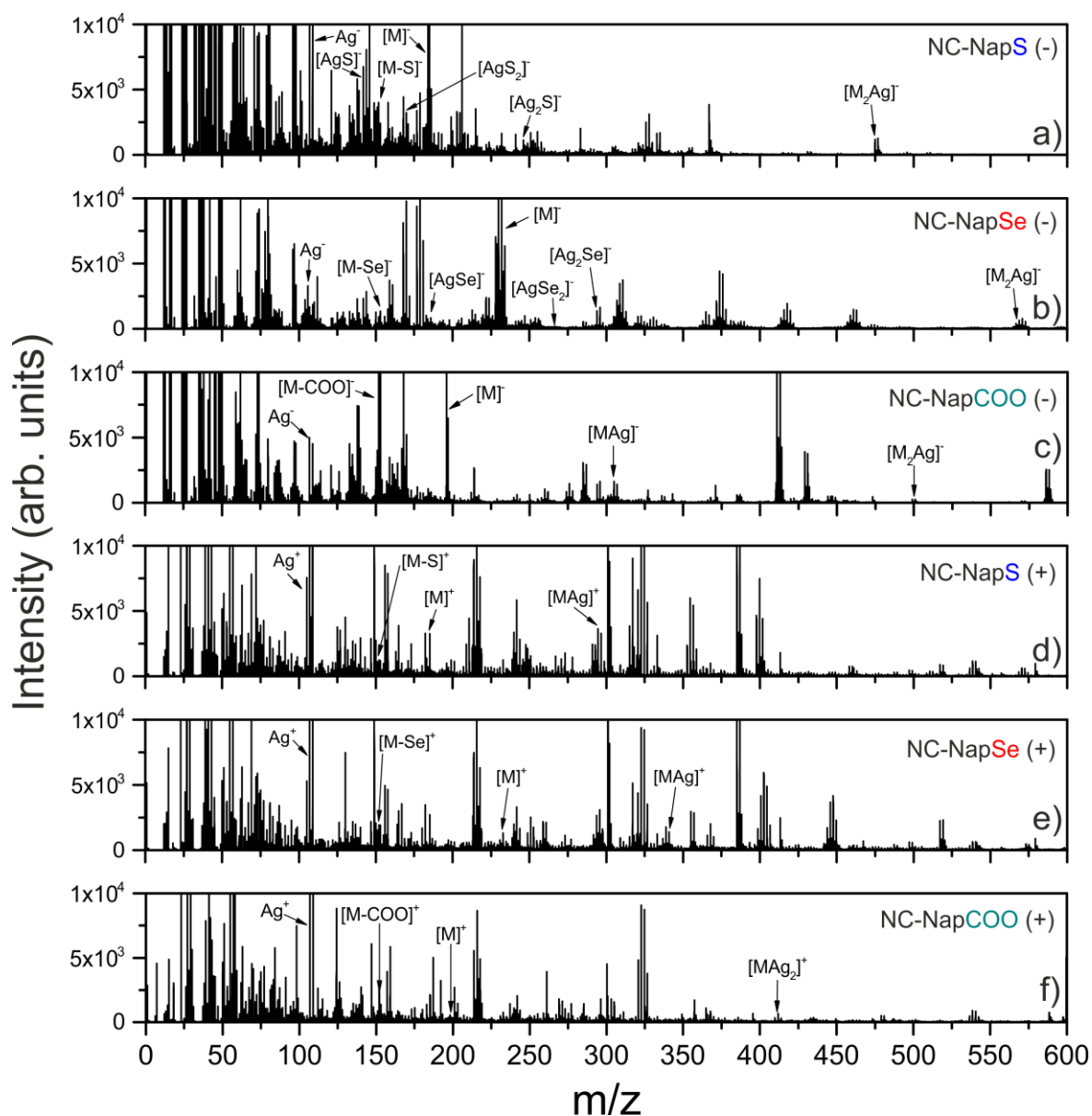


Figure S2. The S-SIMS spectra. In (a), (b), and (c) the negative spectra for NC-NapS/Ag, NC-NapSe/Ag, and NC-NapCOO/Ag are presented, respectively. In (d), (e), (f) the positive spectra for NC-NapS/Ag, NC-NapSe/Ag, and NC-NapCOO/Ag are presented, respectively. Characteristic secondary ions for analyzed SAMs are indicated by arrows.

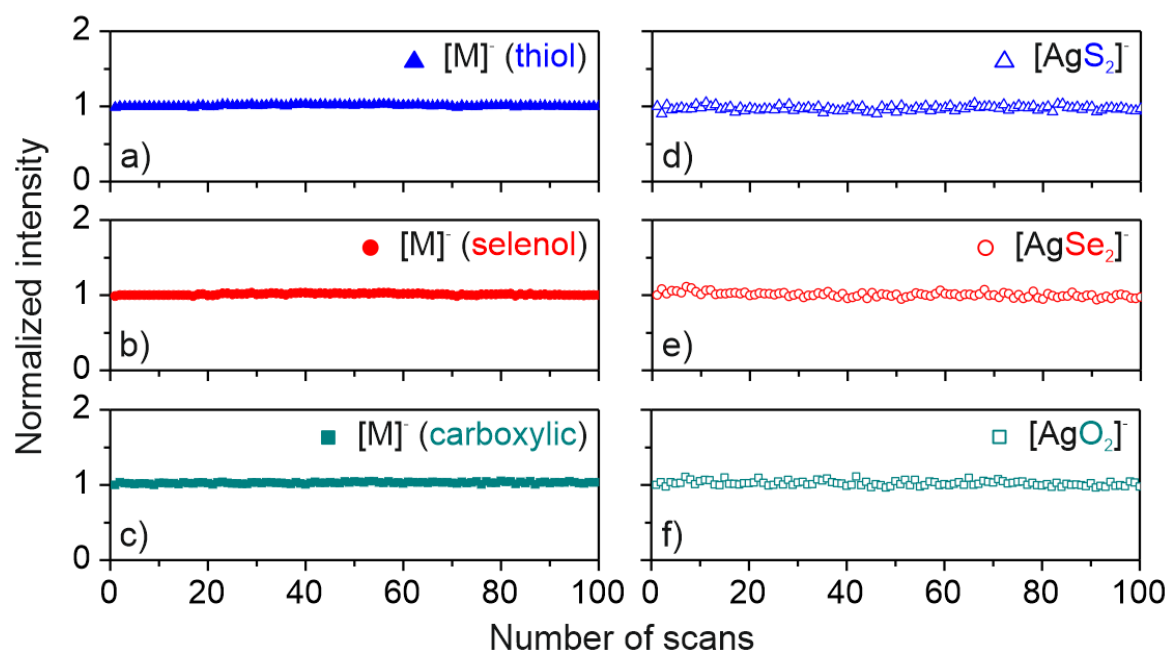


Figure S3. SIMS control measurements. In (a), (b) and (c) normalized signal of complete molecule $[M]^-$ as a function of number of scans for NC-NapS/Ag, NC-NapSe/Ag, and NC-NapCOO/Ag, respectively. In (d), (e) and (f) normalized signal of $[AgX_2]^-$ ($X = S, Se, O$) metal–anchoring group cluster for NC-NapS/Ag, NC-NapSe/Ag, and NC-NapCOO/Ag, respectively. Measurements were performed without heating program at room temperature for the total number of scans (100) which is larger than used for complete thermal analysis of the respective samples.

4. TP-SIMS data

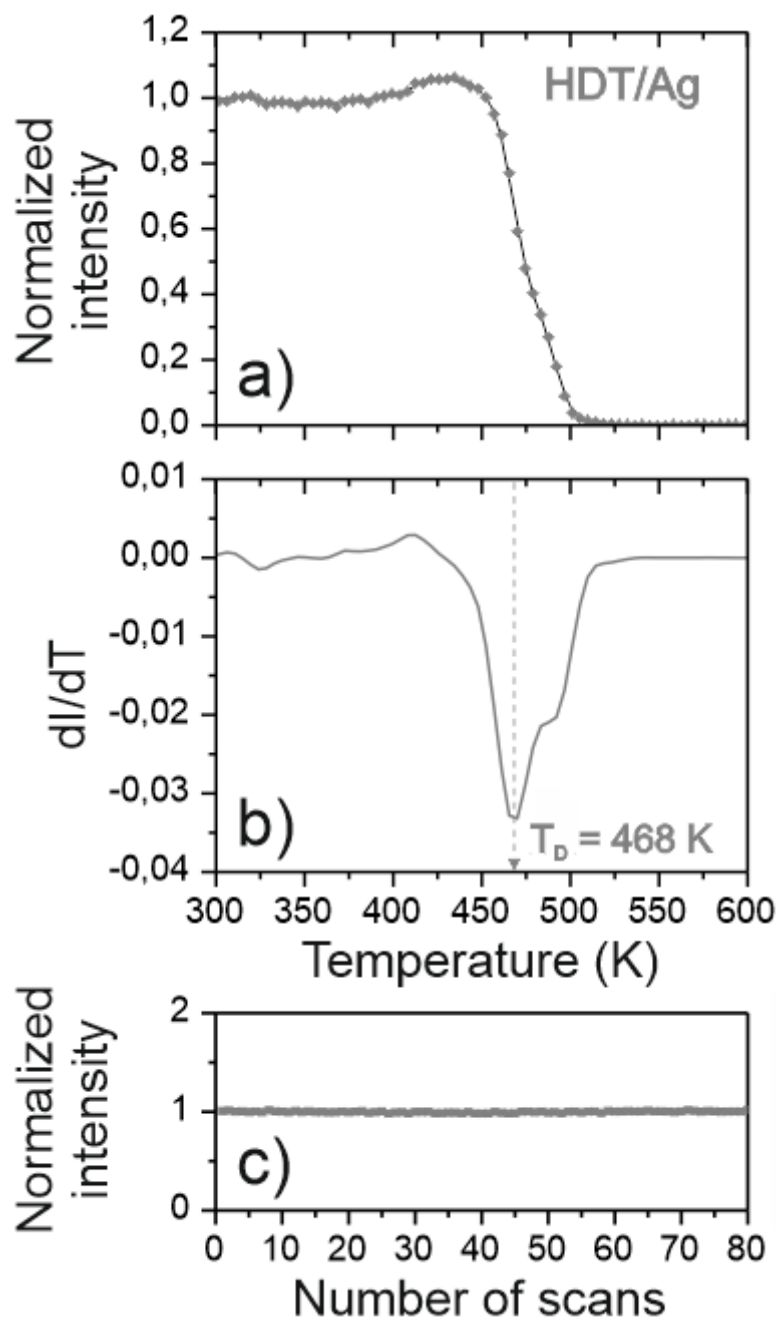


Figure S4. Thermal stability analysis for reference system – hexadecanethiol (HDT) on silver substrate. In (a) the normalized signal of complete molecule ($[M]^+$, $M = C_{16}H_{33}S$) as a function of temperature for HDT SAMs on silver. Black line is the spline function fitted to the data points in order to process them. In (b) derivative of the aforementioned spline functions. The characteristic desorption temperature (T_D) is indicated. In (c) control measurements without heating program (collected at room temperature).

5. DFT calculations

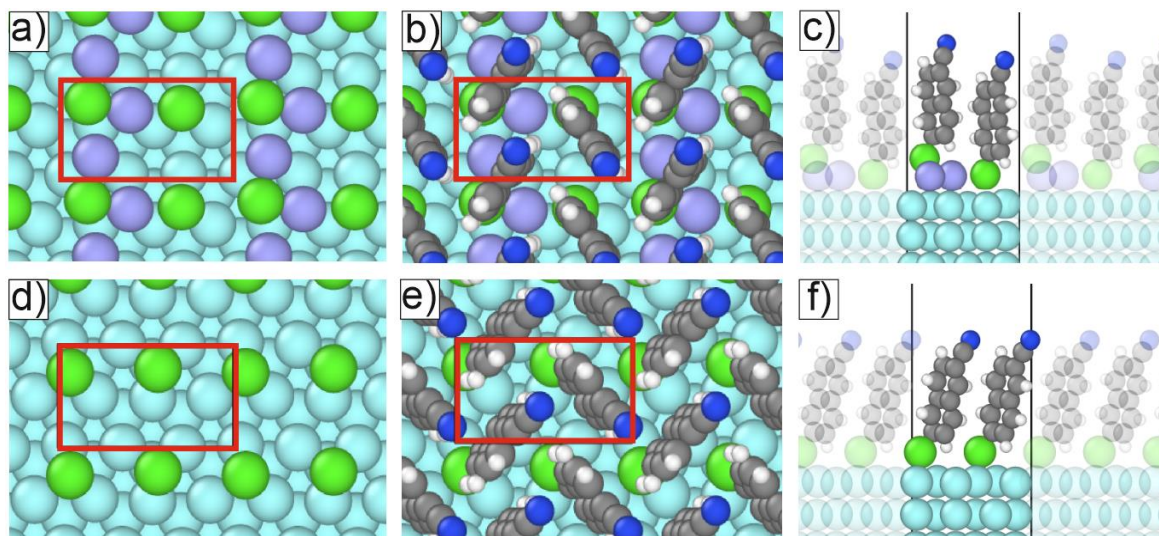
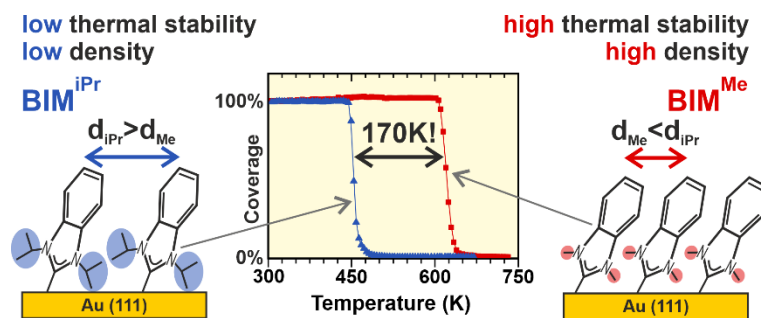


Figure S5. DFT simulations for NC-NapSe. Top and side views of the NC-NapSe adsorbed on adatom-decorated (a-c) and adatom-free (d-f) Ag(111) surface after geometry optimization. The rectangular ($3\times\sqrt{3}$) unit cells contain two molecules in herringbone arrangement and two (a-c) or none (d-f) Ag adatoms. In panels (a) and (d) only the docking groups and the Ag adatoms are displayed in order to show their relative positions. Different chemical species are marked by different colors: Ag – silver, Ag adatoms – purple, Se – green, C – gray, H – white, and N – blue.

References

- [1] J. Ossowski, T. Wächter, L. Silies, M. Kind, A. Noworolska, F. Blobner, D. Gnatek, J. Rysz, M. Bolte, P. Feulner, A. Terfort, P. Cyganik, M. Zharnikov, *ACS Nano* **2015**, 9, 4508–4526.
- [2] E. A. Weiss, G. K. Kaufman, J. K. Kriebel, Z. Li, R. Schalek, G. M. Whitesides, *Langmuir* **2007**, 23, 9686.
- [3] a) A. Krzykawska, M. Szwed, J. Ossowski, P. Cyganik, *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 919–928; b) K. C. Liao, L. Y. Hsu, C. M. Bowers, H. Rabitz, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 5948.
- [4] K. Heister, M. Zharnikov, M. Grunze, L. S. O. Johansson, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 4058.

- [5] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy; Springer Series in Surface Sciences*, Springer:Berlin, **2003**.
- [6] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 17953.
- [7] M. Dion, H. Rydberg, E. Schroder, D. C. Langreth, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 246401.
- [8] a) G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 11169; b) G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 1758.
- [9] a) J. Klimes, D. R. Bowler, A. Michaelides, *J. Phys. Condens. Matter* **2010**, 22, 022201; b) J. Klimes, D. R. Bowler, A. Michaelides, *Phys. Rev. B* **2011**, 83, 195131.
- [10] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **1976**, 13, 5188–5192.
- [11] J. Ossowski, G. Nascimbeni, T. Zaba, E. Verwüster, J. Rysz, A. Terfort, M. Zharnikov, E. Zojer, P. Cyganik, *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 28031.
- [12] R. C. Chiechi, E. A. Weiss, M. D. Dickey, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 142.
- [13] P. Rothmund, C. M. Bowers, Z. Suo, G. M. Whitesides, *Chem. Mater.* **2018**, 30, 129.



Manuskrypt C

N-Heterocyclic Carbenes - the Design Concept for Densely Packed and Thermally Ultra-Stable Aromatic Self-Assembled Monolayers

Mateusz Wróbel,[‡] Daria M. Cegiełka,^{‡,†} Andika Asyuda,[⊥] Krzysztof Koziół,[§]

Michael Zharnikov^{⊥*} and Piotr Cyganik^{‡*}

[‡] Jagiellonian University, Faculty of Physics, Astronomy and Applied Computer
Science, Smoluchowski Institute of Physics, Łojasiewicza 11, 30-348 Krakow, Poland

[†] Jagiellonian University, Doctoral School of Exact and Natural Sciences,
Łojasiewicza 11, 30-348 Krakow, Poland

[⊥]Angewandte Physikalische Chemie, Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld
253, D-69120 Heidelberg, Germany

[§]Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Gronostajowa 2, 30-387 Krakow,
Poland

*** Corresponding Authors:**

piotr.cyganik@uj.edu.pl

michael.zharnikov@urz.uni-heidelberg.de

Abstract

Self-assembled monolayers (SAMs) of N-heterocyclic carbenes (NHCs) on metal substrates are currently one of the most promising systems in context of molecular-scale engineering of surfaces and interfaces, crucial for numerous applications. Interest in NHC SAMs is mainly driven by their assumingly higher thermal stability compared to thiolate SAMs most broadly used at the moment. Most of the NHC SAMs utilize imidazolium as an anchoring group for linking molecules to the metal substrate via carbene C atom. It is well established in the literature that standing up and stable NHC SAMs are built only when using bulky side groups attached to nitrogen heteroatoms in imidazolium moiety, which, however, leads to monolayers exhibiting much lower packing density compared to thiolate SAMs. Here, by combined X-ray photoelectron spectroscopy, near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy, and temperature-programmed secondary ion mass spectrometry analysis, we demonstrate that using NHCs with small methyl side groups in combination with simple solution-based preparation leads to the formation of aromatic monolayers exhibiting at least double surface density, upright molecular orientation, and ultra-high thermal stability compared to the NHC SAMs reported before. These parameters are crucial for most applications, including, in particular, molecular and organic electronics, where aromatic SAMs serve either as a passive element for electrode engineering or as an active part of organic field effect transistors and novel molecular electronics devices.

Introduction

Self-assembled monolayers (SAMs)^{1,2} provide a versatile tool for engineering of surfaces and interfaces and are commonly used for numerous applications in biotechnology,^{3,4} molecular/organic electronics,^{5,6} and many other areas of modern science and technology. The key requirements in this context are (i) dense molecular packing, (ii) upright molecular orientation, and (iii) high thermal and chemical stability. Currently, most of SAM applications involving metal substrates rely on using thiolates (**Figure 1a**),^{1,2,7} however, an alternative direction was proposed^{8–11} which exploits N-heterocyclic carbenes (NHCs). This development is based mainly on experimental^{10–12} and theoretical^{13,14} studies indicating significantly higher thermal and chemical stability of NHC SAMs compared to thiolates.¹⁵ With few exceptions,^{16–18} NHC SAMs reported so far are formed using imidazolium moiety which links NHC molecules with the metal substrate through carbene C atom (**Figure 1b-d**).^{19–21} The experimental data^{22–28} and density functional theory (DFT) calculations^{14,22,24,25} indicate that the molecular orientation in the NHC SAMs - either upright (**Figure 1b**) or planar (**Figure 1c**) toward the substrate - is predominantly determined by the size of side groups attached to nitrogen heteroatoms in this moiety, such as methyl (Me), ethyl (Et) or isopropyl (iPr). The packing density and bonding configuration are impacted accordingly, which defines a range of possible applications of the NHC SAMs. With a very few exceptions,^{29,30} which were later debunked both by spectroscopic^{23,24} and microscopic²⁵ analysis, it was concluded that upright-oriented and thermally stable monolayers are only formed by NHCs with bulky side groups (**Figure 1b**), whereas short methyl substituents lead to flat-oriented NHC-Au-NHC complexes exhibiting very low surface density (**Figure 1c**). Following these conclusions, BIM^{iPr}/Au (see **Figure 2**) with bulky isopropyl side group has currently become the most widely

analyzed NHC platform for functionalization of metal substrates^{10,11,14,22–24,31} and nanoparticles.^{32,33} The most recent microscopic analysis²² of BIM^{iPr}/Au shows molecular footprint ($\sim 57.5 \text{ \AA}^2$) which is almost 3 times larger than that for thiolate SAMs on the same substrate ($\sim 21.5 \text{ \AA}^2$).¹ Such a low packing density, associated with the bulky side groups, results in low density of functional tail groups at the SAM-ambient interface, noticeably diminishing the chemical and physical impact of the functionalization and hindering thus the potential of NHC SAMs for surface and interface engineering (**Figure 1b**). Therefore, it is urgently needed to find a strategy for the formation of NHC SAMs having packing density and, consequently, a functionalization ability comparable to those of thiolates and unfolding, at the same time, the expected potential of NHCs in terms of thermal stability (**Figure 1d**).

To address this fundamental problem, we analyze a series of three NHC SAMs on Au(111) (**Figure 2**) based on imidazolium (IM) unit with short Me side groups and different number n of benzene moieties coupled to this unit in acene fashion: IM ($n = 0$), BIM ($n = 1$) and NIM ($n = 2$). In contrast to the vacuum deposition approach used in most of the previous studies, these SAMs were prepared by immersion procedure, which was one of the key points to achieve the results reported below. The fabricated SAMs with Me side groups are compared with a similarly prepared monolayer with bulky side groups, BIM^{iPr}/Au, considering the most basic parameters, such as packing density, film thickness, molecular inclination, and thermal stability. Our study provides direct experimental evidence that, contrary to the commonly established model, specifically designed NHC molecules with short side groups can not only form upright-oriented monolayers but also have packing density comparable to that of thiolate SAMs. Moreover, the thermal stability of such optimized NHC SAMs is drastically improved compared to the commonly applied BIM^{iPr} monolayers. On the

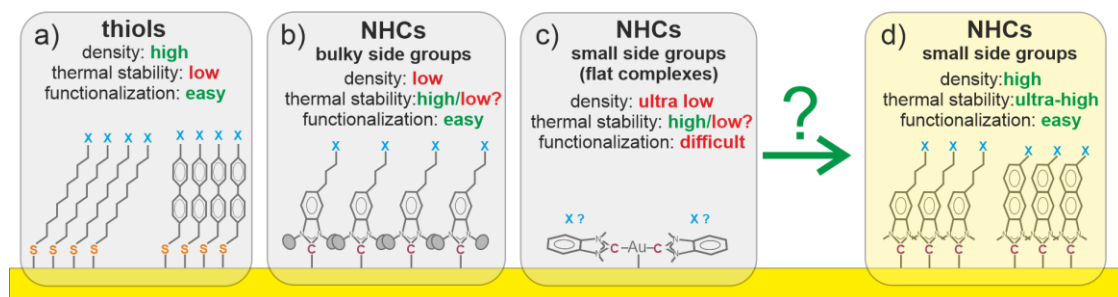


Figure 1. Schematic comparison of structure, density, and thermal stability of

thiolate and imidazolium-based NHC SAMs on Au. (a) High-density aliphatic/aromatic thiolate SAMs allow a versatile control of the SAM-ambient interface (by flexible selection of functional tail group, X) but have low thermal stability.¹⁵ (b) Upright-oriented NHC SAMs with large side groups allow the same control of the SAM-ambient interface as thiolates but have much lower packing density and do not give any gain in thermal stability. (c) Flat-oriented NHC-Au-NHC complexes formed by NHC with small side groups have very low density, a problem with control of the SAM-ambient interface, and probably similar thermal stability as thiolates. (d) Optimized upright-oriented NHC SAMs with short side groups unite the advantages of all above systems and have high thermal stability in addition.

basis of this analysis, we propose an alternative concept for the formation of functional NHC SAMs.

Methods

Detailed description of the synthetic protocols and information on materials and methods can be found in the Supplementary Information.

Syntheses. All NHCs were synthesized according to literature protocols.

Sample preparation. For XPS, NEXAFS spectroscopy, and contact angle measurements, silicon wafers covered with ~100 nm of gold served as substrates. For SIMS measurements, mica substrates with ~100 nm of gold were used, in view of the higher thermal stability of this substrate type compared to Au/Si. Note that both Au/Si and Au/mica substrates are most typical and frequently used polycrystalline gold supports for the fabrications and characterization of SAMs, exposing predominantly Au(111) surface and mimicking excellently Au(111) single crystals in regard to SAM properties and characteristics.^{1,2} These supports are also directly relevant for applications, in which the respective deposition routes can be easily adapted. The samples were prepared by immersing substrates in 1 mM solutions of the SAM precursors for 20 hours. Degassed THF and absolute ethanol were used as solvents for NHCs and thiols (reference systems), respectively. Preparation of the samples was performed in argon-filled glovebox.

XPS measurements. Al K α (E= 1486.6 eV) source and VG SCIENTA R3000 spectrometer were used for the XPS measurements. The binding energy scale was referenced to the Au 4f_{7/2} peak at 84.0 eV. The inelastic background was subtracted using the Shirley function. Additional XPS measurements were performed at the synchrotron; see SI for details.

NEXAFS measurements. The measurements were performed at the HE-SGM beamline of the synchrotron radiation facility BESSY II (Berlin, Germany). The spectra were acquired at carbon and nitrogen K-edges. X-ray incidence angle was varied to monitor the linear dichroism effects linked to orientation of the molecules in the monolayers.

SIMS measurements. TOF SIMS V system (IONTOF GmbH) equipped with a 30 keV Bi⁺ ion source and a time-of-flight analyzer was used. During the TP-SIMS measurements, the temperature was linearly increased from room temperature to 750 K at a constant rate (β) of 3.75 K/min. The emission intensities were normalized to the room-temperature values before the analysis.

Surface energy analysis. For the calculation of the surface energies, measurements of the contact angles of water and diiodomethane were performed. The acquired data were statistically processed to obtain mean values and standard deviations that were used for the surface energy calculations using the Fowke's method.

Results and discussion

Spectroscopic analysis of the structure and bonding configuration. Successful adsorption of the NHC molecules on the substrate for all four SAMs is directly confirmed by the static secondary ion mass spectrometry (SIMS) which shows a strong emission of positive secondary ions corresponding to complete molecule (M⁺) and molecule-metal clusters (MAu⁺, M₂Au⁺, M₂Au₂⁺, MAu₃⁺). The respective signal is generally considered as a “fingerprint” of SAMs with individual molecules chemically bound to a metal substrate (SI; **Figure S19**).^{34,35} In contrast, for all these SAMs, the emission of corresponding negative molecular ions is negligible. Following former analysis³⁵ it is known in SIMS that the emission resulting from breaking of well-defined bond with an ionic character predominantly leads to ionization of the emitted fragments according to the partial charge in this bond, therefore, the preferable emission of M⁺ in contrast to M⁻ indicates ionic character of the covalent molecule-metal bond (C–Au) for all analyzed NHC SAMs, with the positive charge accumulated

at the carbene C atom. This conclusion is consistent with the DFT calculations^{13,36,37} for NHC SAMs showing significant electron donation from the carbene carbon to gold substrate.

To analyse the thickness, density, and bonding configuration of the NHC SAMs, X-ray photoelectron spectra (XPS) in the C 1s, N 1s, and Au 4f ranges were taken (**Figure 2**). The C 1s spectrum for the shortest member of the series, IM^{Me}/Au, exhibits a single symmetric peak at the binding energy (BE) of ~286.0 eV, in agreement with a former XPS study for this monolayer.²⁵ Interestingly, the terminal C atom of protonated (= chemically symmetric) imidazole has a higher (by ~1.2 eV) BE compared to two other C atoms in this moiety, so that the respective component in IM^{Me}/Au is shifted,³⁸ as a consequence of bonding to the substrate and screening effects, resulting in only one peak for all three C atoms. In contrast, for the monolayers containing one (BIM^{Me}/Au and BIM^{iPr}/Au) or two (NIM^{Me}/Au) benzene moieties, this peak becomes asymmetric and two components are needed to fit the spectra properly. It is then logical to assume that the first component corresponds to the imidazolium unit, and the second is related to the carbon atoms in the benzene rings and more bulky side groups. Setting the intensity ratio of both components (on the basis of stoichiometry corrected by the respective attenuation factors (see SI for details) and fixing the position of the first component at ~286.0 eV, we obtained the position of the second component, which for BIM^{Me}/Au, NIM^{Me}/Au and BIM^{iPr}/Au turned out to be ~285.0 eV. Importantly, this position corresponds to a BE shift of ~0.9 eV in comparison to the BE typical of aromatic³⁹ or hybrid aromatic-aliphatic⁴⁰ thiolate/selenolate SAMs (~284.1 eV). This shift stems most likely from an electrostatic effect⁴¹ caused by the charge rearrangement at the molecule-metal interface upon modification of the bonding group from thiols/selenols to carbene, and

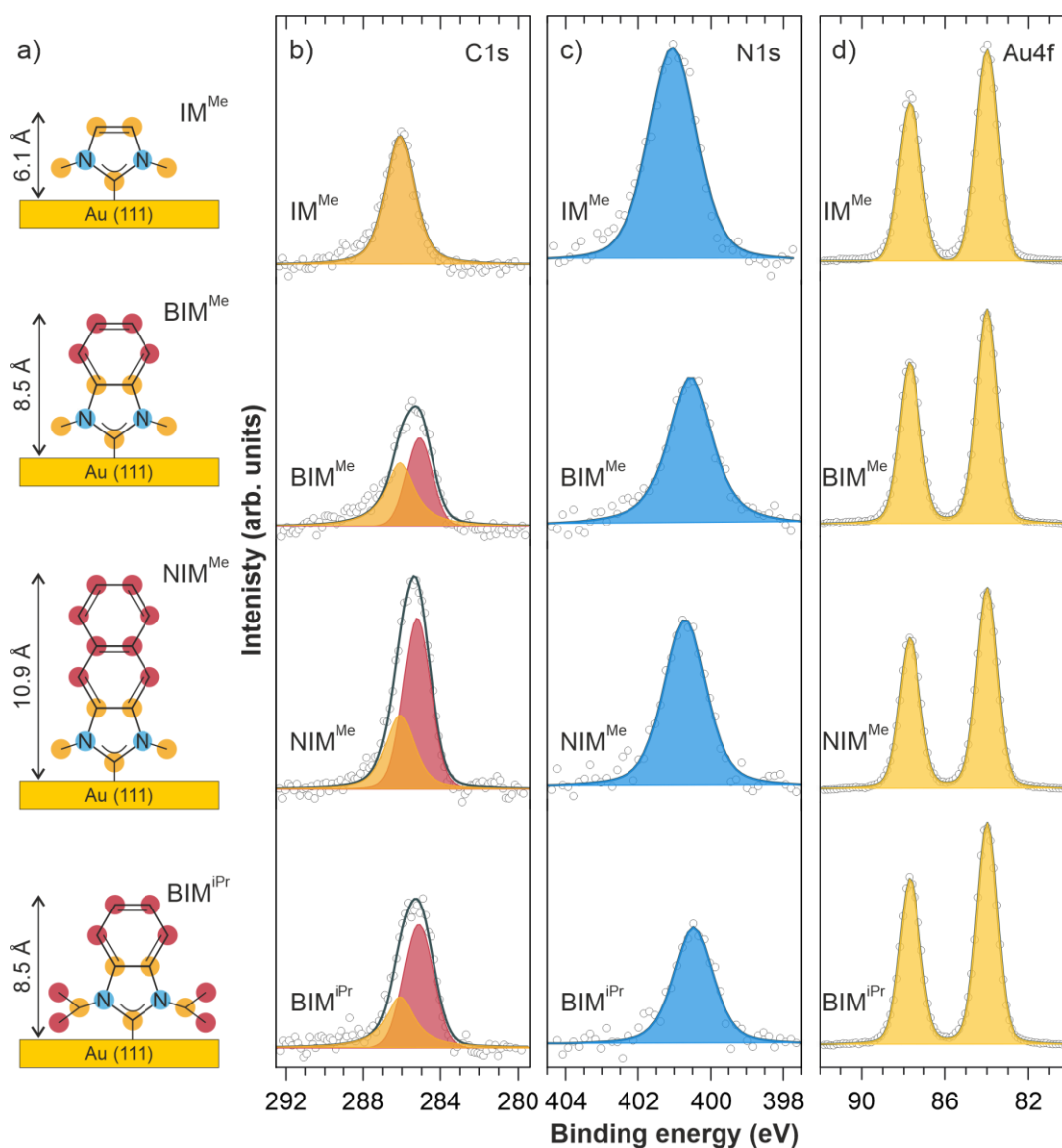


Figure 2. XPS analysis. (a) Schematic drawings of the molecules used in this study (IM^{Me} , BIM^{Me} , NIM^{Me} and BIM^{iPr}) with indicated C atoms corresponding to IM unit (yellow), remaining aromatic or side groups (red), and N atoms (blue). The geometric heights of the molecules indicated in (a) were estimated assuming fully upright orientation and a length of the C-Au bond of $\sim 2.1 \text{ \AA}$.¹¹ (b-d) C 1s (b), N 1s (c), and Au 4f (d) spectra of the NHC SAMs. Individual components in the C 1s (red at $\sim 285.0 \text{ eV}$ and yellow at $\sim 286.0 \text{ eV}$) and N 1s spectra (blue at $\sim 401.0 \text{ eV}$ for IM^{Me} or $\sim 400.5 \text{ eV}$ for BIM^{Me} , NIM^{Me} and BIM^{iPr}) are color-coded in relation to individual atoms in (a).

formation of the respective dipole layer. The direction of this shift is consistent with the charge transfer from the carbene carbon to the gold substrate, confirming the conclusion of the SIMS analysis.

The N 1s spectra of all NHC SAMs exhibit a single component, which suggests a chemical equivalence of both N atoms in imidazolium unit. This component is located at ~401.0 eV for IM^{Me}/Au but shifted to ~400.5 eV for the other NHC SAMs analysed here (**Figure 2**). Note that all these values are higher than those known for amino group (~399-400 eV).⁴² Generally the respective shift, which has the same direction as for the C 1s peak, could also be ascribed to dipole layer formation. However, the difference in its magnitude for IM^{Me}/Au and the other NHC SAMs indicates an increased interaction of nitrogen π -electron system with the metal substrate in the latter case²⁴ or, probably, a change in molecular organization and bonding configuration in the SAMs.

Table 1. Overview of the parameters for the analyzed NHC SAMs.

Parameter	IM ^{Me}	BIM ^{Me}	NIM ^{Me}	BIM ^{iPr}
Effective thickness* (Å)	7.5(±0.4)	8.2(±0.4)	10.8(±0.5)	9.0(±0.5)
Average tilt angle (C K-edge) (°)	27.9(±3)	27.7(±3)	24.2(±3)	20.9(±3)
Average tilt angle (N K-edge) (°)	23.2(±4)	20.0(±4)	23.1(±4)	14.3(±4)
Mol. footprint (relative to Azo-3)**	0.94(±0.19)	1.19(±0.24)	1.12(±0.22)	1.85(±0.37)
Mol. footprint (Å ²)**	23.2(±4.6)	29.3(±5.9)	27.5(±5.5)	45.6(±9.1)
Desorption temperature (K)	461(±9)	621(±10)	623(±11)	454(±8)
Desorption energy (eV)	1.40(±0.02)	1.90(±0.03)	1.91(±0.03)	1.38(±0.02)
Surface energy (mJ/m ²)	54.7(±6.8)	48.4(±4.9)	47.7(±5.0)	47.7(±5.3)

*Errors were estimated as ~5% of the values

**Errors were estimated as ~20% of the values

Note that apart from the major peaks described above, some of the C 1s and N 1s spectra in Figure 2 contain weak shoulders at the high binding energy side of the

main peaks. These shoulders are most likely related to residual contamination, trapped solvent molecules and, probably, a comparably small amount of physisorbed molecules survived the post-preparation-washing. Such species are frequently found in different SAMs and do not affect their quality and parameters, as far as the respective contributions are small, which is the case here.

As a next step, the effective thickness of the monolayers was calculated on the basis of the C 1s/Au 4f intensity ratio following well-established procedure⁴³ with previously reported attenuation lengths⁴⁴ and using hexadecanethiolate/Au as a reference system (see SI for details). The obtained thicknesses are compiled in **Table 1** and, for all monolayers, are relatively close to the geometric molecular lengths shown in **Figure 2**, suggesting that these are indeed monolayers, comprised of upright-oriented molecules. Significantly, the effective thickness of BIM^{iPr}/Au (~9.0 Å) is the same as in the recently published²² report for this system. At the same time, the thickness values for all SAMs studied differ distinctly from that for the flat-oriented NHC monolayers (~1.7 Å), reported in the same study.²² Apart from this distinct difference, the exact thickness values in **Table 1** should be taken with a grain of salt since the attenuation lengths of the photoelectrons used for our calculation refer to alkanethiolate monolayers and can be somewhat different for the NHC SAMs.

To estimate the packing density we calculated the relative molecular footprint (MF), i.e. the area per individual molecule in the NHC SAMs in comparison with the reference monolayer of azobenzene thiol (C₆H₅-N=N-C₆H₄-(CH₂)₃-SH, Azo-3) on Au(111) which was previously characterized by molecularly-resolved scanning tunnelling microscopy (STM).⁴⁵ The MF was determined assuming the proportionality of the N 1s signal to the packing density of the molecules on the surface and using the known packing density of the Azo-3 system (24.6 Å²) as the reference.⁴⁵ For all

MF calculations, the attenuation of the N 1s signal by the given monolayer was taken into the account (see SI for details).

The obtained MFs are presented in **Table 1** as both relative and absolute values and show that, within the given precision ($\sim 20\%$), the packing densities of IM^{Me}, BIM^{Me}, and NIM^{Me} on Au are similar to each other and close to that of the reference Azo-3 system. Apart from the absolute MF values for the Me-substituted SAMs, their similarity contradicts a possible planar geometry, which will impose a progressively increasing MF with the increasing length of the molecular backbone at going from IM^{Me} to BIM^{Me} and further to NIM^{Me}. For a rough approximation of such scenario, we can assume the structure reported for IM^{Me}-Au-IM^{Me} complexes²⁵ and simply rescale it for BIM^{Me} and NIM^{Me}, which gives us MFs of ~ 48.4 , ~ 67.5 and ~ 86.5 Å² for IM^{Me}/Au, BIM^{Me}/Au, and NIM^{Me}/Au, respectively, in obvious contrast to the experimental data. The only way to resolve this contradiction is to assume an upright adsorption geometry in all these SAMs. This conclusion is additionally confirmed by the roughly double MF value (~ 46.0 Å²) obtained by us for BIM^{iPr}/Au, which is not far away from the recently reported STM-derived value²² (~ 57.5 Å²) for this system.

The XPS provides yet another, and independent, indication that NHC-Au-NHC complexes are not formed in our case. It was shown previously²⁴ that formation of planar IM^{Me}-Au-IM^{Me} complexes is associated with an additional, higher (by ~ 1.1 eV) BE component of the Au 4f peaks, corresponding to Au adatoms in these complexes. Our high-resolution Au 4f_{7/2} XP spectra of IM^{Me}/Au do not exhibit this additional component as shown in **Figure S16**.

In addition to the above analysis, the issue of molecular orientation in the NHC SAMs was addressed by NEXAFS spectroscopy, which was also useful to verify the

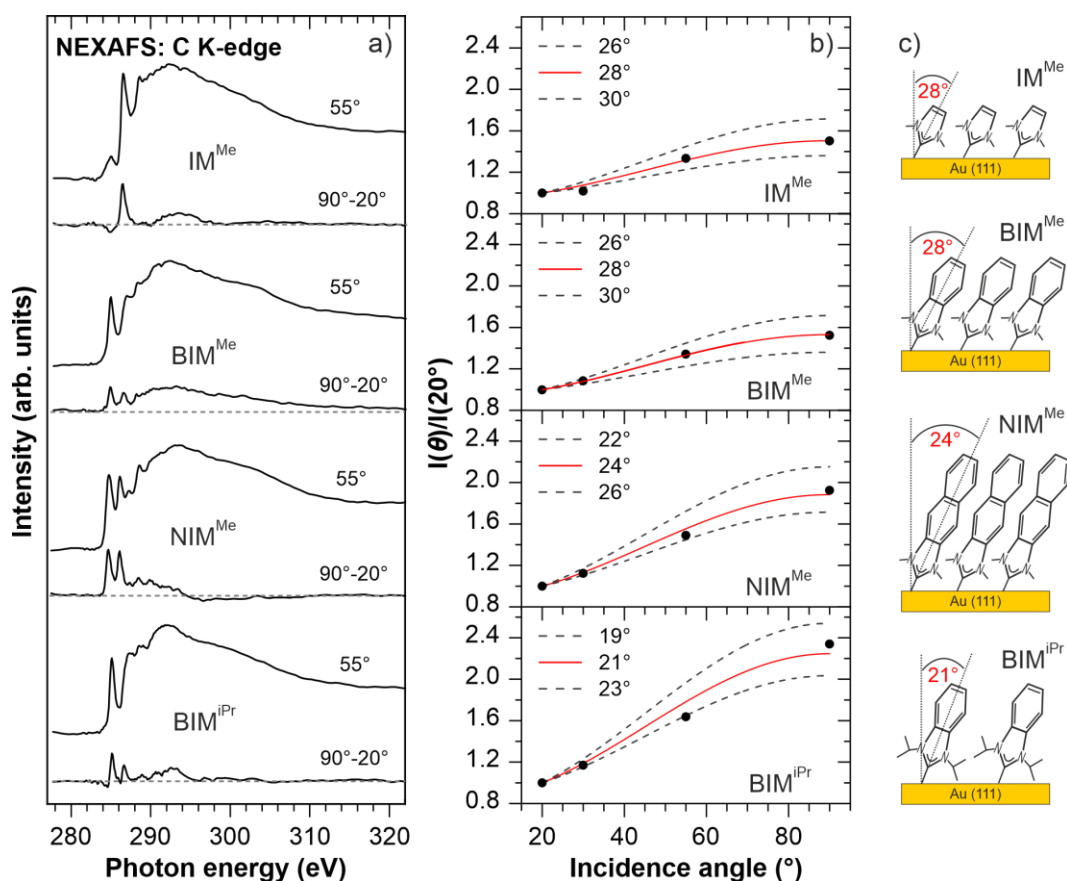


Figure 3. NEXAFS analysis. (a) C K-edge NEXAFS spectra of the NHC SAMs measured at an X-ray incidence angle of 55° (to exclude orientational effects) along with the difference between the spectra acquired at the normal (90°) and grazing (20°) incidence (to monitor orientational effects). (b) The ratio of the π_1^* resonance intensities as a function of the incidence angle (black circles). The best fits are shown by the red solid lines and the respective average tilt angles are given; the curves corresponding to slightly different tilt angles ($\pm 2^\circ$) are shown for comparison (black dashed lines). (c) Schematic of the molecular orientation in the NHC SAMs.

chemical composition of the monolayers. The respective C K-edge data are summarized in **Figure 3**, while complementary N K-edge data can be found in the SI. The C K-edge spectrum of $\text{IM}^{\text{Me}}/\text{Au}$ in **Figure 3a** is dominated by the characteristic^{46,47} π_1^* resonance of imidazole at ~286.5 eV, accompanied by a weak

π_2^* resonance at ~ 288.6 eV and a variety of overlapping σ^* -resonances. Note that the position of the π_1^* resonance agrees perfectly with a recent NEXAFS study of the same system²⁴ and the spectrum of protonated imidazole.⁴⁷ The spectra of BIM^{Me}/Au and BIM^{iPr}/Au exhibit the characteristic π^* signature of benzimidazole,⁴⁸ i.e. a strong π_1^* resonance at ~ 285.1 eV and a weaker π^* resonance at ~ 286.7 eV, linked to the π_1^* resonance of imidazole. Note that the positions of the π^* resonances agree well with a recent NEXAFS study for a BIM-based SAM on Pt(111).²⁸ The spectrum of NIM^{Me}/Au exhibits the characteristic π^* signature of naphthalene,³⁹ i.e. a double π^* resonance at 284.65 eV and 286.1 eV. Thus, the chemical identity of the NHC SAMs is confirmed. Complementary information is provided by the N K-edge spectra (**Figure S17**), which show only one π_1^* resonance at 401.7 eV for IM^{Me}/Au, and two π^* resonances at 401.7 eV and ~ 403 eV for BIM^{Me}/Au and NIM^{Me}/Au and somewhat lower energies for BIM^{iPr}/Au. Note that the resonance at 401.7 eV is generally observed in the spectra of NHC SAMs,^{24,26–28,49,50} accompanied sometimes by a further π^* resonance at 399–399.7 eV,^{26–28,49,50} associated in some cases with a specific side-substitution and, alternatively, characteristic of a non-substituted N atom of imidazole.^{46,47} The absence of the latter resonance and the presence of the resonance at 401.7 eV in our spectra suggest the expected chemical equivalence of both N atoms in imidazolium unit of the SAM-forming molecules, similar to the protonated form of imidazole.⁴⁷ The appearance of the additional π^* resonance at ~ 403 eV in the BIM and NIM case is most likely a consequence of a coupling of the π^* orbitals of the imidazolium moiety with the substrate, involving both or only one nitrogen atom being in closer proximity to the substrate because of possible molecular twist. Such a scenario seems to be supported by the recent DFT calculations of the projected density of states (PDOS) for the π^* orbitals of nitrogen

atoms of BIM^{Me} and BIM^{IPr} on Au(111).⁵¹ Accordingly, certain adsorption configurations of these molecules lead to appearance of two components of the π^* orbital separated by c.a. 1.1-1.5 eV⁵¹ which is quite close to 1.2-1.3 eV visible in our data. A more detailed discussion of the N K-edge data can be found in the SI.

Both C and N K-edge spectra exhibit pronounced linear dichroism, i.e. a dependence of the intensity of the characteristic absorption resonances on the X-ray incidence angle, θ . As shown by the difference spectra in **Figure 3a** and the spectra in **Figure S17**, the intensity of the π^* resonances at the normal X-ray incidence is higher than that at the grazing geometry. In view of the orientation of the **E** vector of the primary X-rays (*p*-polarization) and the orientation of the π^* orbitals with respect to the molecular backbone (perpendicular to the aromatic rings), this relation suggests an upright molecular orientation in all NHC SAMs studied. The exact values of the average molecular tilt angles in these monolayers could be found by fitting the angular dependences of the π^* resonance intensity by suitable theoretical curves for a vector-like orbital with the tilt angle as fitting parameter (see SI for details). The respective curves are presented in **Figure 3b** for the C K-edge data and in **Figure S18** for the N K-edge data. The derived average molecular tilt angles are marked in the figures and compiled in **Table 1**; in agreement with all other data, these values correspond to an upright molecular orientation in all SAMs studied, as also schematically illustrated in **Figure 3c**. Note that the tilt angle values derived from the C and N K-edge data differ to some extent but correlate with each other within the giving error bars. This difference is related to the limited accuracy of the measurements and the data evaluation procedure as well as to the low signal-to-noise ratio of the N K-edge spectra. Note also that it cannot be excluded that the molecules are not only tilted but also twisted to some extent, which can result in a

slight correction of the exact angle values (see SI for details). Finally, note that the derived average tilt angle values are close to that reported for NHC SAM with ethylene side groups ($30^\circ \pm 6^\circ$), also prepared by immersion procedure.⁸

Thermal stability analysis. Temperature-programmed secondary ion mass spectrometry (TP-SIMS)⁵² was used to probe thermal stability of the NHC SAMs in this study. Surface coverage was monitored as a function of temperature using the signal of M_2Au^+ molecular ions as a fingerprint parameter. The results of these experiments are summarized in **Figure 4**, with well-defined step-like behaviour for all four SAMs (**Figures 4a** and **4d**). To enable identification of the desorption temperature (T_D), derivative of the M_2Au^+ signal was calculated (**Figures 4b** and **4e**), and the corresponding peaks were fitted by the Gauss function. According to derived values, the NHC SAMs can be separated into two groups: BIM^{iPr}/Au and IM^{Me}/Au with a T_D of ~ 455 K and BIM^{Me}/Au and NIM^{Me}/Au with a much higher T_D of ~ 620 K (as indicated by vertical dashed lines in **Figure 4**). As known, desorption temperature measured in a particular experiment depends on the applied heating rate, and therefore, our T_D values cannot be directly compared with the results of former temperature-programmed desorption (TPD) experiments for NHC^{11,23} and thiolate^{53,54} SAMs on Au. This comparison is, however, possible in terms of the desorption energy (E_D), which can be calculated using Redhead formula (assuming a typical value of 10^{13} Hz for the preexponential factor as also used in former analysis).^{11,23,53} The corresponding E_D value for BIM^{iPr}/Au and IM^{Me}/Au is ~ 1.4 eV and for BIM^{Me}/Au and NIM^{Me}/Au is ~ 1.9 eV (**Table 1**). These values imply that thermal stability of the NHC SAMs dramatically depends on the molecular design and, surprisingly, the commonly applied BIM^{iPr}/Au system exhibits desorption energy which is similar to the values for thiolate SAMs on Au ($E_D \sim 1.2$ - 1.4 eV), obtained in the former TPD⁵³ and TP-

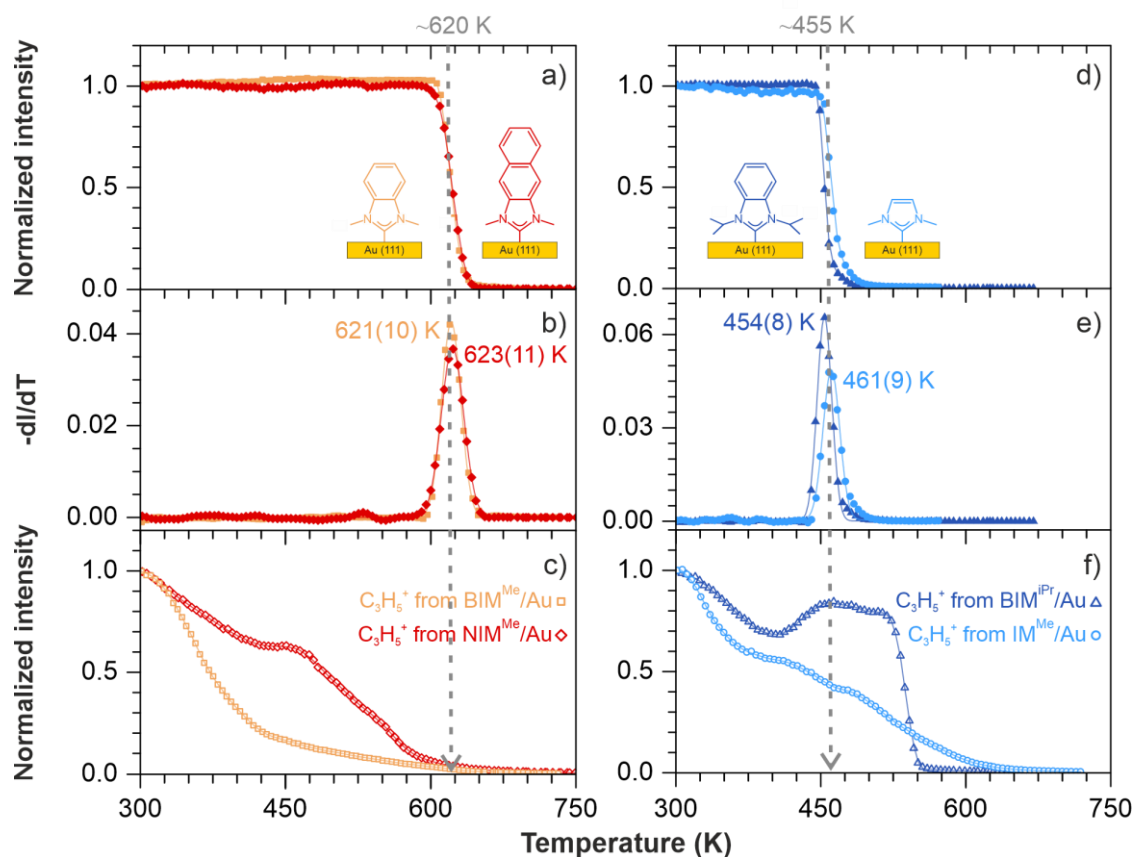


Figure 4. Thermal stability analysis by TP-SIMS. (a,d) Normalized M_2Au^+ signal (M - complete NHC molecule) as a function of temperature for BIM^{Me}/NIM^{Me} (a) and IM^{Me}/BIM^{iPr} (d) SAMs on Au. Solid lines represent spline function fitted to the data. (b,e) Derivatives (dI/dT) of the data shown in (a) and (d), respectively, with the indicated T_D values determined by fitting the respective peaks with Gauss function (solid line). The accuracy of T_D is given by standard deviation. (c,f) Normalized $C_3H_5^+$ signal as a function of temperature for BIM^{Me}/NIM^{Me} (c) and IM^{Me}/BIM^{iPr} (f) SAMs on Au.

SIMS^{35,52,55} experiments and evaluated in the same way, with the same preexponential factor (10^{13} Hz). Comparison of the E_D values for BIM^{Me}/Au and BIM^{iPr}/Au shows that this parameter increases drastically (by ~ 0.5 eV) at the shortening the side groups of the same molecular backbone. However, this is not the only structural parameter responsible for ultra-high thermal stability of NHC SAMs.

The data obtained for IM^{Me}/Au demonstrate that despite short side groups applied in this system, the characteristic E_D has similar, low value as for BIM^{iPr}/Au.

Consequently, it is a combination of short side groups, enabling a high packing density, and an extended molecular backbone, promoting stronger intermolecular interaction and thus specific molecular organization at the molecule-metal interface, which makes BIM^{Me}/Au and NIM^{Me}/Au exceptionally stable. Whereas the fingerprint spectroscopic features of BIM^{Me}/Au, NIM^{Me}/Au and BIM^{iPr}/Au, such as the shift of the N 1s peak in XPS (**Figure 2c**) and the splitting of the π^* resonance in N K-edge NEXAFS (**Figure S17**), manifest different molecular organisation and, probably, different bonding configuration than in IM^{Me}/Au, the low packing density of BIM^{iPr}/Au renders this system only moderately stable.

The low (BIM^{iPr}/Au and IM^{Me}/Au) or high (BIM^{Me}/Au and NIM^{Me}/Au) thermal stability of NHC SAMs correlate with the specific character of the desorption process in these systems. As a representative marker in this context, the emission of C₃H₅⁺ ions ($m/z = 41$), was monitored. The intensity of the respective signal is presented as a function of temperature in **Figures 4c and 4f**. Importantly, the emission of C₃H₅⁺ ions for the NHC SAMs exhibiting low thermal stability (IM^{Me}/Au and BIM^{iPr}/Au) occurs not only below but also well above the drop in the M₂Au⁺ signal at $T_D \sim 455$ K. This means that the desorption process in these monolayers does not necessarily proceed via desorption of complete molecules but involves molecular fragmentation, with the subsequent emission of smaller fragments, such as C₃H₅⁺, at higher temperatures. In contrast, for the NHC SAMs with high thermal stability (BIM^{Me}/Au and NIM^{Me}/Au), C₃H₅⁺ emission is not perceptible for temperatures higher than the drop in the M₂Au⁺ signal at $T_D \sim 620$ K, suggesting molecular desorption as the predominant temperature-induced process. Interestingly, the pronounced C₃H₅⁺ desorption peak

for BIM^{iPr}/Au at $T_D \sim 537$ K (**Figure S21**) corresponds to $E_D \sim 1.64$ eV which exactly matches the desorption energy reported in the previous TPD study for BIM^{iPr}/Au, where corresponding analysis was not conducted by monitoring the emission of the complete molecular ions but by using $C_3H_5^+$ or even smaller fragments.^{11,23} This difference in analytical approach can, therefore, explain the significantly higher value of desorption energy ($E_D \sim 1.64$ eV) reported earlier¹¹ for BIM^{iPr}/Au, compared to the current experiments ($E_D \sim 1.40$ eV). We also note that for all NHC SAMs the emission of the $C_3H_5^+$ is visible also at temperatures below the characteristic desorption temperature of the monolayer. However, with the exception of BIM^{iPr}/Au, the $C_3H_5^+$ signal does not increase or remain constant but decreases progressively in this temperature range, with constant level of the M_2Au^+ emission at the same time, which is rather characteristic of desorption of a contamination than molecular decomposition. The respective advantageous hydrocarbons could be adsorbed on the samples during the given *ex situ* preparation, considering in particular the hydrophilic character of the NHC SAMs, as documented by the surface energy values presented in **Table 1** and **Table S2**. Small contamination does not affect the film thickness significantly, but can be readily detected by an extremely sensitive technique such as SIMS.

Conclusions

In summary, in-depth analysis of the film thickness, packing density, and molecular inclination in custom-designed series of model NHC SAMs on Au(111) unequivocally demonstrates that, contrary to the well-established opinion,^{14,22–25} application of short methyl side groups attached to the nitrogen heteroatoms of imidazolium allows for fabrication of upright-oriented monolayers without formation of flat-lying NHC-Au-NHC

complexes. We stress at this point that in all former studies,^{22–25} in which laying-down orientation of NHCs with methyl side groups on Au was reported the analyzed monolayers were deposited under vacuum conditions, in contrast to solution-based approach used in the current experiments. The application of this procedure to the NHCs with methyl side groups allowed in the current approach to roughly double the packing density of NHC molecules on Au, rendering it close to the densities of the archetypical thiolate SAMs. We note at this point that the structural differences for NHC SAMs prepared by vacuum and solution based deposition were also reported before on Pt(111) surface but indicated, contrary to our data, a lower packing density (not quantified) for the liquid phase preparation.²⁸ However, besides using different, and much more reactive, Pt(111) substrate, the former study²⁸ was conducted for NHC SAMs with the large 2,4-dinitrobenzole side group in contrast to short methyl side groups analyzed in the current experiments.

The most striking result of the current optimization of NHC SAMs is their thermal stability. Our experiments demonstrate that the reduced size of the side groups (from bulky isopropyl to small methyl) in combination with the extension of the molecular backbone (from imidazolium to benzoimidazolium or naphthaleneimidazolium) result in dramatic increase in thermal stability of NHC SAMs, emphasized by 165 K increase in the desorption temperature (at the given heating rate), ~0.5 eV increase in the desorption energy, and the lack of molecular fragmentation.

Altogether, the obtained results provide well-defined concept of molecular design and the preparation procedure, paving the way to the fabrication of densely packed and thermally ultra-stable functional aromatic SAMs on the NHC basis. Such SAMs can be particularly useful for applications in organic and molecular electronics where the high thermal stability of functional monolayers becomes frequently critical considering

(i) thermal processing steps during the assembly of a particular device⁵ and (ii) overheating problems related to a poor heat transport at the molecule-metal interface due to the mismatch between the vibrational density of states of the organic and inorganic parts of the molecule-metal junction.⁵⁶ Whereas non-substituted molecules were used in the present basic study, different substitutions can be performed, making, at the given packing density and upright molecular orientation, a desired chemical and physical impact for a particular surface or interface. The suggested solution-based preparation procedure simplifies the assembly of devices, making the use of NHC SAMs attractive also in this regard.

Acknowledgement

The authors would like to thank Marek Drozdek (Department of Chemistry, Jagiellonian University) and Paweł Dąbczyński (Institute of Physics, Jagiellonian University) for their assistance in collecting XPS and SIMS data, respectively. Allocation of synchrotron radiation beamtimes at BESSY II (Helmholtz Zentrum Berlin) is highly appreciated. This work was supported financially by the National Science Centre Poland (grant DEC-2018/31/B/ST5/00057). The HRMS equipment was supported by a grant from the Faculty of Chemistry under the Strategic Programme Excellence Initiative at Jagiellonian University. A.A. acknowledges the financial support by the DAAD-ACEH Scholarship of Excellence.

Competing interests

The authors declare no competing financial interests.

Associated content

The Supporting Information (SI) file is available free of charge at xxxxxxxxxxxx. The SI contains a detailed description of synthetic protocols, sample preparation, experimental methods, as well as the additional spectroscopic data.

References

- (1) 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* **2005**, *105* (4), 1103–1170. <https://doi.org/10.1021/cr0300789>.
- (2) Gooding, J. J.; Ciampi, S. The Molecular Level Modification of Surfaces: From Self-Assembled Monolayers to Complex Molecular Assemblies. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (5), 2704–2718. <https://doi.org/10.1039/c0cs00139b>.
- (3) Dai, Y.; Liu, C. C. Recent Advances on Electrochemical Biosensing Strategies toward Universal Point-of-Care Systems. *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58* (36), 12355–12368. <https://doi.org/10.1002/anie.201901879>.
- (4) Cui, H.; Wang, W.; Shi, L.; Song, W.; Wang, S. Superwetable Surface Engineering in Controlling Cell Adhesion for Emerging Bioapplications. *Small Methods*. John Wiley and Sons Inc December 1, 2020. <https://doi.org/10.1002/smt.202000573>.
- (5) Vilan, A.; Aswal, D.; Cahen, D. Large-Area, Ensemble Molecular Electronics: Motivation and Challenges. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (5), 4248–4286. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00595>.
- (6) Metzger, R. M. Unimolecular Electronics. *Chem. Rev.* American Chemical Society June 10, 2015, pp 5056–5115. <https://doi.org/10.1021/cr500459d>.

- (7) Häkkinen, H. The Gold-Sulfur Interface at the Nanoscale. *Nature Chemistry*. June 2012, pp 443–455. <https://doi.org/10.1038/nchem.1352>.
- (8) Weidner, T.; Baio, J. E.; Mundstock, A.; Große, C.; Karthäuser, S.; Bruhn, C.; Siemeling, U. NHC-Based Self-Assembled Monolayers on Solid Gold Substrates. *Aust J Chem* **2011**, 64 (8), 1177–1179. <https://doi.org/10.1071/CH11173>.
- (9) Zhukhovitskiy, A. v.; Mavros, M. G.; van Voorhis, T.; Johnson, J. A. Addressable Carbene Anchors for Gold Surfaces. *J Am Chem Soc* **2013**, 135 (20), 7418–7421. <https://doi.org/10.1021/ja401965d>.
- (10) Crudden, C. M.; Horton, J. H.; Ebraliidze, I. I.; Zenkina, O. v.; McLean, A. B.; Drevniok, B.; She, Z.; Kraatz, H. B.; Mosey, N. J.; Seki, T.; Keske, E. C.; Leake, J. D.; Rousina-Webb, A.; Wu, G. Ultra Stable Self-Assembled Monolayers of N-Heterocyclic Carbenes on Gold. *Nat. Chem.* **2014**, 6 (5), 409–414. <https://doi.org/10.1038/nchem.1891>.
- (11) 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.; Ebraliidze, I. I.; She, Z.; Kraatz, H. B.; Mosey, N. J.; Saunders, L. N.; Yagi, A. Simple Direct Formation of Self-Assembled N-Heterocyclic Carbene Monolayers on Gold and Their Application in Biosensing. *Nat. Commun.* **2016**, 7. <https://doi.org/10.1038/ncomms12654>.
- (12) Park, S.; Kang, S.; Yoon, H. J. Thermopower of Molecular Junction in Harsh Thermal Environments. *Nano Lett* **2022**, 22 (10), 3953–3960. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.2c00422>.
- (13) Deng, C.; Chen, J.; Tang, Q. Theoretical Investigation on the Adsorption and Interface Bonding between N-Heterocyclic Carbenes and Metal Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2021**, 125 (8), 4489–4497. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c09899>.

- (14) Jain, M.; Gerstmann, U.; Schmidt, W. G.; Aldahhak, H. Adatom Mediated Adsorption of N-Heterocyclic Carbenes on Cu(111) and Au(111). *J. Comput. Chem.* **2022**, *43* (6), 413–420. <https://doi.org/10.1002/jcc.26801>.
- (15) Asyuda, A.; Das, S.; Zharnikov, M. Thermal Stability of Alkanethiolate and Aromatic Thiolate Self-Assembled Monolayers on Au(111): An X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125* (39), 21754–21763. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c06984>.
- (16) Amit, E.; Berg, I.; Gross, E. Self-Assembled Monolayers of Nitron: Self-Activated and Chemically Addressable N-Heterocyclic Carbene Monolayers with Triazolone Structural Motif. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26* (57), 13046–13052. <https://doi.org/10.1002/chem.202001595>.
- (17) Bakker, A.; Freitag, M.; Kolodzeiski, E.; Bellotti, P.; Timmer, A.; Ren, J.; Schulze Lammers, B.; Moock, D.; Roesky, H. W.; Mönig, H.; Amirjalayer, S.; Fuchs, H.; Glorius, F. An Electron-Rich Cyclic (Alkyl)(Amino)Carbene on Au(111), Ag(111), and Cu(111) Surfaces. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (32), 13643–13646. <https://doi.org/10.1002/anie.201915618>.
- (18) Sherman, L. M.; Strausser, S. L.; Borsari, R. K.; Jenkins, D. M.; Camden, J. P. Imidazolinium N-Heterocyclic Carbene Ligands for Enhanced Stability on Gold Surfaces. *Langmuir* **2021**, *37* (19), 5864–5871. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00314>.
- (19) Smith, C. A.; Narouz, M. R.; Lummis, P. A.; Singh, I.; Nazemi, A.; Li, C. H.; Crudden, C. M. N-Heterocyclic Carbenes in Materials Chemistry. *Chem. Rev.* American Chemical Society April 24, 2019, pp 4986–5056. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00514>.
- (20) Engel, S.; Fritz, E. C.; Ravoo, B. J. New Trends in the Functionalization of Metallic Gold: From Organosulfur Ligands to N-Heterocyclic Carbenes. *Chem. Soc. Rev.* Royal Society of Chemistry April 21, 2017, pp 2057–2075. <https://doi.org/10.1039/c7cs00023e>.

- (21) Koy, M.; Bellotti, P.; Das, M.; Glorius, F. N-Heterocyclic Carbenes as Tunable Ligands for Catalytic Metal Surfaces. *Nature Catalysis*. Nature Research May 1, 2021, pp 352–363. <https://doi.org/10.1038/s41929-021-00607-z>.
- (22) Inayeh, A.; Groome, R. R. K.; Singh, I.; Veinot, A. J.; de Lima, F. C.; Miwa, R. H.; Crudden, C. M.; McLean, A. B. Self-Assembly of N-Heterocyclic Carbenes on Au(111). *Nat. Commun.* **2021**, *12* (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-23940-0>.
- (23) Larrea, C. R.; Baddeley, C. J.; Narouz, M. R.; Mosey, N. J.; Horton, J. H.; Crudden, C. M. N-Heterocyclic Carbene Self-Assembled Monolayers on Copper and Gold: Dramatic Effect of Wingtip Groups on Binding, Orientation and Assembly. *ChemPhysChem* **2017**, *18* (24), 3536–3539. <https://doi.org/10.1002/cphc.201701045>.
- (24) Lovat, G.; Doud, E. A.; Lu, D.; Kladnik, G.; Inkpen, M. S.; Steigerwald, M. L.; Cvetko, D.; Hybertsen, M. S.; Morgante, A.; Roy, X.; Venkataraman, L. Determination of the Structure and Geometry of N-Heterocyclic Carbenes on Au(111) Using High-Resolution Spectroscopy. *Chem. Sci.* **2019**, *10* (3), 930–935. <https://doi.org/10.1039/c8sc03502d>.
- (25) Jiang, L.; Zhang, B.; Médard, G.; Seitsonen, A. P.; Haag, F.; Allegretti, F.; Reichert, J.; Kuster, B.; Barth, J. v.; Papageorgiou, A. C. N -Heterocyclic Carbenes on Close-Packed Coinage Metal Surfaces: Bis-Carbene Metal Adatom Bonding Scheme of Monolayer Films on Au, Ag and Cu. *Chem. Sci.* **2017**, *8* (12), 8301–8308. <https://doi.org/10.1039/c7sc03777e>.
- (26) Dery, S.; Kim, S.; Tomaschun, G.; Haddad, D.; Cossaro, A.; Verdini, A.; Floreano, L.; Klüner, T.; Toste, F. D.; Gross, E. Flexible NO₂-Functionalized N-Heterocyclic Carbene Monolayers on Au (111) Surface. *Chemistry - A European Journal* **2019**, *25*, 15067-15072. <https://doi.org/10.1002/chem.201903434>.
- (27) Dery, S.; Bellotti, P.; Ben-Tzvi, T.; Freitag, M.; Shahar, T.; Cossaro, A.; Verdini, A.; Floreano, L.; Glorius, F.; Gross, E. Influence of N-Substituents on the Adsorption Geometry of OH-

- Functionalized Chiral N-Heterocyclic Carbenes. *Langmuir* **2021**, *37* (33), 10029–10035.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c01199>.
- (28) Dery, S.; Kim, S.; Tomaschun, G.; Berg, I.; Feferman, D.; Cossaro, A.; Verdini, A.; Floreano, L.; Klüner, T.; Toste, F. D.; Gross, E. Elucidating the Influence of Anchoring Geometry on the Reactivity of NO₂-Functionalized n-Heterocyclic Carbene Monolayers. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2019**, *10* (17), 5099–5104. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.9b01808>.
- (29) Wang, G.; Rühling, A.; Amirjalayer, S.; Knor, M.; Ernst, J. B.; Richter, C.; Gao, H. J.; Timmer, A.; Gao, H. Y.; Doltsinis, N. L.; Glorius, F.; Fuchs, H. Ballbot-Type Motion of N-Heterocyclic Carbenes on Gold Surfaces. *Nat Chem* **2017**, *9* (2), 152–156.
<https://doi.org/10.1038/NCHEM.2622>.
- (30) Bakker, A.; Timmer, A.; Kolodzeiski, E.; Freitag, M.; Gao, H. Y.; Mönig, H.; Amirjalayer, S.; Glorius, F.; Fuchs, H. Elucidating the Binding Modes of N-Heterocyclic Carbenes on a Gold Surface. *J Am Chem Soc* **2018**, *140* (38), 11889–11892. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b06180>.
- (31) Veinot, A. J.; Al-Rashed, A.; Padmos, J. D.; Singh, I.; Lee, D. S.; Narouz, M. R.; Lummis, P. A.; Baddeley, C. J.; Crudden, C. M.; Horton, J. H. N-Heterocyclic Carbenes Reduce and Functionalize Copper Oxide Surfaces in One Pot. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26* (50), 11431–11434.
<https://doi.org/10.1002/chem.202002308>.
- (32) Narouz, M. R.; Osten, K. M.; Unsworth, P. J.; Man, R. W. Y.; Salorinne, K.; Takano, S.; Tomihara, R.; Kaappa, S.; Malola, S.; Dinh, C. T.; Padmos, J. D.; Ayoo, K.; Garrett, P. J.; Nambo, M.; Horton, J. H.; Sargent, E. H.; Häkkinen, H.; Tsukuda, T.; Crudden, C. M. N-Heterocyclic Carbene-Functionalized Magic-Number Gold Nanoclusters. *Nat. Chem.* **2019**, *11* (5), 419–425.
<https://doi.org/10.1038/s41557-019-0246-5>.

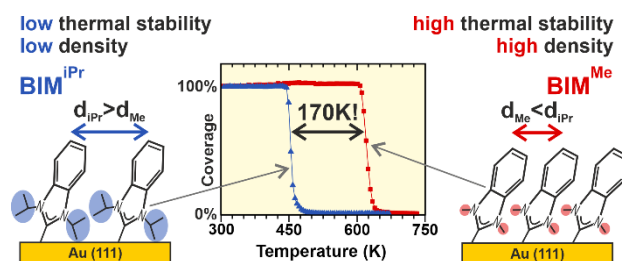
- (33) MacLeod, M. J.; Goodman, A. J.; Ye, H. Z.; Nguyen, H. V. T.; van Voorhis, T.; Johnson, J. A. Robust Gold Nanorods Stabilized by Bidentate N-Heterocyclic-Carbene–Thiolate Ligands. *Nat Chem* **2019**, *11* (1), 57–63. <https://doi.org/10.1038/s41557-018-0159-8>.
- (34) Arezki, B.; Delcorte, A.; Garrison, B. J.; Bertrand, P. Understanding Gold-Thiolate Cluster Emission from Self-Assembled Monolayers upon Kiloelectronvolt Ion Bombardment. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (13), 6832–6840. <https://doi.org/10.1021/jp058252f>.
- (35) Krzykawska, A.; Wróbel, M.; Koziel, K.; Cyganik, P. N-Heterocyclic Carbenes for the Self-Assembly of Thin and Highly Insulating Monolayers with High Quality and Stability. *ACS Nano* **2020**, *14* (5), 6043–6057. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c01733>.
- (36) Rodríguez-Castillo, M.; Lugo-Preciado, G.; Laurencin, D.; Tielens, F.; van der Lee, A.; Clément, S.; Guari, Y.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Remacle, F.; Richeter, S. Experimental and Theoretical Study of the Reactivity of Gold Nanoparticles Towards Benzimidazole-2-Ylidene Ligands. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22* (30), 10446–10458. <https://doi.org/10.1002/chem.201601253>.
- (37) Chang, K.; Chen, J. G.; Lu, Q.; Cheng, M. J. Quantum Mechanical Study of N-Heterocyclic Carbene Adsorption on Au Surfaces. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121* (13), 2674–2682. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b01153>.
- (38) Nolting, D.; Ottosson, N.; Faubel, M.; Hertel, I. v.; Winter, B. Pseudoequivalent Nitrogen Atoms in Aqueous Imidazole Distinguished by Chemical Shifts in Photoelectron Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (26), 8150–8151. <https://doi.org/10.1021/ja8022384>.
- (39) Ossowski, J.; Wächter, T.; Silies, L.; Kind, M.; Noworolska, A.; Blobner, F.; Gnatek, D.; Rysz, J.; Bolte, M.; Feulner, P.; Terfort, A.; Cyganik, P.; Zharnikov, M. Thiolate versus Selenolate: Structure, Stability, and Charge Transfer Properties. *ACS Nano* **2015**, *9* (4), 4508–4526. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b01109>.

- (40) 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. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (32), 12495–12506. <https://doi.org/10.1021/jp8044077>.
- (41) Taucher, T. C.; Hehn, I.; Hofmann, O. T.; Zharnikov, M.; Zojer, E. Understanding Chemical versus Electrostatic Shifts in X-Ray Photoelectron Spectra of Organic Self-Assembled Monolayers. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (6), 3428–3437. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12387>.
- (42) Fischer, S.; Papageorgiou, A. C.; Marschall, M.; Reichert, J.; Diller, K.; Klappenberger, F.; Allegretti, F.; Nefedov, A.; Wöll, C.; Barth, J. v. L -Cysteine on Ag(111): A Combined STM and X-Ray Spectroscopy Study of Anchorage and Deprotonation. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (38), 20356–20362. <https://doi.org/10.1021/jp305270h>.
- (43) Dannenberger, O.; Weiss, K.; Himmel, H.; Buck, M. An Orientation Analysis of Differently Endgroup-Functionalised Alkanethiols Adsorbed on Au Substrates. *Thin Solid Films* **1997**, *307*, 183–191.
- (44) Lamont, C. L. A.; Wilkes, J. Attenuation Length of Electrons in Self-Assembled Monolayers of n-Alkanethiols on Gold. *Langmuir* **1999**, *15* (6), 2037–2042. <https://doi.org/10.1021/la981168p>.
- (45) 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* **2015**, *119* (46), 25929–25944. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07899>.
- (46) Apen, E.; Hitchcock, A. P.; Gland, J. L. Experimental Studies of the Core Excitation of Imidazole, 4,5-Dicyanoimidazole, and s-Triazine. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6859–6866.

- (47) Meyer, F.; Blum, M.; Benkert, A.; Hauschild, D.; Jeyachandran, Y. L.; Wilks, R. G.; Yang, W.; Bär, M.; Reinert, F.; Heske, C.; Zharnikov, M.; Weinhardt, L. Site-Specific Electronic Structure of Imidazole and Imidazolium in Aqueous Solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (12), 8302–8310. <https://doi.org/10.1039/c7cp07885d>.
- (48) Walsh, J. F.; Dhariwal, H. S.; Gutiérrez-Sosa, A.; Finetti, P.; Muryn, C. A.; Brookes, N. B.; Oldman, R. J.; Thornton, G. Probing Molecular Orientation in Corrosion Inhibition via a NEXAFS Study of Benzotriazole and Related Molecules on Cu(100). *Surf. Sci.* **1998**, *415*, 423–432.
- (49) Dery, S.; Kim, S.; Haddad, D.; Cossaro, A.; Verdini, A.; Floreano, L.; Toste, F. D.; Gross, E. Identifying Site-Dependent Reactivity in Oxidation Reactions on Single Pt Particles. *Chem Sci* **2018**, *9* (31), 6523–6531. <https://doi.org/10.1039/c8sc01956h>.
- (50) Dery, S.; Berg, I.; Kim, S.; Cossaro, A.; Verdini, A.; Floreano, L.; Toste, F. D.; Gross, E. Strong Metal-Adsorbate Interactions Increase the Reactivity and Decrease the Orientational Order of OH-Functionalized N-Heterocyclic Carbene Monolayers. *Langmuir* **2020**, *36* (3), 697–703. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02401>.
- (51) Crasto De Lima, F.; Fazzio, A.; McLean, A. B.; Miwa, R. H. Simulations of X-Ray Absorption Spectroscopy and Energetic Conformation of N-Heterocyclic Carbenes on Au(111). *Physical Chemistry Chemical Physics* **2020**, *22* (37), 21504–21511. <https://doi.org/10.1039/d0cp04240d>.
- (52) Rading, D.; Kersting, R.; Benninghoven, A. Secondary Ion Emission from Molecular Overlayers: Thiols on Gold. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2000**, *18*, 312–319.
- (53) Lavrich, D. J.; Wetterer, S. M.; Bernasek, S. L.; Scoles, G. Physisorption and Chemisorption of Alkanethiols and Alkyl Sulfides on Au(111). *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3456–3465.

- (54) Ito, E.; Ito, H.; Kang, H.; Hayashi, T.; Hara, M.; Noh, J. Influence of Surface Morphology and Substrate on Thermal Stability and Desorption Behavior of Octanethiol Self-Assembled Monolayers: Cu, Ag, and Au. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (33), 17586–17593.
<https://doi.org/10.1021/jp3041204>.
- (55) Ossowski, J.; Nascimbeni, G.; Zaba, T.; Verwüster, E.; Rysz, J.; Terfort, A.; Zharnikov, M.; Zojer, E.; Cyganik, P. Relative Thermal Stability of Thiolate- and Selenolate-Bonded Aromatic Monolayers on the Au(111) Substrate. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (50), 28031–28042.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09685>.
- (56) Losego, M. D.; Grady, M. E.; Sottos, N. R.; Cahill, D. G.; Braun, P. v. Effects of Chemical Bonding on Heat Transport across Interfaces. *Nat. Mater.* **2012**, *11* (6), 502–506.
<https://doi.org/10.1038/nmat3303>.

TOC Graphic



Supporting Information

for

N-Heterocyclic Carbenes - the Design Concept for Densely Packed and Thermally Ultra-Stable Aromatic Self-Assembled Monolayers

Mateusz Wróbel,[‡] Daria M. Cegiełka,^{‡, †} Andika Asyuda,[⊥] Krzysztof Kozieł,[§]

Michael Zharnikov^{⊥*} and Piotr Cyganik^{‡*}

[‡] Jagiellonian University, Faculty of Physics, Astronomy and Applied Computer
Science, Smoluchowski Institute of Physics, Łojasiewicza 11, 30-348 Krakow, Poland

[†] Jagiellonian University, Doctoral School of Exact and Natural Sciences, Łojasiewicza
11, 30-348 Krakow, Poland

[⊥] Angewandte Physikalische Chemie, Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld
253, D-69120 Heidelberg, Germany

[§] Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Gronostajowa 2, 30-387 Krakow,
Poland

* Corresponding Authors:

piotr.cyganik@uj.edu.pl

michael.zharnikov@urz.uni-heidelberg.de

Supplementary Materials

1. Synthetic protocols	3
1.1. General considerations.....	3
1.2. Syntheses of 1,3-disubstituted imidazolium iodides	3
1.2.1. Synthesis of 1,3-dimethyl-1 <i>H</i> -imidazol-3-ium iodide	3
1.2.2. Synthesis of 1,3-diisopropyl-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol-3-ium iodide	4
1.2.3. Synthesis of 1,3-dimethyl-1 <i>H</i> -naphtho[2,3- <i>d</i>]imidazol-3-ium iodide.....	4
1.3. General procedure of hydrogen carbonates synthesis using ion-exchange resin.....	5
1.3.1. Preparation of hydrogen carbonate exchange resin	5
1.3.2. General protocol for the iodide exchange reaction.....	5
1.3.3. Synthesis of 1,3-dimethyl-1 <i>H</i> -imidazol-3-ium hydrogen carbonate	6
1.3.4. Synthesis of 1,3-dimethyl-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol-3-ium hydrogen carbonate	9
1.3.5. Synthesis of 1,3-dimethyl-1 <i>H</i> -naphtho[2,3- <i>d</i>]imidazol-3-ium hydrogen carbonate ...	11
1.3.6. Synthesis of 1,3-diisopropyl-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol-3-ium hydrogen carbonate.....	13
2. Sample preparation	15
3. XPS analysis	15
3.1. Measurement details	15
3.2. Fitting of the C 1s spectra.....	15
3.3. Calculation of the SAM thickness.....	18
3.4. Calculation of the molecular footprint based on N 1s signal	18
3.5. Spectra of Azo-3 SAMs	19
4. Synchrotron-based HRXPS and NEXAFS spectroscopy analysis	19
4.1. Measurement details	19
4.2. Synchrotron-based XPS data.....	20
4.3. N K-edge NEXAFS spectroscopy data	21
4.4. Calculation of the average tilt angles	22
5. SIMS analysis.....	24
5.1. Measurement details	24
5.2. Sample composition analysis	25
5.3. Control measurements for thermal stability analysis	26
6. Surface energy analysis.....	27
6.1. Measurement details	27
6.2. Results	27
7. References	28

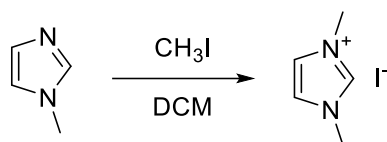
1. Synthetic protocols

1.1. General considerations

All reagents and solvents were analytical grade and purchased from commercial sources (Merck/Sigma Aldrich, Fisher Scientific) and used as received. The procedures for the preparation of benzimidazole and 1,3-dimethyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol-3-ium iodide were reported in our previous paper.¹ Synthesis of the Azo-3 compound is described elsewhere.² The NMR spectra were acquired on a Bruker Avance II spectrometer at 300 MHz and JEOL 400 MHz spectrometer. Chemical shifts are reported in delta (δ) units, expressed in parts per million (ppm) downfield from the internal standard – tetramethylsilane or relatively to solvent residual peak. The high resolution mass spectrometry (HRMS) analysis was performed using MicroTOF II mass spectrometer (Bruker, Bremen, Germany) equipped with the time of flight (TOF) analyzer. The MS detection was performed using the positive ion mode (ESI⁺), and the profile spectra were acquired within the mass range 50–3000 *m/z*. The ESI conditions were as follows: nebulizer pressure 0.4 bar, dry gas 4.0 L/min heated up to 180°C, and capillary voltage – 4500 V. Mass calibration was carried out using sodium formate clusters according to the procedure given by a manufacturer. Data were collected by Compass DataAnalysis 3.2 software (Bruker). Expected ions attributed to analytes [M]⁺ were predicted by the IsotopicPattern software (Bruker, Germany). Prior the analysis samples were dissolved in water (LC-MS grade, Sigma-Aldrich).

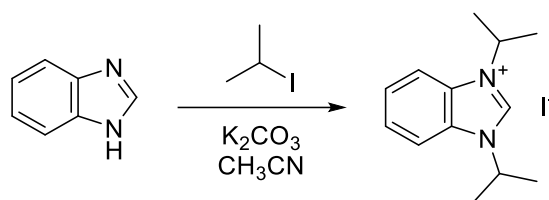
1.2. Syntheses of 1,3-disubstituted imidazolium iodides

1.2.1. Synthesis of 1,3-dimethyl-1*H*-imidazol-3-ium iodide



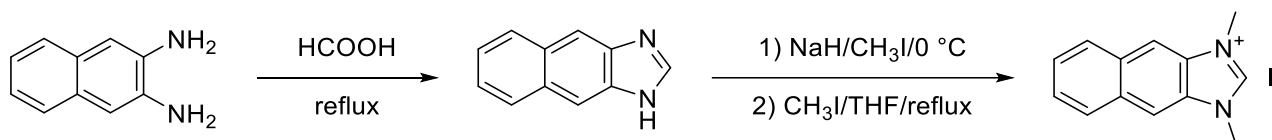
The synthesis was performed in accordance with the previously reported method.³ Five grams (60.9 mmol) of 1-methylimidazole was dissolved in 15 mL of DCM and the resulting solution was cooled to 0 °C using an ice bath. Then, 13.0 g (91.6 mmol, 1.5 eq) of methyl iodide was diluted with 15 mL of DCM and added dropwise to the vigorously stirred solution of 1-methylimidazole solution. After the addition was complete, the reaction mixture was left for an hour to reach room temperature. All volatiles were removed using a rotary evaporator and the resulting pale-yellow paste was dried *in vacuo*, to afford 13.37 g (98%) of the title compound as an off-white powder, which was sufficiently pure to be used in the next reaction. The ¹H and ¹³C NMR spectra are in agreement with the data previously reported.³

1.2.2. Synthesis of 1,3-diisopropyl-1H-benzo[d]imidazol-3-ium iodide



This compound was synthesized accordingly to the method previously reported,⁴ with a 96% yield. 1H NMR (300 MHz, $DMSO-d_6$) δ 10.84 (s, 1H), 7.90-7.84 (m, 2H), 7.70-7.65 (m, 2H), 5.25 (hept, $J = 6.7$ Hz, 2H), 1.89 (d, $J = 6.7$ Hz, 12H). ^{13}C NMR (75 MHz, $DMSO-d_6$) δ 139.4, 130.9, 127.2, 114.1, 52.5, 22.3. The NMR spectra are in agreement with the reported data.⁴

1.2.3. Synthesis of 1,3-dimethyl-1H-naphtho[2,3-d]imidazol-3-ium iodide



a) 1H-naphtho[2,3-d]imidazole

To a 50 mL round bottom flask 2.00 g (12.6 mmol) of naphthalene-2,3-diamine and 30 g (600 mmol, 47.4 eq) of formic acid were added. The reaction mixture was heated to reflux for 12 hours under a constant flow of argon gas. Then, the reaction mixture was transferred to a 1 L beaker, using 100 mL of water. Under vigorous stirring solid potassium carbonate (40 g) was added in small portions. Caution: the neutralization of formic acid results in strong foaming, hence the use of a 1 L beaker was necessary. After that, a saturated aqueous solution of potassium carbonate was added dropwise to the mixture to adjust the pH of the solution to around 7.5-8.5. The precipitate was filtered using a glass-fritted funnel and washed thoroughly with distilled water and dried *in vacuo* yielding the crude product as a light-brown powder. The crude product (1.63 g) was submitted to the next step without purification. 1H NMR (300 MHz, $DMSO-d_6$) δ 12.52 (bs, 1H), 8.49 (s, 1H), 8.12 (m, 2H), 8.06- 7.97 (m, 2H), 7.42-7.33 (m, 2H). The 1H NMR data are in agreement with the data previously reported.⁵

b) 1,3-dimethyl-1H-naphtho[2,3-d]imidazol-3-ium iodide

The crude product from the previous step (1.50 g) was suspended in 20 mL of dry THF and cooled to $0^\circ C$ using an ice bath. Then, 380 mg of sodium hydride (60% oil suspension, 9.50 mmol, 1.07 eq) was added in 3 portions and the reaction mixture started to evolve hydrogen gas. When gas evolution ceased, 1.90 g (13.38 mmol, 1.5 eq) of methyl iodide was added dropwise, using a syringe. The reaction flask was removed from the ice bath, closed with a rubber septum and the stirring was continued for 4 hours. Then, an additional portion of methyl

iodide was added (4.43 g, 31.21 mmol, 3.5 eq) and the reaction mixture was refluxed overnight. All volatiles were removed on a rotary evaporator and the solid residue was purified, using flash chromatography ($\text{SiO}_2/\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH} = 15:1$), yielding the title compound as an off-white powder (1.98 g, 68.5%). ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 9.80 (s, 1H), 8.60 (s, 2H), 8.25-8.17 (m, 2H), 7.70-7.63 (m, 2H), 4.18 (s, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 142.6, 141.2, 137.4, 130.0, 129.2, 103.9, 31.5. The ^1H and ^{13}C NMR data are in agreement with the data previously reported.⁶

1.3. General procedure of hydrogen carbonates synthesis using ion-exchange resin

1.3.1. Preparation of hydrogen carbonate exchange resin

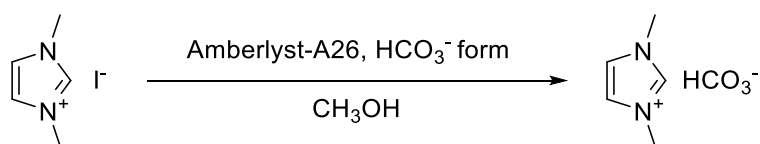
To a double-necked 500 mL round bottom flask 150 mL of Amberlyst A26 resin (0.83 meq/mL, Sigma Aldrich) was added with 250 mL of distilled water (The resin volume was measured using a graduated cylinder). Next, carbon dioxide generated from dry ice in a suction flask was introduced to the resin suspension using a glass tube ended with sintered glass. The sinter was placed near the bottom of the flask to ensure thorough agitation of the resin beads, as the magnetic stirring causes the beads to disintegrate. The vigorous flow of carbon dioxide was maintained for 1 hour and during this time, the color of the resin beads was changing from pink to pale pink. Then, the carbon dioxide stream was stopped and the pH of the suspension was measured after 10 minutes and after 60 minutes. When pH was still slightly acidic (ca. 6), then the resin was ready for ion-exchange reactions. Otherwise, the bubbling of carbon dioxide was continued. The aqueous suspension was filtered using a glass sinter funnel and resin beads were resuspended in methanol (on the frit) and filtered again. The washing procedure was performed three times to ensure the removal of most of the residual moisture from the resin. The methanolic suspension was transferred to a graduated cylinder and left to settle. This allowed to estimate the concentration of base sites in the obtained resin. The unused hydrogen carbonate resin prepared with this method was stored under methanol at 0 °C for 6 months without noticeable deterioration of its properties.

1.3.2. General protocol for the iodide exchange reaction

To the bottom of a graduated pipette a plug of cotton was introduced, followed by diatomaceous earth (ca. 3 mm thick layer) and the second plug of cotton. This ensures a slow flow of the eluant through the resin. On the top of the cotton plug calculated volume of hydrogen carbonate ion exchange resin (5-6 eq with respect to the organic iodide) was introduced as a suspension in methanol and allowed to settle. The packed pipette was then washed with a fresh portion of

methanol (5-8 bed volumes). Then, the appropriate organic iodide was dissolved in a minimal volume of methanol and added dropwise on the top of the resin bed (1 drop/2-3 seconds). After all the solution passed through the resin, an additional portion of methanol was introduced (10 bed volumes) to ensure that the product is completely washed out. The methanolic solutions of the products were evaporated using a rotary evaporator and the solid residues were dried *in vacuo* yielding corresponding hydrogen carbonates in good yields (63-76%) as white powders except for 1,3-dimethyl-1*H*-imidazol-3-ium hydrogen carbonate which proved to be very hygroscopic and was isolated as a sticky gum-like solid. The ^1H and ^{13}C NMR spectra of the obtained hydrogen carbonates were virtually the same as for the corresponding iodides, and therefore were inconclusive in terms of the purity of the obtained products. The minute amounts of the iodine present in the samples were undetectable using standard elemental analysis. Therefore, the obtained products were used directly for the preparation of the samples on gold. No iodine contamination was confirmed using XPS spectroscopy.

1.3.3. Synthesis of 1,3-dimethyl-1*H*-imidazol-3-ium hydrogen carbonate



The compound was obtained in 69% yield (98 mg) in form of a colorless sticky gum-like solid. The sample deteriorates in aqueous solution. ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 7.37 (s, 2H), 3.85 (s, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, D_2O) δ 164.61, 126.35, 38.57. HRMS (ESI+): m/z calc. for $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2^+$ [M^+]: 97.0760, found: 97.0756. Elemental analysis calculated for $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$: C, 45.57; H, 6.37; N, 17.71. Found: C, 45.42; H, 6.45; N, 17.63. The ^1H and ^{13}C NMR data are in agreement with the data previously reported.⁷

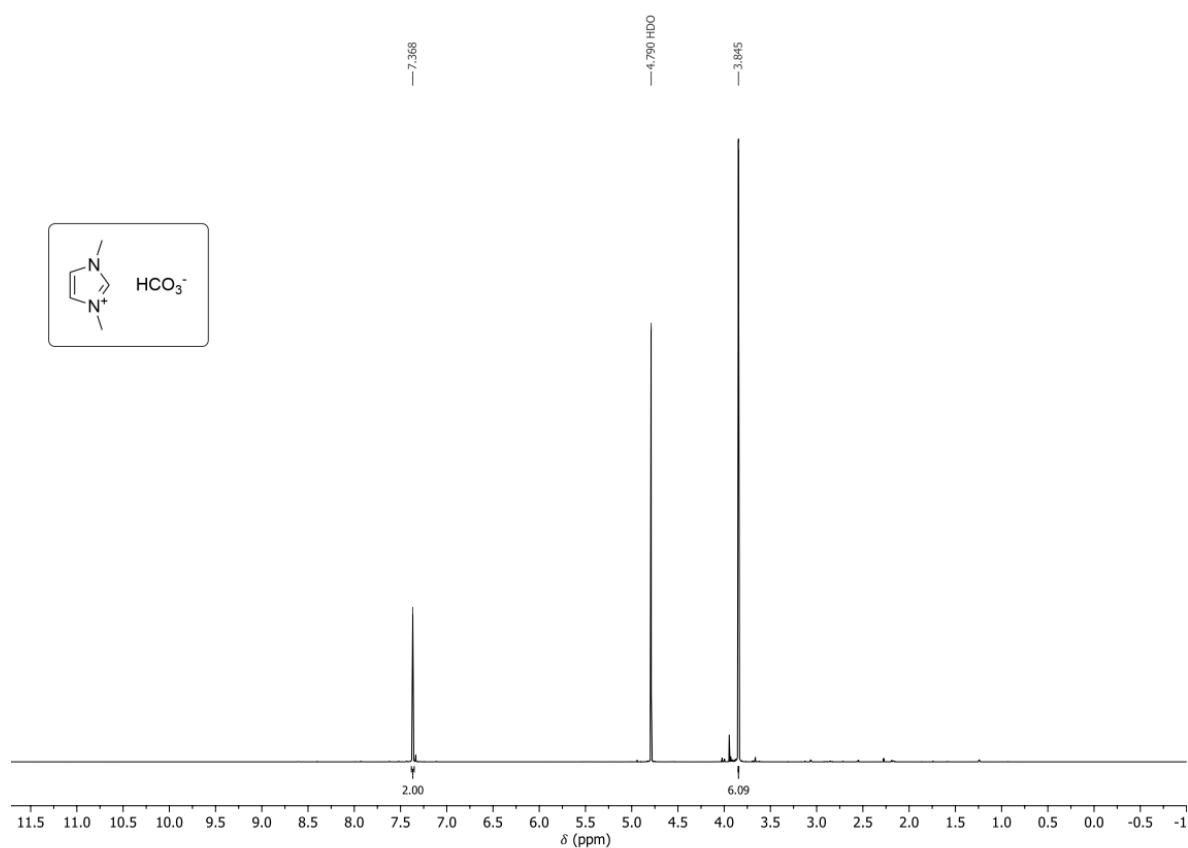


Figure S1. ^1H NMR spectrum of 1,3-dimethyl-1*H*-imidazol-3-ium hydrogen carbonate in D_2O .

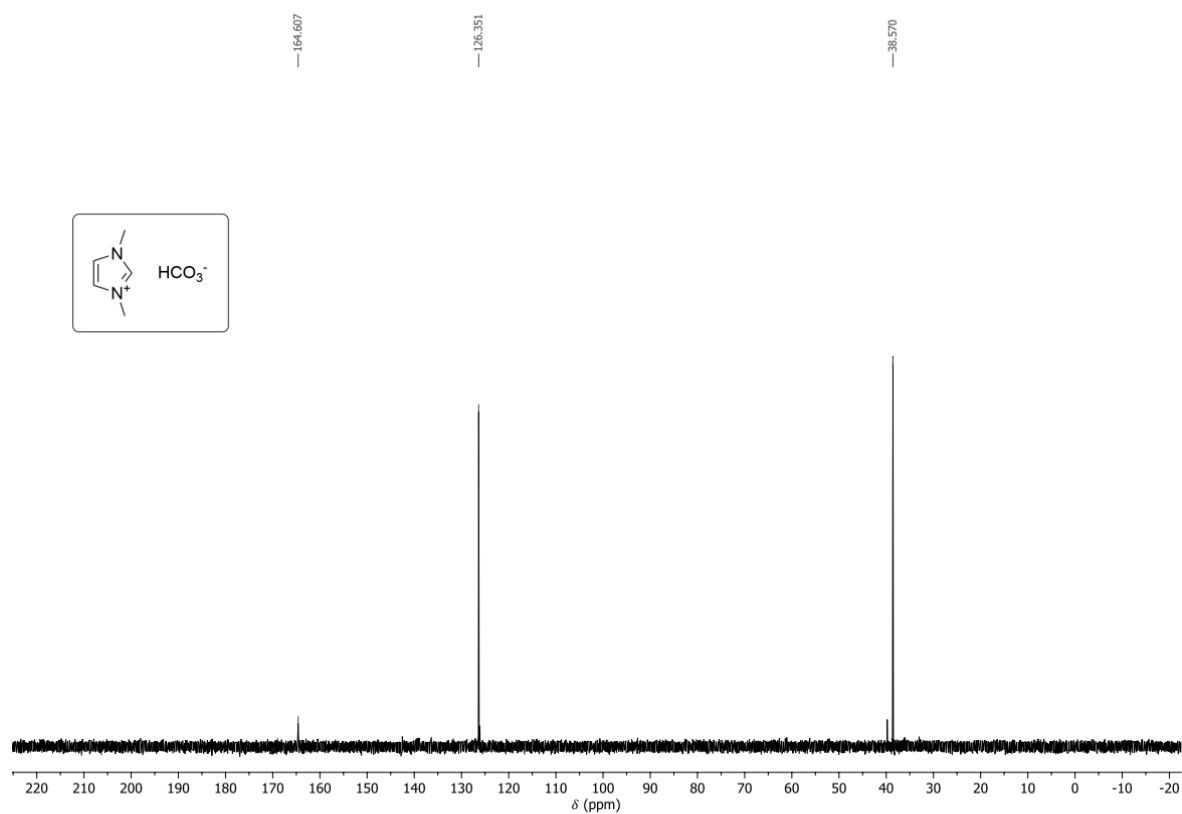


Figure S2. ^{13}C NMR spectrum of 1,3-dimethyl-1*H*-imidazol-3-ium hydrogen carbonate in D_2O .

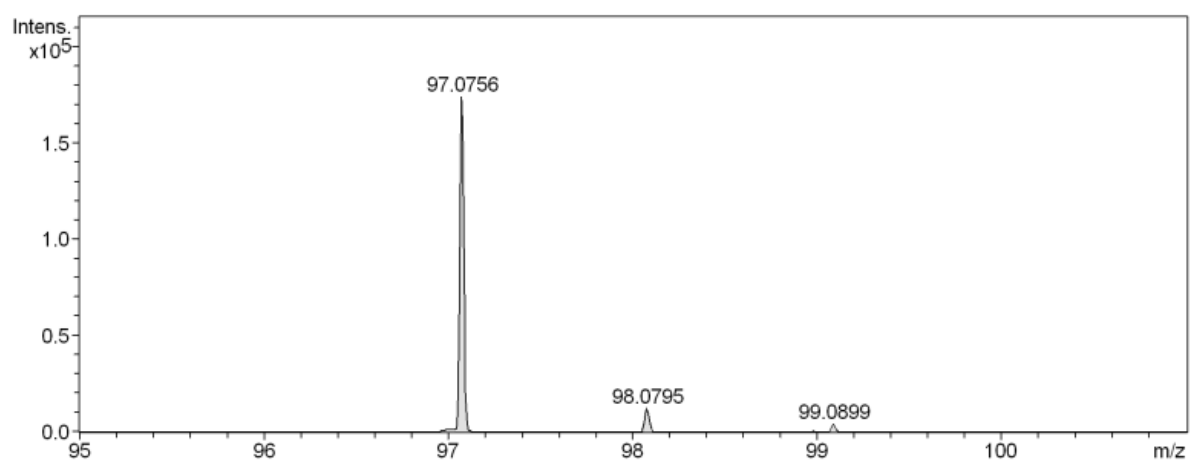
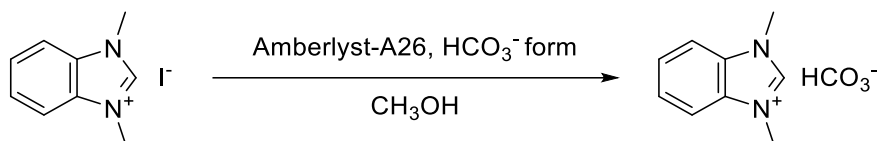


Figure S3. HRMS (ESI $^+$) spectrum of 1,3-dimethyl-1*H*-imidazol-3-ium hydrogen carbonate.

1.3.4. Synthesis of 1,3-dimethyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol-3-ium hydrogen carbonate



The compound was obtained in 65% yield (122 mg) in form of a colorless powder. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆ + D₂O) δ 7.87 (dd, *J* = 6.3, 3.0 Hz, 2H), 7.64 (dd, *J* = 6.3, 3.0 Hz, 2H), 3.99 (s, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆ + D₂O) δ 132.52, 127.69, 114.07, 33.91. HRMS (ESI⁺): *m/z* calc. for C₉H₁₁N₂⁺ [*M*⁺]: 147.0917, found: 147.0914. Elemental analysis calculated for C₁₀H₁₂N₂O₃: C, 57.69; H, 5.81; N, 13.45. Found: C, 57.46; H, 5.89; N, 13.41.

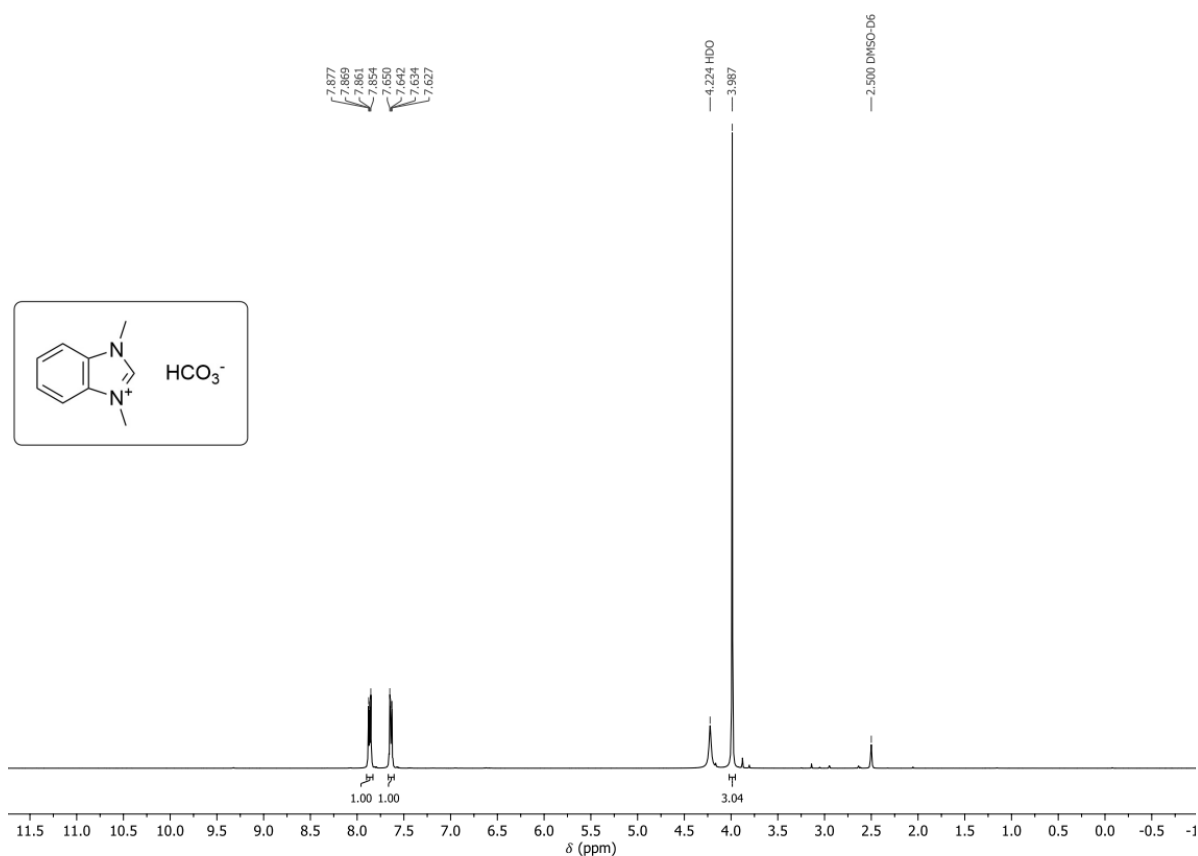


Figure S4. ¹H NMR spectrum of 1,3-dimethyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol-3-ium hydrogen carbonate in DMSO-*d*₆ + D₂O.

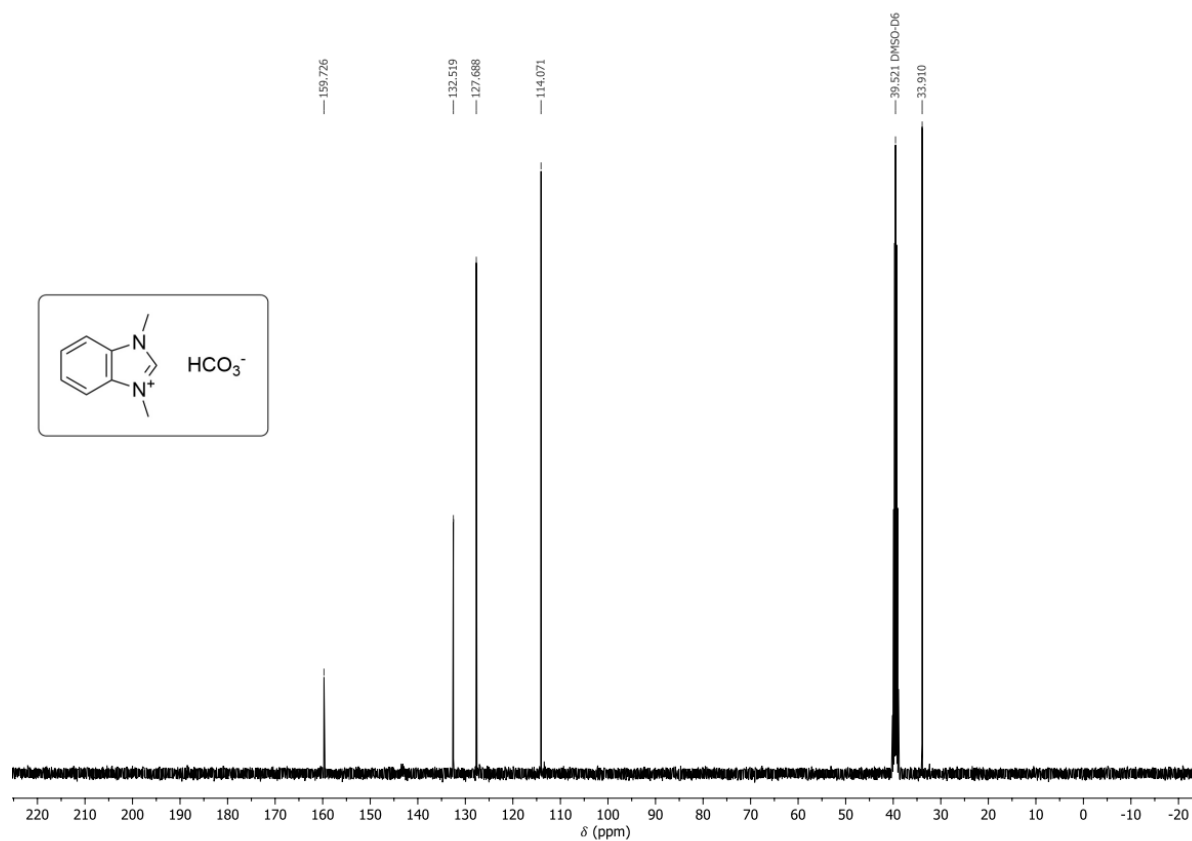


Figure S5. ^{13}C NMR spectrum of 1,3-dimethyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol-3-ium hydrogen carbonate in $\text{DMSO-}d_6 + \text{D}_2\text{O}$.

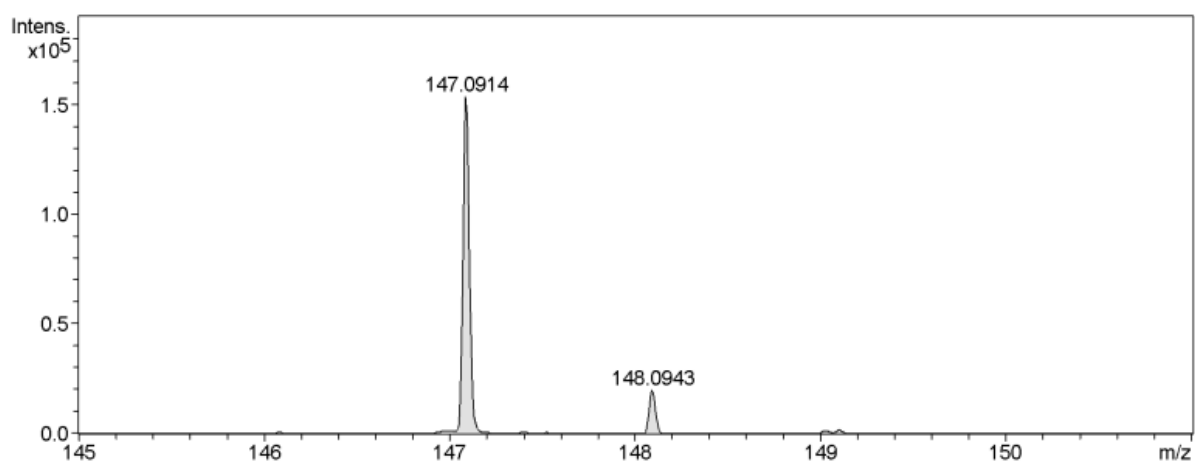
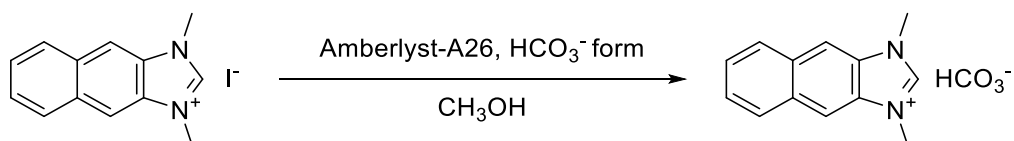


Figure S6. HRMS (ESI^+) spectrum of 1,3-dimethyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol-3-ium hydrogen carbonate.

1.3.5. Synthesis of 1,3-dimethyl-1*H*-naphtho[2,3-*d*]imidazol-3-ium hydrogen carbonate



The compound was obtained in 63% yield (146 mg) in form of a colorless powder. ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6 + \text{D}_2\text{O}$) δ 8.35 (s, 2H), 8.11 (dd, $J = 6.4, 3.3$ Hz, 2H), 7.60 (dd, $J = 6.4, 3.3$ Hz, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, $\text{DMSO-}d_6 + \text{D}_2\text{O}$) δ 159.47, 131.78, 129.17, 127.66, 111.39, 33.99. HRMS (ESI $^+$): m/z calc. for $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_2^+$ [M^+]: 197.1073, found: 197.1076. Elemental analysis calculated for $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$: C, 65.11; H, 5.46; N, 10.85. Found: C, 64.93; H, 5.53; N, 10.80.

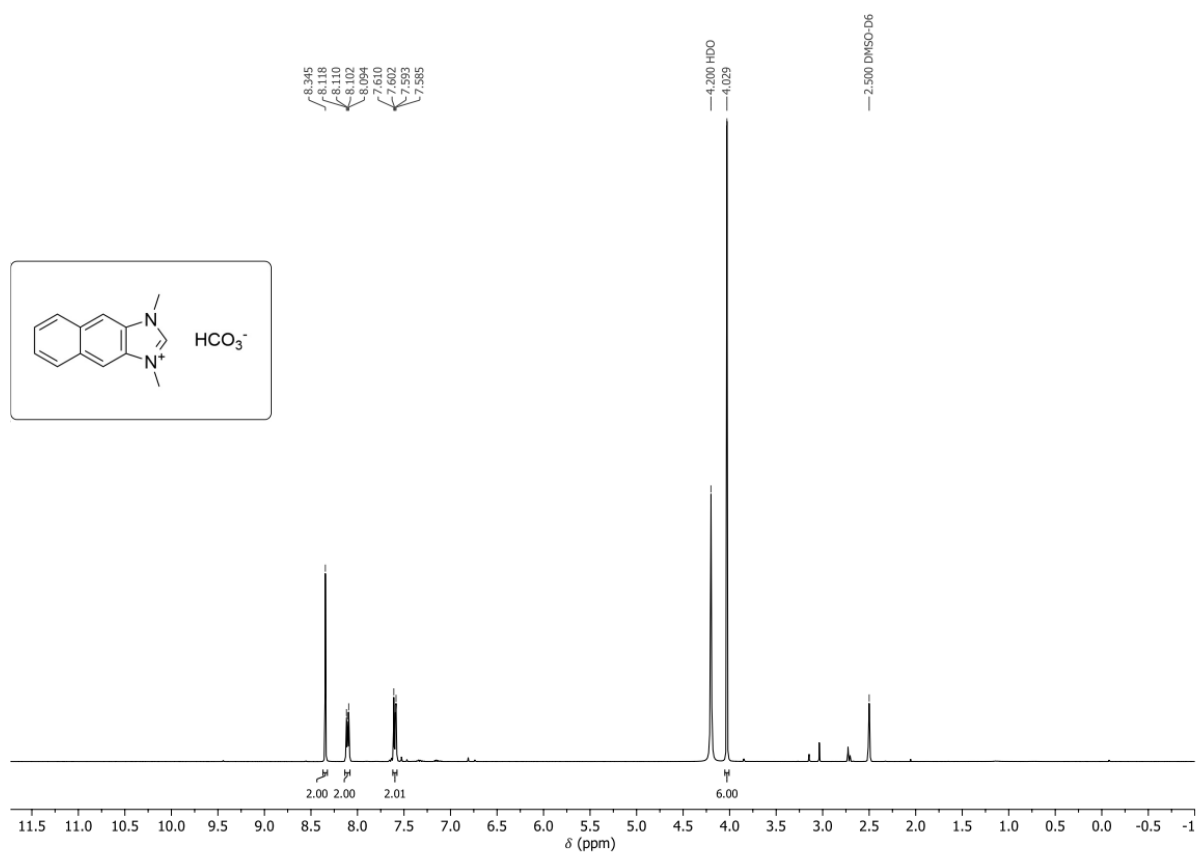


Figure S7. ^1H NMR spectrum of 1,3-dimethyl-1*H*-naphtho[2,3-*d*]imidazol-3-ium hydrogen carbonate in $\text{DMSO-}d_6 + \text{D}_2\text{O}$.

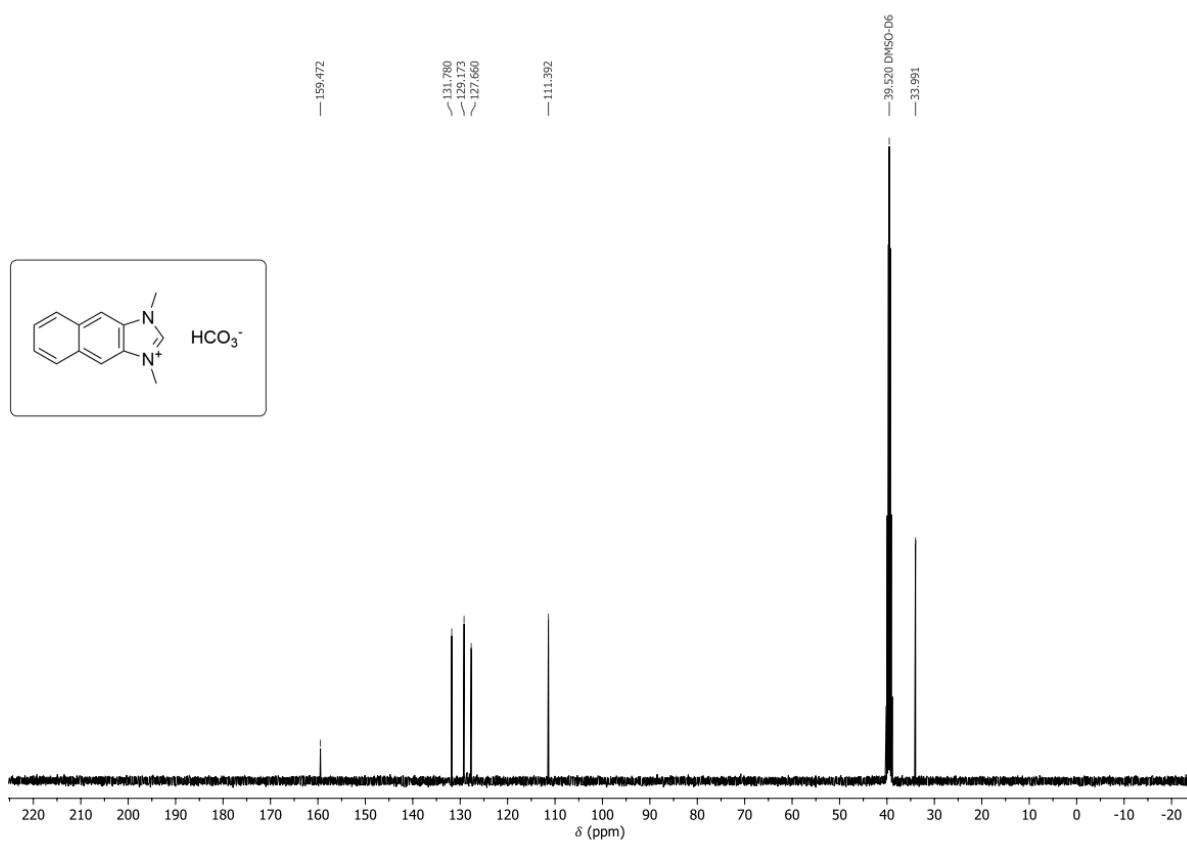


Figure S8. ^{13}C NMR spectrum of 1,3-dimethyl-1H-naphtho[2,3-d]imidazol-3-ium hydrogen carbonate in $\text{DMSO-}d_6$ + D_2O .

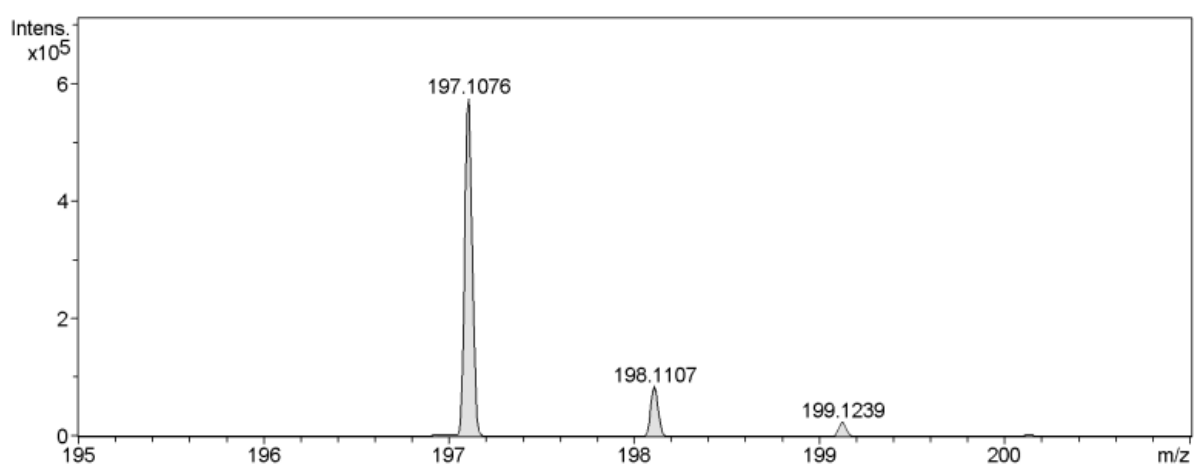
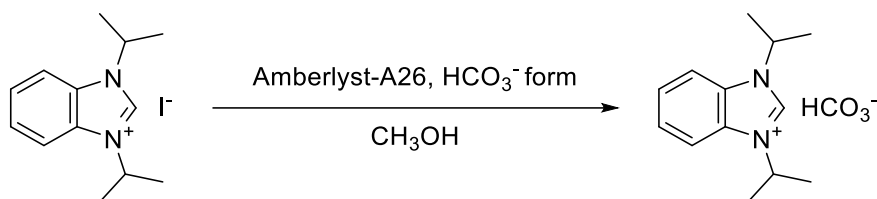


Figure S9. HRMS (ESI $^+$) spectrum of 1,3-dimethyl-1H-naphtho[2,3-d]imidazol-3-ium hydrogen carbonate.

1.3.6. Synthesis of 1,3-diisopropyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol-3-ium hydrogen carbonate



The compound was obtained in 76% yield (167 mg) in form of a colorless powder. ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 8.14 (dd, $J = 6.3, 3.1$ Hz, 2H), 7.67 (dd, $J = 6.3, 3.1$ Hz, 2H), 5.10 (hept, $J = 6.8$ Hz, 2H), 1.64 (d, $J = 6.8$ Hz, 12H). ^{13}C NMR (101 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 158.73, 140.40, 130.64, 126.39, 114.10, 50.75, 21.50. HRMS (ESI $^+$): m/z calc. for $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_2^+$ [M^+]: 203.1543, found: 203.1544. Elemental analysis calculated for $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$: C, 63.62; H, 7.63; N, 10.60. Found: C, 63.45; H, 7.66; N, 10.52.

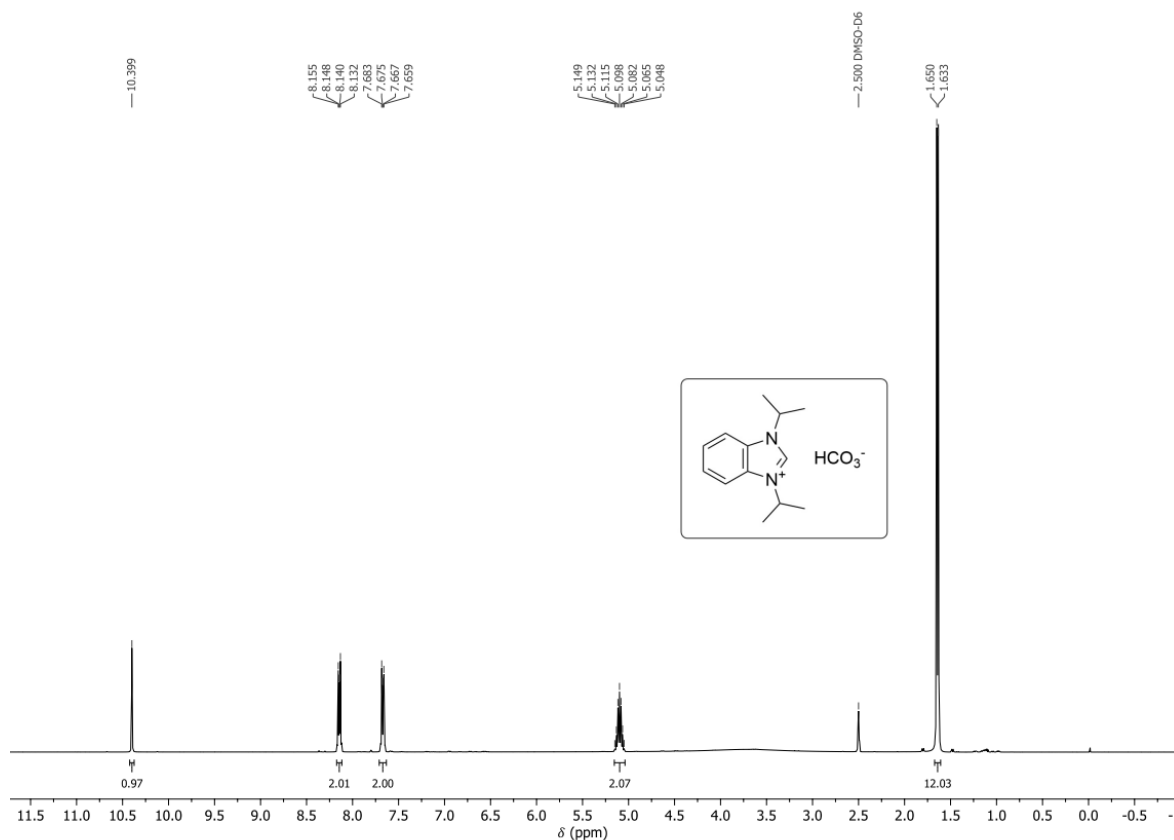


Figure S10. ^1H NMR spectrum of 1,3-diisopropyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol-3-ium hydrogen carbonate in $\text{DMSO-}d_6$.

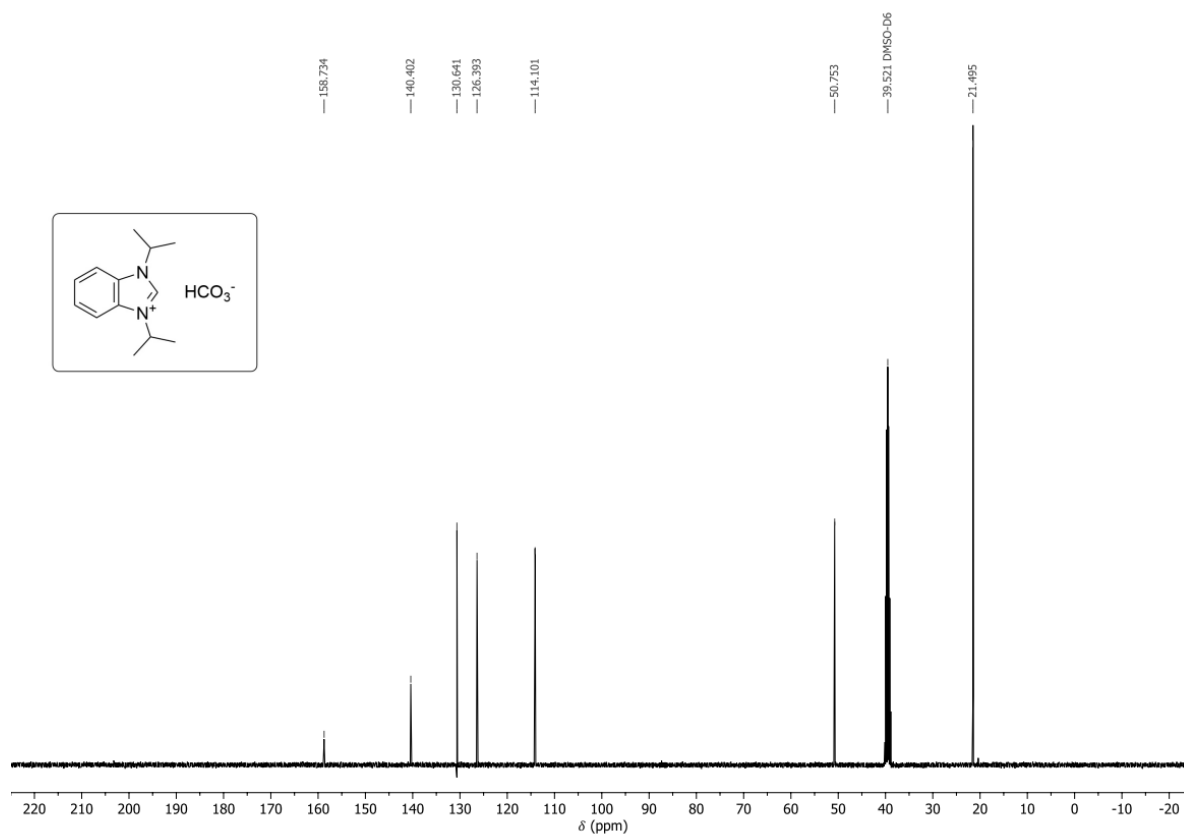


Figure S11. ^{13}C NMR spectrum of 1,3-diisopropyl-1H-benzo[d]imidazol-3-ium hydrogen carbonate in DMSO- d_6 .

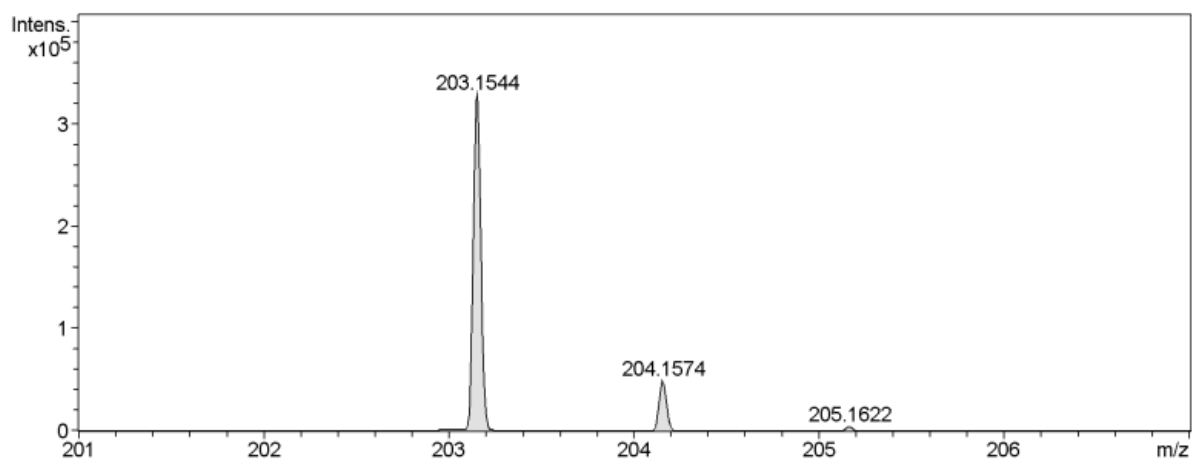


Figure S12. HRMS (ESI $^+$) spectrum of 1,3-diisopropyl-1H-benzo[d]imidazol-3-ium hydrogen carbonate.

2. Sample preparation

For X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy, and advancing contact angle (ACA) measurements, substrates were prepared by evaporation of ~100 nm gold (rate ~0.1 nm/s) onto polished single-crystal silicon wafers (100) (ITME, Warsaw, Poland) with approx. 5 nm chromium interlayer to improve the adhesion of the gold layer. For SIMS measurements (both static and temperature-programmed), substrates were prepared by evaporation of ~100 nm gold (rate ~0.15 nm/s) onto mica (grade V1, Ted Pella, USA) at approx. 300°C. The freshly evaporated substrates were cut into small pieces and placed immediately in respective 1 mM solutions of the SAM-forming molecules. For the formation of NHC SAMs, THF (anhydrous, Sigma Aldrich) was used as a solvent, while absolute ethanol (POCH, Poland, 99.8%) was used for the formation of Azo-3 (the synthesis is reported elsewhere²) and 1-hexadecanethiol (Alfa Aesar) SAMs. The solvents were degassed before use in the Schlenk apparatus (5-6 cycles of the freeze-pump-thaw procedure). Incubation of all samples was carried out in a glovebox (MBraun) filled with argon (<5 ppm O₂ and <5 ppm H₂O), at room temperature for ~20 h. Before analysis, samples were removed from solutions and rinsed with pure THF (NHCs) or ethanol (thiols), and dried under the nitrogen stream.

3. XPS analysis

3.1. Measurement details

XPS data were acquired on a VG SCIENTA R3000 hemispherical analyzer using a monochromatized Al K α (E= 1486.6 eV) source. The system operated at a base pressure of approx. $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. The spectra were collected in normal emission geometry with the overall resolution of the spectra (based on Au 4f_{7/2} peak) of ~ 1.14 eV. Before the analysis, the inelastic background in all spectra was subtracted using the Shirley function and the binding energy scale was referenced to the Au 4f_{7/2} peak at 84.0 eV. All of the fits were performed using pseudo-Voigt profiles.

3.2. Fitting of the C 1s spectra

The C 1s signals for examined NHCs (except for IM^{Me}) could be considered as composed of two components: C-N and aromatic/aliphatic. The aromatic and aliphatic components might be treated as one peak due to the minor difference between the positions of these peaks. To properly determine the position and shape of a C-N component, the C 1s signal for IM^{Me} could be employed, as it represents the pure C-N signal. Therefore, the C 1s signal for IM^{Me} was fitted with a single peak. The obtained peak position (286.1 eV) and FWHM (1.78 eV) were subsequently used in the analysis of other carbenes in the series.

Another parameter determined to fit the C 1s signals for NHCs was the ratio between the intensity of the aromatic/aliphatic and C-N components. The ratio was calculated assuming the exponential attenuation of the signal:

$$\frac{I_{C\ 1s}^{ar./al.}}{I_{C\ 1s}^{C-N}} = \frac{\sum_{i \in \{ar./al.\}} \exp\left(-\frac{d_i}{\lambda}\right)}{\sum_{i \in \{C-N\}} \exp\left(-\frac{d_i}{\lambda}\right)},$$

where $I_{C\ 1s}^i$ are the intensities of C 1s signal for i-th component, λ is the mean free path of electrons and d_i is the distance from the i-th carbon atom to the surface.

The attenuation length λ was calculated using the standard formula: $\lambda = 0.3 E_K^{0.64}$, where the E_K is the kinetic energy of electrons.⁸ According to that formula, the mean free path of 28 Å was determined.

The distance from the i-th carbon atom to the surface (d_i) was determined using the geometrical distances (vide Figure S13) and tilt angle of the molecule. As shown in Figure S14, the real distance from the carbon atom to the surface (d) is related to the geometrical distance (d_{GEO}) with the cosine function: $d = d_{GEO} \cos \alpha$, where α is the tilt angle of the molecule that was obtained from NEXAFS measurements at the C K-edge.

The determined ratios between two C 1s signal components are shown in Table S1.

Table S1. Calculated ratio between the intensity of the aromatic/aliphatic and C-N component of C1s signal for examined NHCs.

NHC	BIM ^{Me}	NIM ^{Me}	BIM ^{iPr}
$I_{C\ 1s}^{ar./al.} / I_{C\ 1s}^{C-N}$	0.876	1.831	1.676

During the fitting, the only parameters that were fixed were: the position of the C-N peak (286.1 eV) and its FWHM (1.78 eV), and the ratio between C-N and the aromatic/aliphatic peak's intensity (vide Table 1).

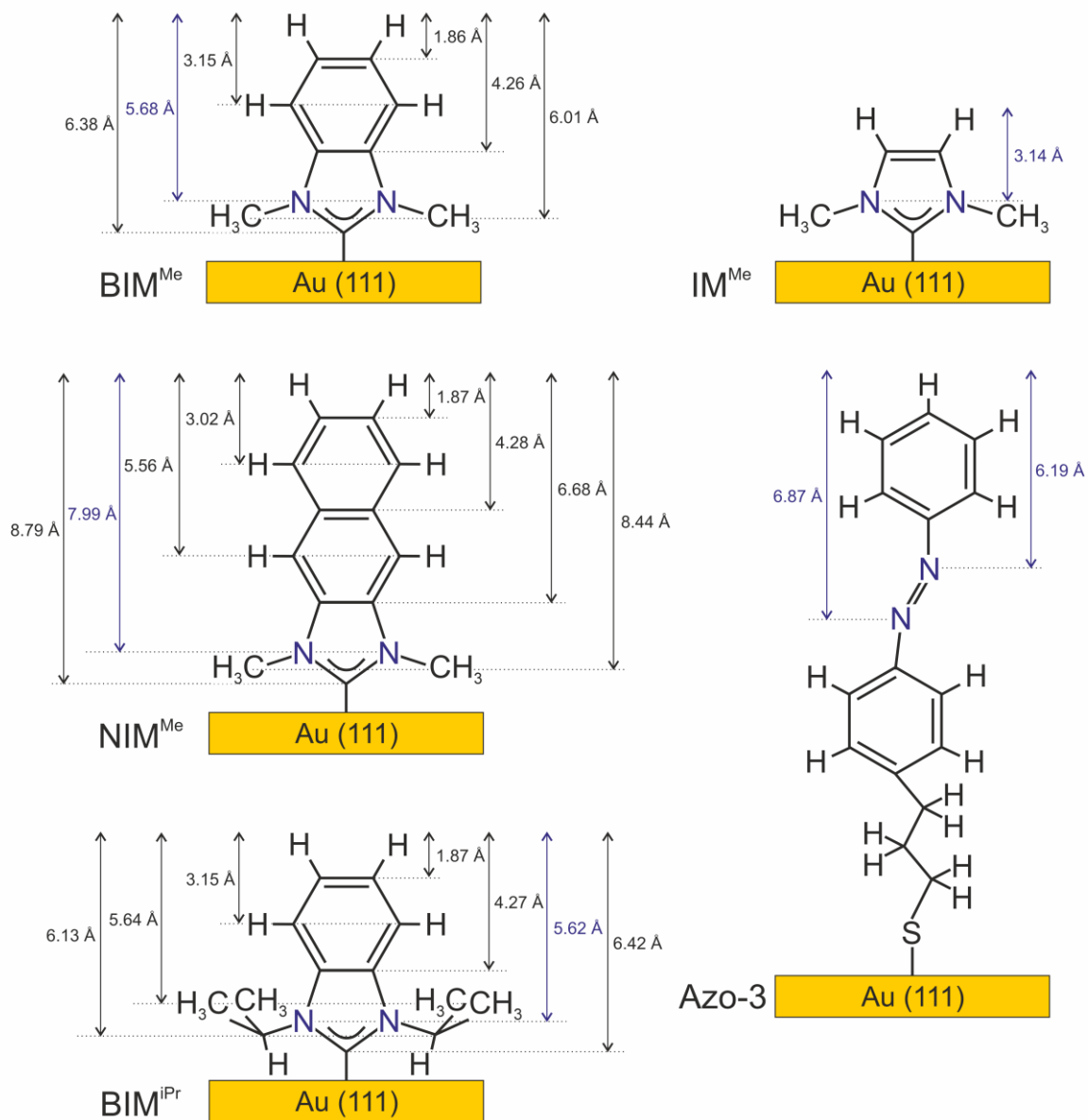


Figure S13. Geometrical dimensions of NHCs and Azo-3 used in calculations of attenuation. The distances were calculated using ViewerPro software. The molecule's structure was optimized before measuring the distances. The obtained values take account of the hydrogen radius.

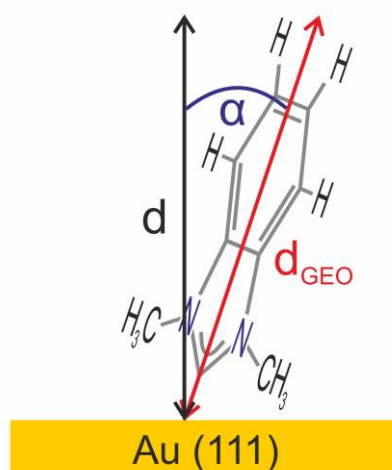


Figure S14. The schematic representation of the relation between geometrical distance and the real distance to the surface. The tilt angle α was determined using the NEXAFS measurements.

3.3. Calculation of the SAM thickness

The effective thickness (d) of the monolayer was experimentally determined by measuring the intensity of C 1s (I_{C1s}) and Au 4f (I_{Au4f}) signal and employing the equation:

$$\frac{I_{C1s}}{I_{Au4f}} = K \frac{1 - \exp\left(-\frac{d-z}{\lambda_{C1s}}\right)}{\exp\left(-\frac{d}{\lambda_{Au4f}}\right)},$$

where λ_i is the attenuation length for C 1s / Au 4f signal (vide supra), z is the distance from the gold surface to the first carbon atom (2.1 Å for NHCs¹) and K is a constant depending on the equipment specification. The K constant was determined to be 0.0613 using the HDT (hexadecanethiol) on the gold surface as a reference.

3.4. Calculation of the molecular footprint based on the N 1s signal

The molecular footprint (MF) of NHCs was determined assuming the proportionality of the XPS N 1s signal (I_{N1s}^i) to the density of molecules on the gold surface and using reference SAM with known structure and molecular density (Azo-3). However, the nitrogen signal is exponentially attenuated by the backbone of the molecule, so the measured signal (I_{N1s}^{XPS}) is connected with the real signal (I_{N1s}^{real}) by the equation:

$$I_{N1s}^{XPS} = I_{N1s}^{real} \sum_i \exp\left(-\frac{d_i}{\lambda}\right),$$

where d_i is the distance from the i -th nitrogen atom to the surface. It is the real (not attenuated) signal that might be an indicator of the density of the molecules, so the attenuation factor must be incorporated into the final formula:

$$\frac{MF_{NHC}}{MF_{AZO}} = \frac{I_{N\ 1s}^{Azo: real}}{I_{N\ 1s}^{NHC: real}} = \frac{I_{N\ 1s}^{Azo: XPS} 2 e^{-d_{NHC}/\lambda}}{I_{N\ 1s}^{NHC: XPS} \left(e^{-d_{AZO\ I}/\lambda} + e^{-d_{AZO\ II}/\lambda} \right)},$$

where λ_i is the attenuation length for N 1s signal ($23.6\ \text{\AA}$)⁸, d_i is the distance from the nitrogen atom of NHC and Azo-3 (with two distinguishable atoms I and II) to the surface. Distances were calculated using geometric distances (vide Figure S13: blue lines) scaled by the cosine of the tilt angle derived from the NEXAFS data (vide Figure S14).

3.5. Spectra of Azo-3 SAMs

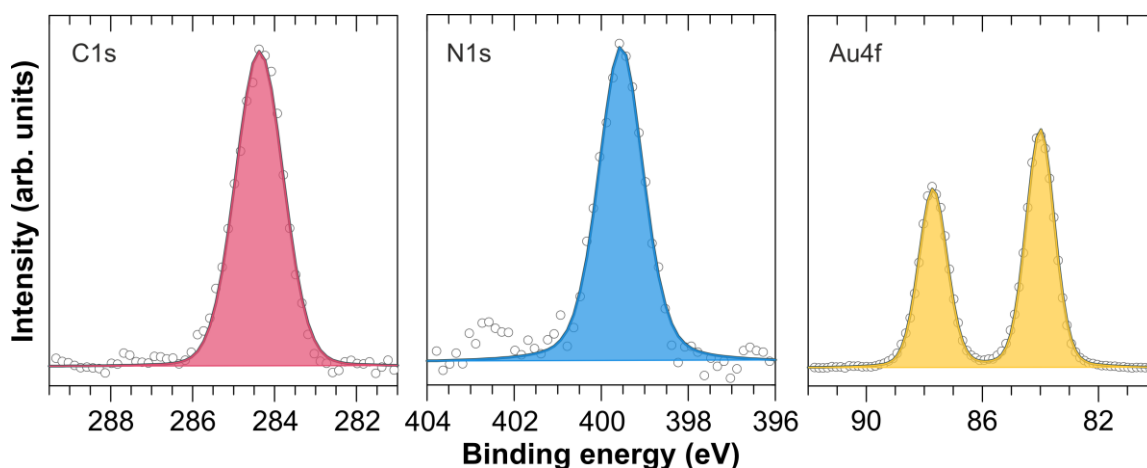


Figure S15. XPS data for Azo-3/Au. C 1s, N 1s and Au 4f spectra of the reference Azo-3 SAM on Au(111).

4. Synchrotron-based HRXPS and NEXAFS spectroscopy analysis

4.1. Measurement details

The synchrotron-based XPS and NEXAFS spectroscopy experiments were carried out at the HE-SGM beamline (bending magnet) of the synchrotron storage ring BESSY II in Berlin using a custom-designed experimental station.¹⁰ The measurements were performed at room temperature and in ultra-high vacuum, at a base pressure of ca. 1×10^{-9} mbar.

The XP spectra were measured with a Scienta R3000 electron energy analyzer, in normal emission geometry. The primary photon energy (PE) was varied between 350 and 580 eV depending on the acquisition range. The energy resolution was ~ 0.3 eV at a PE of 350 eV and

progressively lower at higher PEs. The binding energy (BE) scale was referenced to the Au 4f_{7/2} emission at 84.0 eV.¹¹

NEXAFS spectra were measured at the carbon and nitrogen K-edges in the partial electron yield mode with retarding voltages of –150 V and –300 V, respectively. As the primary X-ray source, linearly polarized synchrotron light (*p*-polarization) with a polarization factor of ~89 % was used. The X-ray incidence angle was varied between the normal (90°) and grazing (20°) incidence geometry to monitor the linear dichroism reflecting the molecular orientation in the SAMs.¹² The energy resolution was ~0.3 eV at the C K-edge and ~0.45 eV at the N K-edge. The PE scale was referenced to the pronounced π^* resonance of highly oriented pyrolytic graphite at 285.38 eV.¹³ The spectra were corrected for the PE dependence of the incident photon flux and reduced to the standard form with zero intensity in the pre-edge region and the unity jump in the far post-edge region.

4.2. Synchrotron-based XPS data

Even though with a higher energy resolution, synchrotron-based XP spectra, measured at a noticeably lower excitation energy, were much strongly affected by the attenuation effects than the laboratory ones, so that we took the laboratory data for the evaluation of the effective thickness and packing density of the NHC SAMs (see the main manuscript). At the same time, high-resolution Au 4f spectra, such as a representative spectrum of IM^{Me}/Au shown in Figure 4, are well suitable to monitor formation or absence of NHC-Au-NHC complexes, involving the flat-oriented NHC molecules and Au adatoms. As shown in this figure, the characteristic fingerprint feature of the adatoms, expected at a BE of 85.1 eV,⁹ is not perceptible in the spectra, so that the formation of NHC-Au-NHC complexes can be excluded.

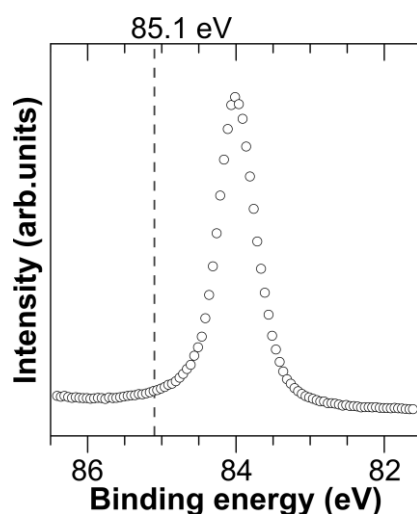


Figure S16. Synchrotron-based Au 4f_{7/2} XP spectrum of IM^{Me}/Au. The vertical dashed line marks the reported binding energy of gold adatoms in NHC-Au-NHC complexes.⁹ PE was set to 350 eV.

4.3. N K-edge NEXAFS spectroscopy data

The C K-edge NEXAFS spectroscopy data are presented and discussed in the main manuscript. The N K-edge spectra (π^* -resonance range) of the NHC SAMs acquired at the normal and grazing incidence of the primary X-rays are shown in Figure S17. These spectra exhibit a single π^* resonance at ~ 401.7 eV for $\text{IM}^{\text{Me}}/\text{Au}$, and two π^* resonances at ~ 401.7 eV and ~ 403.0 eV for $\text{BIM}^{\text{Me}}/\text{Au}$ and $\text{NIM}^{\text{Me}}/\text{Au}$ and at ~ 401.5 eV and ~ 402.7 eV for $\text{BIM}^{\text{iPr}}/\text{Au}$. Note that, generally, the spectra of imidazole and benzoimidazole show two π^* resonances, at 400.1 eV and 401.7 eV, associated with the non-protonated and protonated nitrogen atoms, respectively.^{14,15} In accordance with these assignments, the former resonance disappears upon the protonation of both nitrogen atoms, possible, e.g., in solution experiments.¹⁴ Thus, the absence of the resonance at 400.1 eV and the presence of the resonance at 401.7 eV in the spectra of all NHC SAMs of the present study suggests the expected chemical equivalence of both N atoms in the

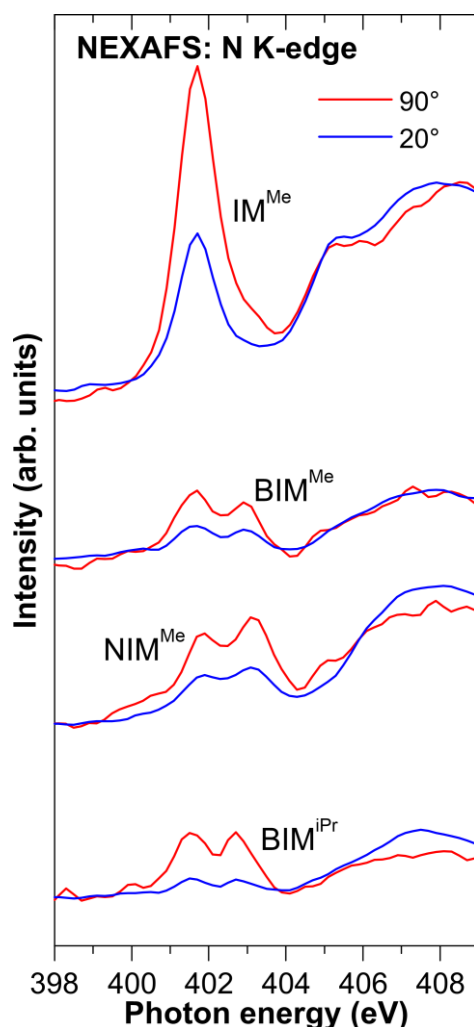


Figure S17. N K-edge NEXAFS spectra (π^* -resonance range) of the NHC SAMs on Au(111) acquired at the normal (90°; red lines) and grazing (20°; blue lines) incidence.

imidazolium units of the adsorbed NHC molecules, similar to the protonated form of imidazole.¹⁴ However, whereas the π^* resonance at 401.7 eV is the only prominent π^* -like feature in the spectrum of IM^{Me}/Au, it is accompanied by an additional π^* resonance at ~403.0 eV in the spectra of all other SAMs. The respective “splitting” of the π^* resonance stems most likely from the splitting of the related valence orbitals since there is only one N 1s peak in the XP spectra of the BIM^{Me}, NIM^{Me}, and BIM^{iPr} monolayers (see Figure 2c in the main manuscript), so that the relevant core level is not split. It is questionable that such a splitting is related to the conjugation of the electronic system of imidazolium with that of the adjacent phenyl ring,¹⁵ similar to the C K-edge spectra of acenes.^{16,17} The splitting can rather be a consequence of a coupling of the π^* orbitals of the imidazolium moiety with the substrate, involving both or only one nitrogen atom being in closer proximity to the substrate because of possible molecular twist. Such a scenario seems to be supported by the recent DFT calculations of the projected density of states (PDOS) for the π^* orbitals of nitrogen atoms of BIM^{Me} and BIM^{iPr} on Au(111).¹⁸ Accordingly, certain adsorption configurations of these molecules lead to appearance of two components of the π^* orbitals, separated by c.a. 1.1-1.5 eV,¹⁹ which is quite close to 1.2-1.3 eV visible in our data.

Apart from the angular dependence (see below), the spectra of IM^{Me}/Au agree well with the previous data for this system⁹ and with the data for an analogous, specifically substituted IM SAM.¹⁹ No pre-edge feature, at a PE lower than that of π_1^* is observed, which is a further argument against the formation of flat-oriented NHC-Au-NHC complexes in the present case.¹⁸ In contrast to IM^{Me}/Au, the double-resonance structure of BIM^{Me}/Au, NIM^{Me}/Au, and BIM^{iPr}/Au is different from that of BIM^{iPr}/Au reported in literature.⁹ In the latter case, only one π^* resonance was observed and an involvement of an Au adatom along with large molecular inclination was proposed.

4.4. Calculation of the average tilt angles

The average tilt angles of the aromatic backbones in the NHC films were estimated by a quantitative analysis of the angular dependence of the NEXAFS resonance intensity.¹² For this analysis, the π^* resonances were selected as the most intense and distinct features in the absorption spectra. In addition, the intensities of these resonances could be derived directly from the NEXAFS spectra without an ambiguous fitting procedure. As soon as these intensities I are known, the average tilt angle α of a particular π^* orbital with respect to the surface normal can be derived from a standard expression for a vector-type orbital¹²

$$I(\alpha, \Theta) = A \left\{ P \times \frac{1}{3} \left[1 + \frac{1}{2} (3 \cos^2 \Theta - 1) (3 \cos^2 \alpha - 1) \right] + (1 - P) (1/2) \sin^2 \alpha \right\}$$

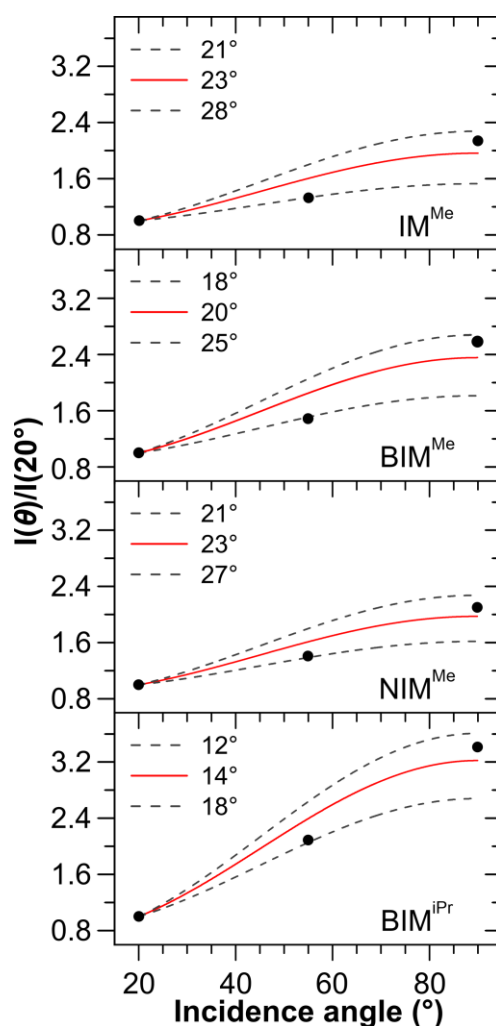


Figure S18. The ratio of the π^* resonance intensities as a function of the X-ray incidence angle (black circles). The best fits by the theoretical curves are shown by the red solid lines and the respective tilt angles are given; the curves corresponding to the slightly different tilt angles are shown for comparison (black dashed lines).

where A is a constant, P is a polarization degree of the X-rays, and θ is the X-ray incidence angle. Considering that the transition dipole moments (TDMs) for the $C1s \rightarrow \pi^*$ and $N1s \rightarrow \pi^*$ transitions are oriented perpendicular to the plane of the involved ring (= molecular backbone in the NHC case), the tilt angle of a particular π^* orbital is directly related to the tilt angle of the molecular backbone β by the formula¹²

$$\cos(\alpha) = \sin(\beta)\cos(\gamma)$$

where γ is the twist angle of the molecular backbone with respect to the plane spanned by the surface normal and the molecular axis; $\gamma = 0$ corresponds to the TDM_{π} laying in this plane. Since γ for the NHC SAMs is unknown, we tentatively set it to zero considering the presence of the side groups hindering or at least limiting the twist. We keep however in mind that a slight twist

is nevertheless possible, so that the real values of β can differ to some extent from the calculated ones.

For simplicity, performing the fitting of the experimental data, we did not use the absolute intensities, $I(\theta)$, but the intensity ratios $I(\theta)/I(90^\circ)$, $I(\theta)/I(55^\circ)$, and $I(\theta)/I(20^\circ)$. The $I(\theta)/I(20^\circ)$ fits for the C K-edge data are presented in the main manuscript. The analogous data for the N K-edge are shown in Figure S18.

5. SIMS analysis

5.1. Measurement details

SIMS experiments were performed using the TOF SIMS V system (IONTOF GmbH) equipped with the time-of-flight analyzer. The pressure in the main chamber during the measurements was about 5×10^{-10} mbar. The mass spectra (see an example in Figure S19) were collected using a primary 30 keV Bi^+ ion beam that was scanned over a $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ area (raster size 128×128 and 256×256 pixels for S-SIMS and TP-SIMS, respectively). Secondary ions (both positive and negative) ejected from the surfaces of the samples passed through the reflectron TOF mass spectrometer before being recorded by a multichannel plate (MCP) detector. S-SIMS measurements (10 scans) for both ion polarities were performed to verify the composition of a given sample before each TP-SIMS measurement, during which the temperature was linearly ramped from room temperature to 750 K at a constant rate (β) of 3.75 K/min. S-SIMS measurements were carried out simultaneously with the heating of the sample, with a one-minute delay between the scans. Prior to thermal stability analysis, the emission intensities of secondary ions were normalized to the room-temperature emission. To ensure the “static” regime during the thermal stability analysis, control measurements were performed, where the intensities of the given fragments were monitored for 125 scans (raster size 256×256 pixels), without heating of the samples (the longest thermal analysis consisted of 100 scans). All of these measurements did not show any loss in the initial intensity of the signals (see Figure S20), proving that the observed TP-SIMS profiles are strictly connected to the thermal degradation of the monolayers and not to the degradation caused by the primary ion beam bombardment.

5.2. Sample composition analysis

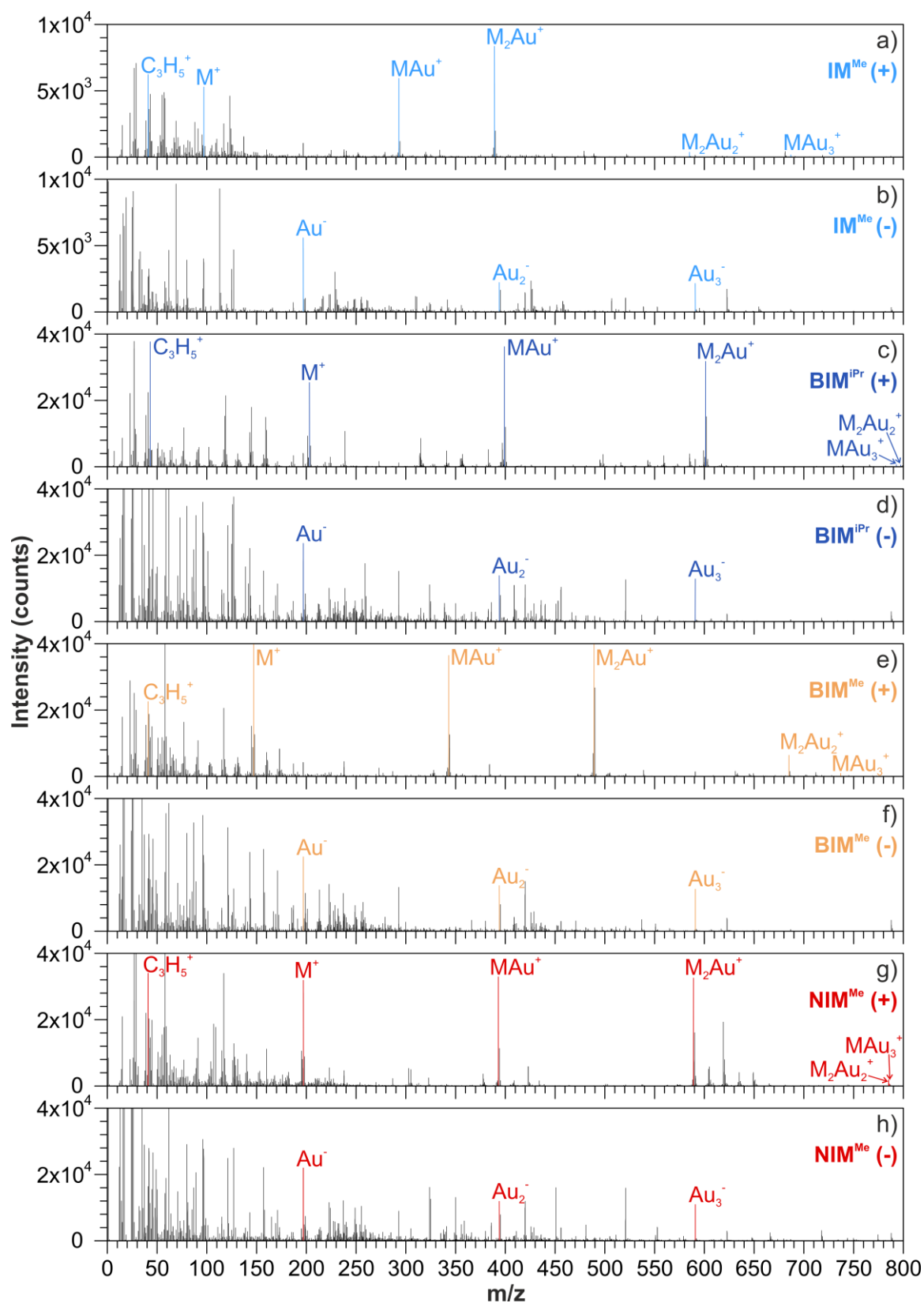


Figure S19. Mass spectra of NHC SAMs. In (a), (c), (e), and (g) positive spectra for IM^{Me}, BIM^{iPr}, BIM^{Me}, and NIM^{Me}, respectively. In (b), (d), (f), and (h) negative spectra for IM^{Me}, BIM^{iPr}, BIM^{Me}, and NIM^{Me}, respectively.

5.3. Control measurements for thermal stability analysis

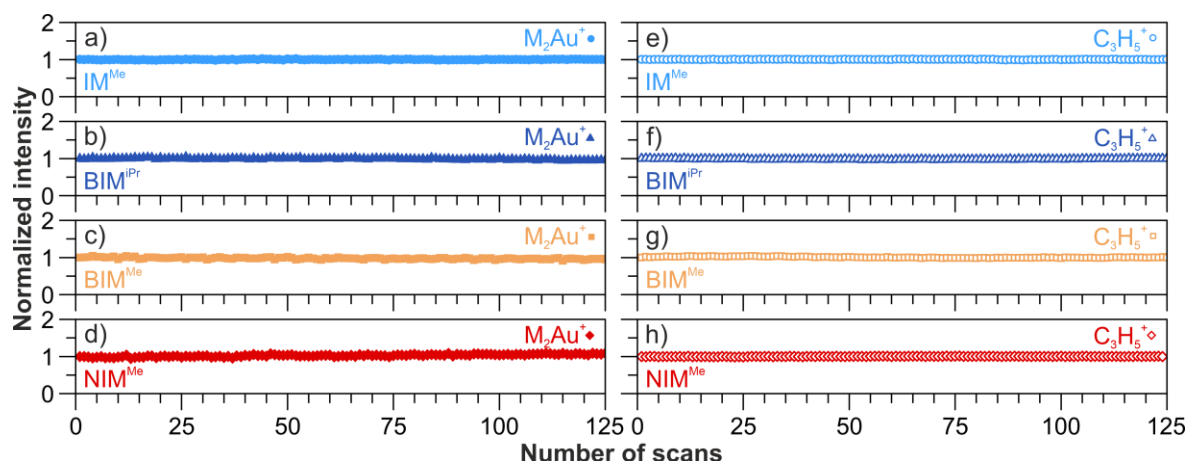


Figure S20. SIMS control measurements. In (a), (b), (c), and (d) the intensity of emission of M_2Au^+ clusters as a function of subsequent scans for IM^{Me} , BIM^{iPr} , BIM^{Me} , and NIM^{Me} , respectively. In (e), (f), (g), and (h) the intensity of emission of $C_3H_5^+$ fragments as a function of subsequent scans for IM^{Me} , BIM^{iPr} , BIM^{Me} , and NIM^{Me} , respectively. All of the control measurements were done at room temperature, without heating the samples. The intensities of emission were normalized to the emission at the beginning of the experiment (first scan). The total number of scans for all SAMs (125) is greater than for the total number of scans (max. 100) required for complete thermal measurement. All collected profiles are rectilinear thus ensuring the 'static' regime during thermal stability analysis and proving that observed in TP-SIMS data drops of signals are not correlated with ion-induced damage of the samples.

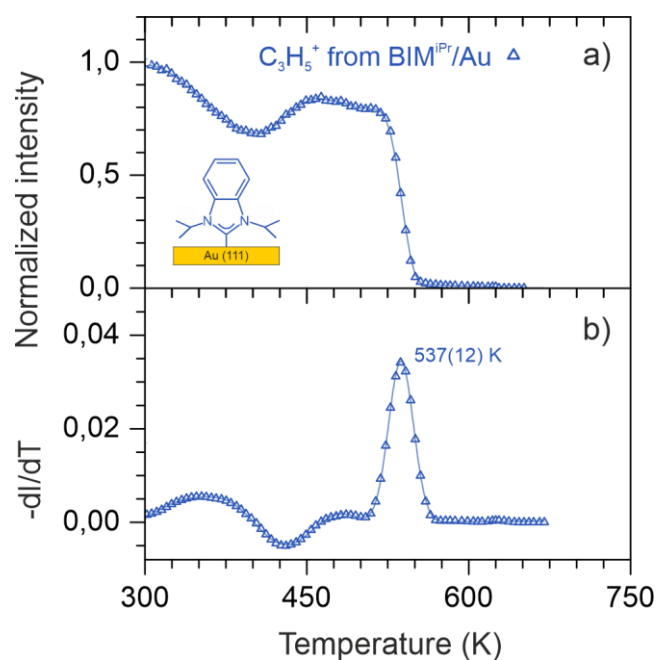


Figure S21. Thermal stability analysis by TP-SIMS. (a) Normalized $C_3H_5^+$ signal as a function of temperature for BIM^{iPr}/Au. (b) Derivatives (dI/dT) of the data shown in (a) with the indicated $T_D = 537(12)$ K determined by fitting the respective peaks with Gauss function (solid line). The accuracy of T_D is given by standard deviation.

6. Surface energy analysis

6.1. Measurement details

For the calculation of the surface energies of the NHC SAMs, the advancing contact angle (ACA) measurements for ultrapure water (conductivity $\sim 0.07 \mu S$) and diiodomethane (Sigma-Aldrich) were performed using a Rame-Hart goniometer (model 200), with the tip of the needle in contact with the drops. The experiments were carried out under ambient conditions (temperature $\sim 21^\circ C$, humidity $\sim 25\%$). The collected data (~ 400 CAs for each SAM) were statistically processed, giving the mean values and standard deviations that were subsequently used for the surface energy calculations relying on the Fowke's method.

6.2. Results

Table S2. Summary of the advancing contact angle measurements.

System	Advancing contact angles ($^\circ$)		Surface energy (mJ/m^2)		
	H ₂ O	CH ₂ I ₂	Dispersive	Polar	Sum
IM ^{Me}	54(± 3)	20(± 3)	38.4(± 1.6)	16.3(± 5.2)	54.7(± 6.8)
BIM ^{Me}	73(± 2)	20(± 2)	43.2(± 1.2)	5.2(± 3.7)	48.4(± 4.9)
NIM ^{Me}	74(± 2)	22(± 2)	42.8(± 1.3)	4.9(± 3.7)	47.7(± 5.0)
BIM ^{iPr}	74(± 2)	22(± 3)	42.8(± 1.6)	4.9(± 3.7)	47.7(± 5.3)

7. References

- (1) Krzykawska, A., Wróbel, M., Kozieł, K. & Cyganik, P. N-Heterocyclic Carbenes for the Self-Assembly of Thin and Highly Insulating Monolayers with High Quality and Stability. *ACS Nano* **14**, 6043–6057 (2020).
- (2) Krakert, S., & Terfort, A. Preparation of Azobenzenealkanethiols for Self-Assembled Monolayers with Photoswitchable Properties. *Australian Journal of Chemistry* **63**, 303-314 (2010).
- (3) Gardner, S., Kawamoto, T. & Curran, D. P. Synthesis of 1,3-Dialkylimidazol-2-Ylidene Boranes from 1,3-Dialkylimidazolium Iodides and Sodium Borohydride. *Journal of Organic Chemistry* **80**, 9794–9797 (2015).
- (4) Chen, W. C. *et al.* Mechanistic Study of a Switch in the Regioselectivity of Hydroheteroarylation of Styrene Catalyzed by Bimetallic Ni–Al through C–H Activation. *Chemistry – A European Journal* **20**, 8099–8105 (2014)
- (5) Grobler, I., Smith, V. J., Bhatt, P. M., Herbert, S. A. & Barbour, L. J. Tunable Anisotropic Thermal Expansion of a Porous Zinc(II) Metal-Organic Framework. *Journal of the American Chemical Society* **135**, 6411–6414 (2013)
- (6) Xu, Q. *et al.* Development of Imidazoline-2-Thiones Based Two-Photon Fluorescence Probes for Imaging Hypochlorite Generation in a Co-Culture System. *Angewandte Chemie International Edition* **54**, 4890–4894 (2015)
- (7) Bridges, N. J., Hines, C. C., Smiglak, M., & Rogers, R. D. An Intermediate for the Clean Synthesis of Ionic Liquids: Isolation and Crystal Structure of 1,3-Dimethylimidazolium Hydrogen Carbonate Monohydrate. *Chem. Eur. J.* **13**, 5207–5212 (2007)
- (8) Lamont, C. L. A. & Wilkes, J. Attenuation length of electrons in self-assembled monolayers of n-alkanethiols on gold. *Langmuir* **15**, 2037–2042 (1999).
- (9) Lovat, G. *et al.* Determination of the structure and geometry of N-heterocyclic carbenes on Au(111) using high-resolution spectroscopy. *Chemical Science* **10**, 930–935 (2019).
- (10) Nefedov, A., Wöll, C. Advanced Applications of NEXAFS Spectroscopy for Functionalized Surfaces, in *Surface Science Techniques*; Bracco, G.; Holst, B., Eds.; Springer Series in Surface Science 2013, 51, 277-306; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo.
- (11) Moulder, J. F., Stickle, W. E., Sobol, P. E., Bomben, K. D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Chastian, J., Ed.; Perkin-Elmer Corp.: Eden Prairie, MN, 1992.
- (12) Stöhr, J. *NEXAFS Spectroscopy*; Springer Series in Surface Sciences, Springer-Verlag: Berlin, 1992.

- (13) Batson, P. E. Carbon-1s Near-Edge-Absorption Fine-Structure in Graphite. *Phys. Rev. B* **48**, 2608-2610 (1993).
- (14) Meyer, F., Blum, M., Benkert, A., Hauschild, D., Jeyachandran, Y. L., Wilks, R. G., Yang, W., Bär, M., Reinert, F., Heske, C., Zharnikov, M., Weinhardt, L. Site-specific electronic structure of imidazole and imidazolium in aqueous solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 8302 (2018).
- (15) Walsh, J. F., Dhariwal, H. S., Gutierrez-Sosa, A., Finetti, P., Muryn, C. A., Brookes, N. B., Oldman, R. J., Thornton, G. Probing Molecular Orientation in Corrosion Inhibition via a NEXAFS Study of Benzotriazole and Related Molecules on Cu(100). *Surf. Sci.* **415**, 423–432 (1998).
- (16) Ossowski, J. *et al.* Thiolate versus Selenolate: Structure, Stability, and Charge Transfer Properties. *ACS Nano* **9**, 4508–4526 (2015).
- (17) Ågren, H., Vahtras, O., Carravetta, V. Near-Edge Core Photoabsorption in Polyacenes: Model Molecules for Graphite. *Chem. Phys.* **196**, 47–58 (1995).
- (18) Crasto de Lima, F., Fazzio, A., McLean, A. B., Miwa, R. H. Simulations of X-ray absorption spectroscopy and energetic conformation of N-heterocyclic carbenes on Au(111). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 21504 (2020).
- (19) Dery, S.; Kim, S.; Tomaschun, G.; Haddad, D.; Cossaro, A.; Verdini, A.; Floreano, L.; Klener, T.; Toste, F. D.; Gross, E. Flexible NO₂-Functionalized N-Heterocyclic Carbene Monolayers on Au (111) Surface. *Chem. Eur. J.* **25**, 15067 – 15072 (2019).

Oświadczenia współautorów

Kraków, dnia 8 maja 2023r

OŚWIADCZENIE

Ja, niżej podpisany, prof. dr hab. Piotr Cyganik, oświadczam, że mój własny wkład w powstanie następujących prac:

1. M. Wróbel, J. Ossowski, M. Krawiec, K. Koziel, P. Dąbczyński, P. Cyganik
Oscillation in the stability of consecutive chemical bonds at the molecule-metal interface – the case of ionic bonding (communication)
Physical Chemistry Chemical Physics 21 (2019), 13411

Wkład współautorów:

MW: 50%, JO: 5%, MK: 20%, KK: 5%, PD: 5%, PC: 15%

2. M. Wróbel, T. Żaba, E. Sauter, M. Krawiec, J. Sobczuk, A. Terfort, M. Zharnikov, P. Cyganik
Thermally Stable and Highly Conductive SAMs on Ag Substrate – The Impact of the Anchoring Group
Advanced Electronic Materials 7 (2021), 2000947

Wkład współautorów:

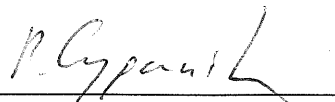
MW: 40%, TŻ: 15%, ES: 5%, MK: 10%, JS: 5%, AT: 5%, MZ: 10%, PC: 10%

3. M. Wróbel, D. M. Cegiełka, A. Asyuda, K. Koziel, M. Zharnikov, P. Cyganik
N-Heterocyclic Carbenes - the Design Concept for Densely Packed and Thermally Ultra-Stable Aromatic Self-Assembled Monolayers
Preprint na platformie ChemRxiv: 10.26434/chemrxiv-2023-xctsg (2023)

Wkład współautorów:

MW: 40%, DC: 20%, AA: 5%, KK: 15%, MZ: 10%, PC: 10%

to współudział w przygotowaniu badań będących przedmiotem prac, analizie wyników i redagowaniu tekstu publikacji.


Podpis współautora

Lublin, dnia 29 marca 2023r

OŚWIADCZENIE

Ja, niżej podpisany, prof. dr hab. Mariusz Krawiec, oświadczam, że mój własny wkład w powstanie następujących prac:

1. M. Wróbel, J. Ossowski, M. Krawiec, K. Kozieł, P. Dąbczyński, P. Cyganik
Oscillation in the stability of consecutive chemical bonds at the molecule-metal interface – the case of ionic bonding (communication)
Physical Chemistry Chemical Physics 21 (2019), 13411

Wkład współautorów:

MW: 55%, JO: 5%, MK: 15%, KK: 5%, PD: 5%, PC: 15%

2. M. Wróbel, T. Żaba, E. Sauter, M. Krawiec, J. Sobczuk, A. Terfort, M. Zharnikov, P. Cyganik
Thermally Stable and Highly Conductive SAMs on Ag Substrate – The Impact of the Anchoring Group
Advanced Electronic Materials 7 (2021), 2000947

Wkład współautorów:

MW: 40%, TŻ: 15%, ES: 5%, MK: 10%, JS: 5%, AT: 5%, MZ: 10%, PC: 10%

to wykonanie obliczeń metodą DFT oraz interpretacja uzyskanych wyników.



Podpis współautora

Heidelberg, 8th May 2023

CO-AUTHOR STATEMENT

I, prof. dr. Michael Zharnikov, hereby declare, that my contribution to the following works:

1. M. Wróbel, T. Żaba, E. Sauter, M. Krawiec, J. Sobczuk, A. Terfort, M. Zharnikov, P. Cyganik
Thermally Stable and Highly Conductive SAMs on Ag Substrate – The Impact of the Anchoring Group
Advanced Electronic Materials 7 (2021), 2000947

Author contributions:

MW: 40%, TŻ: 15%, ES: 5%, MK: 10%, JS: 5%, AT: 5%, MZ: 10%, PC: 10%

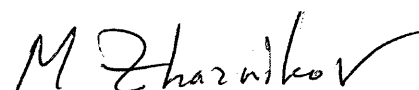
2. M. Wróbel, D. M. Cegiełka, A. Asyuda, K. Koziół, M. Zharnikov, P. Cyganik
N-Heterocyclic Carbenes - the Design Concept for Densely Packed and Thermally Ultra-Stable Aromatic Self-Assembled Monolayers
Preprint on ChemRxiv: 10.26434/chemrxiv-2023-xctsg (2023)

Author contributions:

MW: 40%, DC: 20%, AA: 5%, KK: 15%, MZ: 10%, PC: 10%

was performing NEXAFS and HRXPS measurements, interpretation of the collected data and drafting the manuscripts.

Additionally, concerning limited contact with my former coworkers, namely Eric Sauter and Andika Asyuda, I hereby declare that their contributions to the aforementioned publications were help in NEXAFS and HRXPS measurements, together with partial interpretation of the data.



Signature of the co-author

Frankfurt am Maine, 30th March 2023

CO-AUTHOR STATEMENT

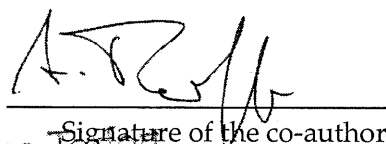
I, prof. dr. Andreas Terfort, hereby declare, that my contribution to the following work:

1. M. Wróbel, T. Žaba, E. Sauter, M. Krawiec, J. Sobczuk, A. Terfort, M. Zharnikov, P. Cyganik
Thermally Stable and Highly Conductive SAMs on Ag Substrate – The Impact of the Anchoring Group
Advanced Electronic Materials 7 (2021), 2000947

Author contributions:

MW: 40%, TŽ: 15%, ES: 5%, MK: 10%, JS: 5%, AT: 5%, MZ: 10%, PC: 10%

was synthesis of the molecules used to prepare samples of SAMs.



Signature of the co-author

Prof. Dr. Andreas Terfort
Institut für Anorganische
und Analytische Chemie
J.W.Goethe-Universität
Max-von-Laue-Straße 7
60438 Frankfurt am Main

Kraków, dnia 8 maja 2023r

OŚWIADCZENIE

Ja, niżej podpisany, dr Krzysztof Kozieł, oświadczam, że mój własny wkład w powstanie następujących prac:

1. M. Wróbel, J. Ossowski, M. Krawiec, K. Kozieł, P. Dąbczyński, P. Cyganik
Oscillation in the stability of consecutive chemical bonds at the molecule-metal interface – the case of ionic bonding (communication)
Physical Chemistry Chemical Physics 21 (2019), 13411

Wkład współautorów:

MW: 50%, JO: 5%, MK: 20%, KK: 5%, PD: 5%, PC: 15%

2. M. Wróbel, D. M. Cegiełka, A. Asyuda, K. Kozieł, M. Zharnikov, P. Cyganik
N-Heterocyclic Carbenes - the Design Concept for Densely Packed and Thermally Ultra-Stable Aromatic Self-Assembled Monolayers
Preprint na platformie ChemRxiv: 10.26434/chemrxiv-2023-xctsg (2023)

Wkład współautorów:

MW: 40%, DC: 20%, AA: 5%, KK: 15%, MZ: 10%, PC: 10%

to synteza związków organicznych wykorzystanych do tworzenia warstw SAM.



Podpis współautora

Kraków, dnia 30 marca 2023r

OŚWIADCZENIE

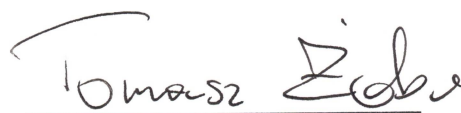
Ja, niżej podpisany, dr Tomasz Żaba, oświadczam, że mój własny wkład w powstanie następujących prac:

1. M. Wróbel, T. Żaba, E. Sauter, M. Krawiec, J. Sobczuk, A. Terfort, M. Zharnikov, P. Cyganik
Thermally Stable and Highly Conductive SAMs on Ag Substrate – The Impact of the Anchoring Group
Advanced Electronic Materials 7 (2021), 2000947

Wkład współautorów:

MW: 40%, TŻ: 15%, ES: 5%, MK: 10%, JS: 5%, AT: 5%, MZ: 10%, PC: 10%

to budowa układu eksperymentalnego do pomiarów przewodnictwa elektrycznego oraz wykonanie z jego wykorzystaniem wstępnych pomiarów dla warstw SAM.


Podpis współautora

Kraków, dnia 30 marca 2023r

OŚWIADCZENIE

Ja, niżej podpisany, dr Paweł Dąbczyński, oświadczam, że mój własny wkład w powstanie następującej pracy:

1. M. Wróbel, J. Ossowski, M. Krawiec, K. Kozieł, P. Dąbczyński, P. Cyganik
Oscillation in the stability of consecutive chemical bonds at the molecule-metal interface – the case of ionic bonding (communication)
Physical Chemistry Chemical Physics 21 (2019), 13411

Wkład współautorów:

MW: 55%, JO: 5%, MK: 15%, KK: 5%, PD: 5%, PC: 15%

to pomoc w przeprowadzeniu pomiarów techniką SIMS.


Podpis współautora

Kraków, dnia 30 marca 2023r

OŚWIADCZENIE

Ja, niżej podpisany, dr Jakub Ossowski, oświadczam, że mój własny wkład w powstanie następującej pracy:

1. M. Wróbel, J. Ossowski, M. Krawiec, K. Kozieł, P. Dąbczyński, P. Cyganik
Oscillation in the stability of consecutive chemical bonds at the molecule-metal interface – the case of ionic bonding (communication)
Physical Chemistry Chemical Physics 21 (2019), 13411

Wkład współautorów:

MW: 50%, JO: 5%, MK: 20%, KK: 5%, PD: 5%, PC: 15%

to pomoc w przygotowaniu próbek, wykonaniu pomiarów techniką SIMS oraz interpretacji wyników.


Podpis współautora

Kraków, dnia 30 marca 2023r

OŚWIADCZENIE

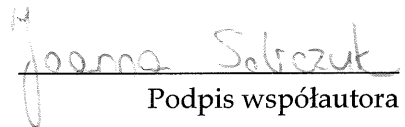
Ja, niżej podpisana, dr Jonanna Sobczuk, oświadczam, że mój własny wkład w powstanie następujących prac:

1. M. Wróbel, T. Żaba, E. Sauter, M. Krawiec, J. Sobczuk, A. Terfort, M. Zharnikov, P. Cyganik
Thermally Stable and Highly Conductive SAMs on Ag Substrate – The Impact of the Anchoring Group
Advanced Electronic Materials 7 (2021), 2000947

Wkład współautorów:

MW: 40%, TŻ: 15%, ES: 5%, MK: 10%, JS: 5%, AT: 5%, MZ: 10%, PC: 10%

to stworzenie oprogramowania do obsługi układu eksperymentalnego do pomiarów przewodnictwa elektrycznego oraz wykonanie z jego wykorzystaniem wstępnych pomiarów dla warstw SAM


Podpis współautora

Kraków, dnia 8 maja 2023r

OŚWIADCZENIE

Ja, niżej podpisana, mgr Daria M. Cegiełka, oświadczam, że mój własny wkład w powstanie następującej pracy:

1. M. Wróbel, D. M. Cegiełka, A. Asyuda, K. Kozieł, M. Zharnikov, P. Cyganik
N-Heterocyclic Carbenes - the Design Concept for Densely Packed and Thermally Ultra-Stable Aromatic Self-Assembled Monolayers
Preprint na platformie ChemRxiv: 10.26434/chemrxiv-2023-xctsg (2023)

Wkład współautorów:

MW: 40%, DC: 20%, AA: 5%, KK: 15%, MZ: 10%, PC: 10%

to pomoc w przygotowaniu próbek oraz analiza danych spektroskopowych uzyskanych techniką XPS.



Podpis współautora