

University of Groningen

Tailoring molecular nano-architectures on metallic surfaces

Solianykh, Leonid

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2019

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Solianykh, L. (2019). *Tailoring molecular nano-architectures on metallic surfaces*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. University of Groningen.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

Om de prestatie van halfgeleider elektronische apparaten te verbeteren, is miniaturisatie met een hoger niveau van structurele complexiteit nodig. Verwacht wordt dat deze schaalverkleining binnenkort geconfronteerd wordt met fundamentele natuurkundige limieten, bijvoorbeeld onvoldoende elektrische isolatie die de prestatie van de gefabriceerde apparaten nadelig beïnvloedt. Daarom is het belangrijk om nieuwe benaderingen te verkennen voor het fabriceren van (nano)elektronische apparaten. Een veelbelovende alternatieve benadering is gebaseerd op moleculaire zelf-assemblage die wordt gedefinieerd als de spontane assemblage van goed gedefinieerde moleculaire bouwstenen tot geordende structuren, gestabiliseerd door niet-covalente bindingen. Alomtegenwoordig in biologische systemen kan moleculaire zelf-assemblage worden gebruikt voor het bouwen van nanoschaal functionele systemen die worden beoogd om hun toepassingen te vinden in toekomstige (nano)elektronische apparaten. Op een oppervlak wordt moleculaire zelf-assemblage bestuurd door de subtiele wisselwerking tussen niet-covalente, intermoleculaire en molecuul-substraat interacties. Door moleculaire bouwstenen zorgvuldig te ontwerpen, kan de wisselwerking tussen de interacties worden afgestemd, wat leidt tot de vorming van complexe organische nanostructuren met veelzijdige functionele eigenschappen. Het doel van het werk in dit proefschrift was om te begrijpen hoe we zelf-geassembleerde nanostructuren met gewenste functionele eigenschappen op een controleerbare manier kunnen creëren. Een dergelijk begrip is onder meer fundamenteel voor toepassingen in *organische* en *moleculaire* elektronica. In dit opzicht kregen we inzicht in de zelf-assemblage van organische functionele moleculen op goed gedefinieerde metaaloppervlakken door middel van scanning tunnelling microscopie (STM) and spectroscopie (STS), lage-energie elektron diffractie (LEED) en Röntgen fotoelektronen spectroscopie (XPS) net zoals normale incidentie staande Röntgengolven (NIXSW) en Röntgenabsorptie buurt randstructuur (NEXAFS).

In *Hoofdstuk 3* hebben we de assemblage van pyridyl-gefunctionaliseerde triarylaminemolecuul **1** op Au(111) onderzocht door middel van STM, LEED, XPS en NEXAFS. De STM en LEED gegevens toonden aan dat de moleculen zich kunnen organiseren in drie fasen met lange-afstandsordering die gestabiliseerd zijn door verscheidene niet-covalente interacties. Één van de fasen wordt bij elkaar gehouden door waterstofbruggen, terwijl de andere twee fasen worden gestabiliseerd door metaal-ligand interacties tussen de moleculen en Au-atomen, die afkomstig zijn van

het onderliggende substraat. De twee metaal-gecoördineerde fasen vertonen Au-coördinatie met twee- en drievoudige symmetrie. Welke van de waargenomen structuren op het oppervlak aanwezig is, kan *via* de substraattemperatuur worden geregeld. Deponeren van submonolaag bedekking van molecuul **1** op het substraat op kamertemperatuur resulteerde bijvoorbeeld in het naast elkaar bestaan van alle drie de fasen. Daarentegen bevorderde de verhitting bij 180 °C de vorming van de fase gestabiliseerd door tweevoudige metaal-coördinatie, die werd geïdentificeerd als de fase met de hoogste thermische stabiliteit. We suggereren dat de drievoudig gecoördineerde fase kinetisch wordt opgesloten, terwijl de tweevoudig gecoördineerde fase een thermodynamisch evenwicht vertegenwoordigt. Dit kan worden gerationaliseerd door het feit dat verhoogde monster temperaturen vereist zijn voor het genereren van voldoende Au-adatomen zodat alleen de dubbele gecoördineerde fase vormt. Bovendien toonden de XPS- en NEXAFS gegevens aan dat de chemische omgeving evenals de conformatie van de moleculen verschillend is voor de waterstofbruggen gebonden fase in vergelijking met de tweevoudige metaal-gecoördineerde fase. Volgens onze XPS-analyse nemen de bindingsenergieën van de C 1s en N 1s kernniveaus van de moleculen toe als de moleculen tweevoudige Au-coördinatie ondergaan. Voor het N 1s kernniveau van pyridyl stikstofatomen die direct betrokken zijn bij de metaal-coördinatie, neemt de bindingsenergie het meest toe, ongeveer +0.7 eV, terwijl voor de C 1s en N 1s kernniveaus van de andere atomen, de bindingsenergieminder toeneemt, ongeveer +0.3 eV. Onze NEXAFS-analyse toonde aan dat het centraal onderdeel van molecuul **1** vlakker wordt, terwijl de pyridyl functionele groepen meer naar het oppervlak buigen bij de tweevoudig metaal-gecoördineerde fase in vergelijking met de waterstofbruggen gebonden fase.

Voor toekomstig werk zou het interessant zijn om de zelf-assemblage van molecuul **1** op Au(111) te bestuderen met behulp van NIXSW metingen. Op deze manier kunnen we de adsorptie-afstanden van de omvattende moleculaire delen tot het onderliggende oppervlak verkrijgen. De voorgenoemde afstanden zullen dieper inzicht geven in de conformatie van de moleculen alsmede in de sterkte van de gerelateerde molecuul-substraat interacties. Bovendien zal een STS studie van de waargenomen moleculaire fasen op Au(111) licht werpen op de elektronische eigenschappen van het oppervlak dat is bedekt met organische moleculen. Ten slotte zal het interessant zijn om de waargenomen poreuze fasen te vullen met gastmoleculen en de elektronische eigenschappen van het resulterende oppervlak te bestuderen.

In *Hoofdstuk 4* wordt een gecombineerde STM en STS studie van de zelf-assemblage van pyridyl-gefunctionaliseerd triarylamine molecuul **2** op Au(111) beschreven. De STM metingen toonden aan dat twee poreuze moleculaire structuren naast elkaar bestaan op het oppervlak na submonolaag deponering bij kamertemperatuur. De korte-afstand-geordende structuur wordt bij elkaar gehouden

door een combinatie van waterstofbruggen en Au-coördinatie met tweevoudige symmetrie, terwijl de lange-afstand-geordende tweedimensionale fase uitsluitend wordt gestabiliseerd door Au-coördinatie met drievoudige symmetrie. Na verhitting bij 120 °C blijft de lange-afstand-geordende fase met drievoudige Au-coördinatie op het oppervlak, terwijl de korte-afstand-geordende fase verdwijnt en er een nieuwe lange-afstand-geordende fase, uitsluitend gestabiliseerd door metaal-ligand interacties, met tweevoudige symmetrie ontstaat. We concludeerden dat de stabilisatie-energieën voor de twee lange-afstand-geordende Au-gecoördineerde fasen vergelijkbaar zijn. Bovendien werd de waargenomen zelf-assemblage vergeleken met die van molecuul **1**. We merkten dat de vorming van vergelijkbare structuren met tweevoudige coördinatie mogelijk werd bij verschillende substraat temperaturen, voor molecuul **1** bij kamertemperatuur en voor molecuul **2** bij 120 °C. Dit verschil is gerelateerd aan de structurele verschillen van de twee moleculen, wat resulteert in verschillende molecuul-substraat interacties. Tijdens het bestuderen van de elektronische eigenschappen van het Au(111) oppervlak bedekt met de tweevoudige Au-gecoördineerde fase door STS hebben we bevonden dat de bovengenoemde poreuze structuur de oppervlakte-elektronen binnen zijn poriën kan opsluiten.

Daaropvolgende studies worden voorgesteld om de waargenomen opsluiting in detail te karakteriseren en een soortgelijke STS studie voor de moleculaire structuur met drievoudige coördinatie uit te voeren. Op deze manier kunnen de elektronische oppervlakte-eigenschappen van de Au-gecoördineerde poreuze structuren met verschillende poriegroottes worden vergeleken, hetgeen van praktisch belang is voor het bouwen van organisch gebaseerde elektronische apparaten.

In *Hoofdstuk 5* hebben we laten zien hoe de elektronische eigenschappen van Au(111) op een controleerbare manier kunnen worden afgestemd door moleculaire patroonvorming. Door cyano-gefunctionaliseerde organische lineaire molecuul en Co-atomen te gebruiken, creëerden we een metaal-gecoördineerd poreus netwerk op het Au(111) oppervlak en onderzochten we de elektronische eigenschappen van het oppervlak met STM, STS en ARPES. De STM en STS gegevens wijzen aan dat het eerder genoemde poreuze netwerk met lange-afstandsordering de oppervlakte-elektronen binnen zijn poriën gedeeltelijk kan opsluiten. Een dergelijke onvolmaakte opsluiting maakt koppeling mogelijk tussen naburige opgesloten staten, wat leidt tot de vorming van een nieuwe elektronische bandstructuur die werd bevestigd door ARPES metingen. Onze studie toont aan dat moleculaire patroonvorming een veelbelovend hulpmiddel is voor beheersbare afstelling van de elektronische oppervlakte-eigenschappen van metalen op macroscopische schaal.

Voor toekomstige experimenten, kan men denken aan het vullen van de poriën van het metaal-organische netwerk met gastmoleculen of metaalatomen om te zien

hoe de elektron opsluiving wordt beïnvloed door gastsoorten en of er een correlatie tussen het adsorptiegedrag van gastsoorten en elektronenverdeling in de poriën is.

In *Hoofdstuk 6* hebben we onze gecombineerde XPS en NIXSW studie over de conformatie en molecuul-substraat interacties van de pyridyl-gefunctionaliseerde porfyrimoleculen met vrije base in een dichtgepakte structuur op Ag(111) geïllustreerd. We bepaalden de bindingsenergieën van de C 1s en N 1s kernniveaus evenals de adsorptie-hoogten voor de chemisch verschillende atoomsoorten van de moleculen. We concludeerden dat de interactie tussen het molecuul en het substraat een chemisorptie karakter heeft. De porfyrimoleculen hebben voornamelijk interactie met het Ag oppervlak via hun stikstofatomen van de pyridyl eindgroepen, terwijl de porfyrimacrocyclen minder interactie vertonen en de pentyl ketens verder van het oppervlak blijven. De genoemde molecuul-substraat interactie resulteert in een moleculaire conformatie met een groot verschil tussen maximale en minimale adsorptie-hoogten van 0.86 Å, voor de dichtstbijzijnde pyridyl stikstofatomen en de verste koolstofatomen van de pentyl keten met betrekking tot het onderliggende Ag(111) oppervlak.

Voor toekomstig werk zal het interessant zijn om de macrocyclus van eerder genoemde porfyrimoleculen te metalliseren met magnetische metaal-atomen zoals Co of Fe en hun chemische omgeving en conformatie op Ag(111) te bestuderen met XPS en NIXSW. Een dergelijk onderzoek zal inzicht geven in hoe magnetische metaal-atomen moleculaire-substraat interacties en conformatie van de moleculen beïnvloeden, wat tot toepassingen van gemetalliseerde porfyrimoleculen als één-molecuul magneten kan leiden.