

SAMOUREJANJE MOLEKUL NA POVRŠINI

MANICA PERKO

Fakulteta za matematiko in fiziko
Univerza v Ljubljani

Samourejanje molekul je obetavna strategija za izdelavo nanoelektronskih elementov, nanosenzorjev in drugih naprav. V članku so predstavljene osnove samourejanja molekul na površinah v ultravisokem vakuumu. Pri procesu samourejanja pri sobni temperaturi so molekule gibljive, zato mora biti adsorpcijska energija molekul večja od njihove kinetične energije, da je adsorpcija mogoča. Pri samourejanju pa igrajo pomembno vlogo še medmolekularne interakcije ter interakcije molekul s substratom. Najpogostejše tehnike za karakterizacijo samourejenih plasti so vrstična tunnelska mikroskopija, mikroskopija na atomsko silo in fotoelektronska spektroskopija rentgenskih žarkov.

MOLECULAR SELF ASSEMBLY ON THE SURFACE

Molecular self assembly offers a promising way of making nanoelectronic components, nanosensors and other devices. In the process of self assembly at room temperature, the molecules are too mobile, therefore the adsorption energy has to be greater than their kinetic energy, so that adsorption is even possible. Self assembly is governed not only by the interaction of molecules with the substrate but also by intermolecular interactions that can be substrate mediated. The most common techniques for the characterization of self assembled layers are scanning tunneling microscopy, atomic force microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy.

1. Uvod

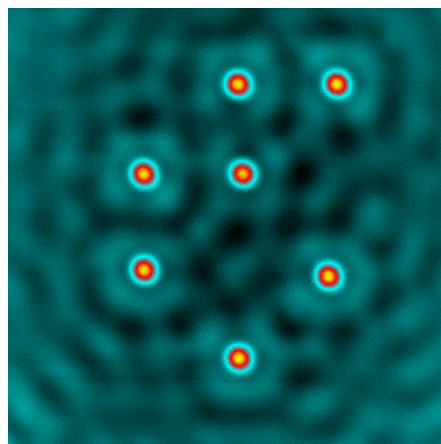
Z izumom vrstičnega tunnelskega mikroskopa, ki je omogočil opazovanje površin z atomsko ločljivostjo ter manipulacijo posameznih atomov in molekul, se je začel razvoj nanotehnologije. Danes lahko s posameznimi atomi ali molekulami sestavljamo nanostrukture z različnimi lastnostmi, vendar pa je manipulacija zelo zamuden proces (slika 1). Za proizvodnjo večjih struktur je samourejanje molekul veliko bolj obetavna strategija [1], saj lahko z ustrezno izbiro molekul in substrata dobimo tudi nekaj μm velika območja, ki so urejena z atomsko natančnostjo [2]. Razvija se tako imenovani »bottom up approach«, ki nam omogoča, da z izbiro ustreznih gradnikov lahko dobimo plasti ali strukture z željenimi elektronskimi lastnostmi, kar bi lahko uporabili na primer v računalništvu, ter v kvantnih in drugih tehnologijah [17, 18, 15]. Z razumevanjem in kontrolo urejanja molekul na površini lahko pripravimo tudi nanosenzorje ali katalizatorje.

Vendar je zaradi primerljivih energijskih skal interakcij molekul s substratom ter med sabo z današnjimi teoretičnimi pristopi urejanje molekul na površini težko napovedati. Poleg tega so ureditve močno odvisne tudi od substrata. Poleg močnejših, kovalentnih vezi, so pri samourejanju molekul namreč pomembne še šibkejše interakcije, kot so van der Waalsove sile, vodikove vezi, $\pi - \pi$ zlaganje, elektrostatične in dipolno-dipolne interakcije, saj igrajo pomembno vlogo pri določanju različnih lastnosti materialov [3].

Raziskovalci so že začeli izdelovati zapletene samourejene strukture, v katerih posamezne molekule med seboj interagirajo preko nekovalentnih sil [3].

2. Osnove molekularnega samourejanja na površinah

Površinsko vezan proces samourejanja molekul izhaja iz procesa adsorpcije. To je proces, pri katerem se snov veže na površino druge snovi. Poznamo fizisorpcijo in kemisorpcijo. Pri fizisorpciji gre za interakcije preko šibkih medmolekularnih sil (van der Waalsove vezi). Pri kemisorpciji pa se na površini vzpostavi kemijska vez, ki je precej močnejša kot tista pri fizisorpciji. Tipična vezavna energija pri fizisorpciji je od 10 do 100 meV, pri kemisorpciji pa od 1 do 10 eV [4].



Slika 1. IJS logo na sliki je sestavljen iz posameznih atomov bakra na površini bakra. Narejen je bil z manipulacijo posameznih atomov s pomočjo vrstičnega tunelskega mikroskopa na Institutu Jožef Stefan.

Molekularno samourejanje je običajno definirano kot spontano povezovanje molekul v ravnotežnih pogojih v stabilno, dobro strukturno definirano stanje, ki je povezano z nekovalentnimi vezmi (tabela 1) [5].

tip interakcije	energija (eV)	doseg (nm)
van der Waals	manjše od 0.1	< 1
dipolno-dipolne	od 0.1 do 0.5	0.15 - 0.3
vodikove vezi	od 0.1 do 0.7	0.15 - 0.35
elektrostatske	od 0.1 do 2.5	več nm
prek substrata	0.1	do nekaj nm

Tabela 1. Nekovalentne interakcije, ki sodelujejo pri samourejanju molekul s tipičnimi energijami interakcije in dosegom. Za primerjavo: energija kovalentnih vezi je od 2 do 5 eV [5]

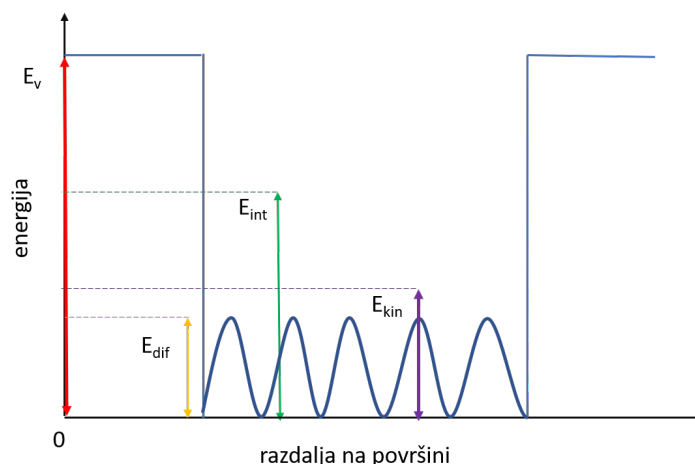
Molekule lahko na površino naneseemo pri različnih pogojih, vedno pa gre za neravnotežen proces, ki ga uravnava predvsem razmerje med kinetičnimi in termodinamičnimi dejavniki. V primeru adsorpcije na trdno snov iz tekočine prihaja poleg proste izmenjave med adsorbiranimi molekulami in molekulami v tekoči fazi še do interakcij s topilom, kar dodatno zaplete opis procesa. V odsotnosti topila se kompleksnost procesa adsorpcije bistveno zmanjša. Proces najlažje opišemo, ko se molekule zberejo na površini v vakuumu, zato se v nadaljevanju osredotočimo na strukture v ultravisokem vakuumu [3].

3. Energijske skale

Pri sobni temperaturi so organske molekule preveč gibljive in adsorpcija je mogoča le, če je njihova adsorpcijska energija (E_{ads}) večja od njihove kinetične energije (E_{kin}). Za razvoj urejenih mrež morajo biti prisotne še medmolekularne interakcije. Te morajo biti dovolj močne, da ujamejo molekulo v dvodimenzionalen vzorec, vendar dovolj reverzibilne, da dovolijo popravilo defektov. Če so intermolekularne interakcije premočne, potem molekule ostanejo »prilepljene« ena na drugo in tako preprečijo nastanek urejene ravnotežne strukture. Ta pogoj zahteva, da je energija intermolekularnih interakcij (E_{int}) le malo višja od kinetične energije (E_{kin}). Poleg teh dveh energij pa so pomembne tudi površinske difuzijske ovire (E_{dif}) molekul na določeni površini. Optimalno razmerje med različnimi energijami, ki so pomembne za nastanek samourejenih struktur, je torej (slika 2)

$$E_v > E_{int} \geq E_{kin} > E_{dif}$$

Ali bo adsorpcija molekul vodila v nastanek kinetično ujetih metastabilnih struktur ali pa v termodinamične stabilne ravnotežne strukture, je določeno s hitrostjo adsorpcije in hitrostjo njihovega premikanja po površini. Če je hitrost adsorpcije večja od hitrosti površinske difuzije, potem molekule ne morejo doseči ravnotežne strukture in so ujete v difuzijsko omejenem stanju. Po drugi strani pa, če je hitrost adsorpcije manjša od ali primerljiva s površinsko difuzijo, potem tak proces vodi do termodinamično ugodne ravnotežne strukture [3].



Slika 2. Vezavna energija (E_v) ustvari potencialno jamo, ki omejuje molekule na površini. Kinetična energija (E_{kin}) molekul in energija intermolekularnih interakcij ne smeta presegati vezavne energije (E_v), vendar pa morata premagati energijo difuzijskih ovir (E_{dif}) površine. Povzeto po [5].

4. Načini priprave samourejenih struktur na površini

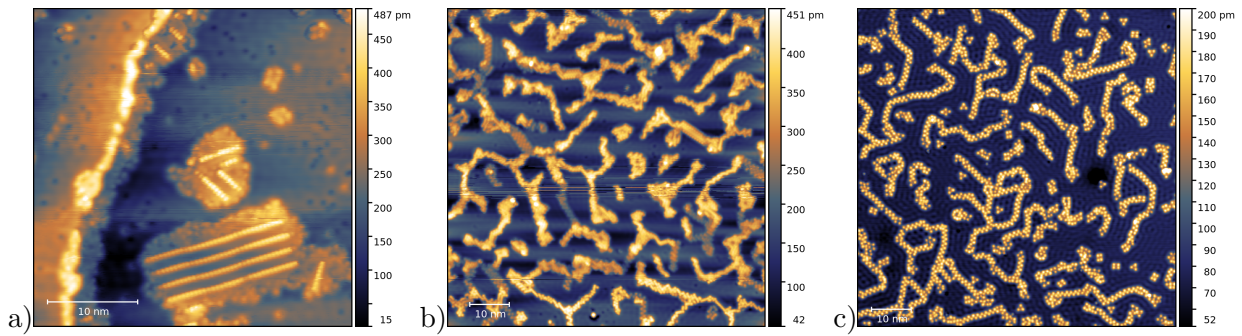
Samourejene strukture na površini lahko pripravimo v raztopini ali pa v ultravisokem vakuumu (UVV). Samourejena struktura med tekočinami in trdnimi snovmi je odvisna tudi od topila, ki deluje kot rezervoar molekul. Izbira topila vpliva na mobilnost molekul. Ko kapljico raztopine nanesemo na substrat, lahko raztopljene vrste difundirajo proti substratu, adsorbirajo, difundirajo bočno in desorbirajo. Ta spontana dinamika velja za eno glavnih prednosti molekularnega samourejanja pri povezavi tekočina-trdna snov, saj zagotavlja optimalne pogoje za doseganje ravnotežja in s tem vodi v tvorbo termodinamičnih stabilnih struktur, vendar je težje doseči stabilne vmesne strukture [3].

V ultravisokem vakuumu molekule na substrat nanesemo z naparevanjem. Ključne prednosti dela v UVV so, da lahko dosežemo boljši nadzor nad postopkom rasti, čistoča med samo rastjo in tudi, da se vzorce lahko pripravlja v analitskem inštrumentu. S spreminjanjem hitrosti naparevanja in temperaturo substrata (slika 3) lahko obravnavamo tako difuzijsko omejene kot tudi termodinamično ravnotežne strukture. Poleg tega pa lahko nastale strukture tudi dokaj učinkovito simuliramo z računalnikom, saj je proces zaradi odsotnosti interakcij s topilom bistveno bolj enostaven.

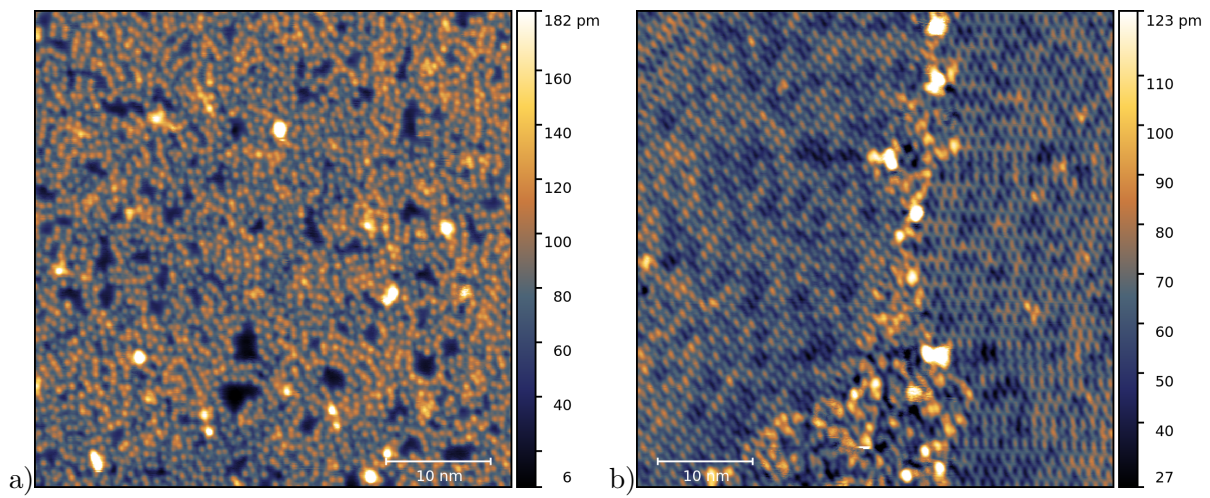
Pri pripravi samourejenih struktur na površini pa ima pomembno vlogo tudi koncentracija. Skrbno nadzorovanje koncentracije lahko pomaga pri izbiri določene strukture, še posebno takrat, kadar je možnih več polimorfov, ki se razlikujejo po gostoti in adsorpcijski energiji (slika 4) [3].

5. Karakterizacija samourejenih plasti

Za preučevanje samourejenih struktur na površinah se pogosto uporabljata vrstična tunelska mikroskopija (VTM) in spektroskopija (VTS).



Slika 3. Na slikah so prikazane samourejenje strukture, ki jih na površini bakra Cu(111) pri temperaturah 50 K (a), 100 K (b) in 300 K (c) tvorijo molekule 2- merkaptobenzimidazol-a. Povzeto po [6].



Slika 4. Na obeh slikah so nparjene molekule pri enakih pogojih na substrat s temperaturo 300 K. Na levi sliki je koncentracija manjša (pokritost je manjša od ene plasti molekul), kar vodi do nastanka amorfnе plasti. Na desni pa je zaradi večje koncentracije na površini prišlo do samourejanja molekul. Vzorec, ki ga tvorijo, je posledica interakcij med njimi in geometrijskih omejitev površine [6]

5.1 Vrstični tunelski mikroskop

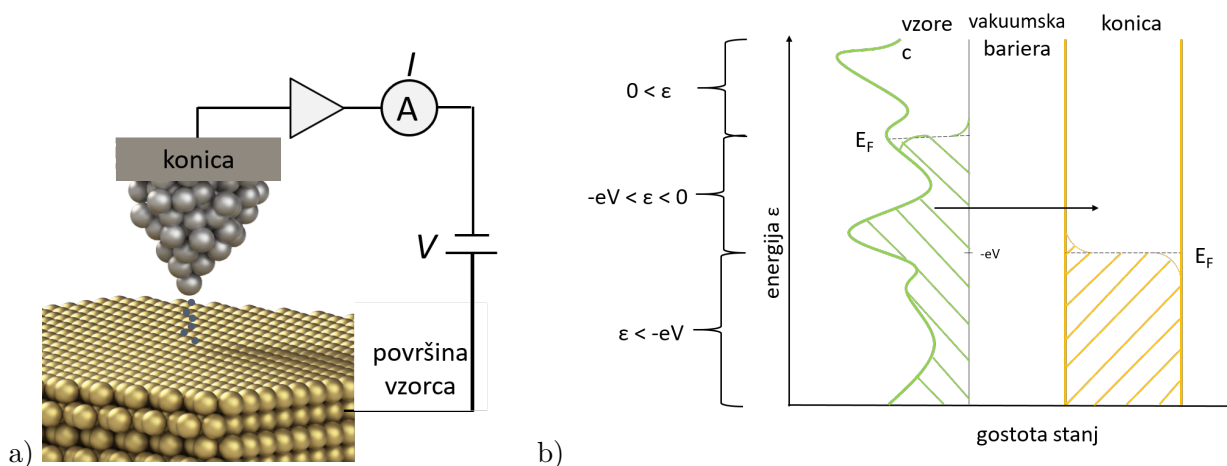
Vrstična tunelska mikroskopija je tipalna tehnika, ki deluje na principu tuneliranja elektronov med atomsko ostro konico in (pol)prevodnim vzorcem, med katera priključimo napetost. Če je razdalja med njima dovolj majhna, se njuni valovni funkciji prekrijeta. Elektroni lahko takrat premagajo energijsko potencialno bariero in med konico in vzorcem lahko steče majhen tunelski tok (slika 5) [7].

Tunelski tok I , ki teče med konico in vzorcem je odvisen od napetostne V razlike med njima. Zapišemo ga lahko z enačbo

$$I = -\frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\epsilon_F}^{\infty} |M|^2 \rho_s(\epsilon) \rho_t(\epsilon + eV) [f(\epsilon)[1 - f(\epsilon + eV)] - [1 - f(\epsilon)]f(\epsilon + eV)] d\epsilon,$$

kjer je $f(\epsilon) = \frac{1}{1+e^{\epsilon/k_B T}}$, in sicer opisuje temperaturno odvisno porazdelitev elektronov in $|M|^2$ matrični element, ki opisuje prekrivanje orbital konice in vzorca. V približku ga lahko zapišemo kot $|M|^2 \approx e^{-\frac{2z}{\hbar} \sqrt{2m\phi}}$, kjer je z razdalja konice do površine, m masa elektronov, ϕ pa višina bariere [8].

Kadar je temperatura dovolj nizka, je porazdelitev stopničasta funkcija in izraz lahko poenostavimo v



Slika 5. a) Tuneliranje elektronov med atomsko ostro konico in (pol)prevodno površino vzorca [6]. b) Shematska predstavitev tuneliranja med konico in vzorcem. Zapolnjena stanja so prikazana z zelenimi in oranžnimi črtami. V tem primeru je bila na vzorec priključena negativna napetost. To omogoča, da elektroni iz zasedenih stanj na vzorcu (na levi) tunelirajo v prosta stanja na konici (na desni). Povzeto po [8].

$$I \approx -\frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-eV}^0 |M|^2 \rho_s(\epsilon) \rho_t(\epsilon + eV) d\epsilon$$

Običajno predpostavimo še, da je gostota stanj konice konstantna. To pomeni, da je elektronska struktura konice idealna kovina. Z upoštevanjem teh približkov ugotovimo, da je tunelski tok sorazmeren z eksponentom razdalje od konice do površine in integralom elektronske gostote stanj vzorca pod konico.

$$I \propto e^{-kz} \int_{-eV}^0 \rho_s(\epsilon) d\epsilon$$

V tunelskem toku poleg topografskega razdalje z dobimo še elektronski prispevek. Zaradi eksponentne odvisnosti toka od razdalje in s tem velike globinske ločljivosti ter izredno lokalne meritve zaradi tipično atomsko ostre konice, lahko slikamo površino z atomsko ločljivostjo. Velika prednost merjenja z vrstičnim tunelskim mikroskopom je poleg visoke prostorske ločljivosti tudi možnost lokalnega pridobivanja informacij o elektronski strukturi vzorca [8].

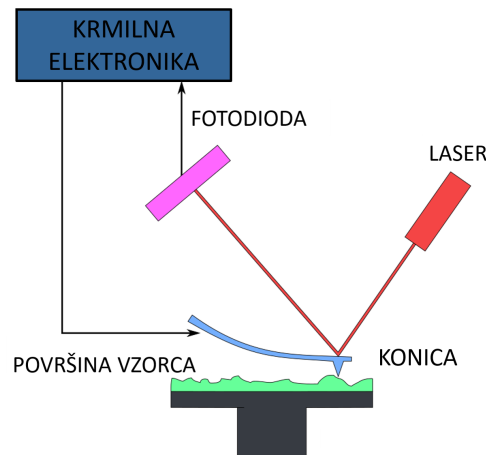
Ena od slabosti VTM-a je, da ta tehnika ni kemijsko ločljiva. Zato si je potrebno pri določanju vezave molekul na površinah pomagati še z drugimi tehnikami, kot je na primer fotoelektronska spektroskopija rentgenskih žarkov ali računalniškimi simulacijami, ki jih najpogosteje dobimo s pomočjo teorije gostotnih funkcionalov (DFT).

Poleg VTM-a se veliko uporablja tudi mikroskopija na atomsko silo (AFM), saj lahko tudi tam z ustrezno pripravljeno konico dobimo atomsko ločljivost.

5.2 Mikroskop na atomsko silo

Tudi mikroskopija na atomsko silo (AFM) spada med vrstične tipalne tehnike. Deluje na osnovi merjenja sile med konico in podlago. S piezo cevko približamo površini vzorca konico, ki se zaradi sile med konico in površino rahlo upogne. Na vrh konice posvetimo z laserjem in iz odbitega žarka določimo odmik konice. Premike odbitega žarka merimo z večsegmentno fotodiodo in iz tega določimo upogib nihala (slika 6). AFM lahko uporabljamo na dva načina. V kontaktnem primeru konico pritismo ob podlago in s pomočjo povratne zanke skrbimo, da ostaja razdalja med konico in vzorcem konstantna. Ta metoda je hitra, vendar pri mehkejših površinah lahko povzročimo

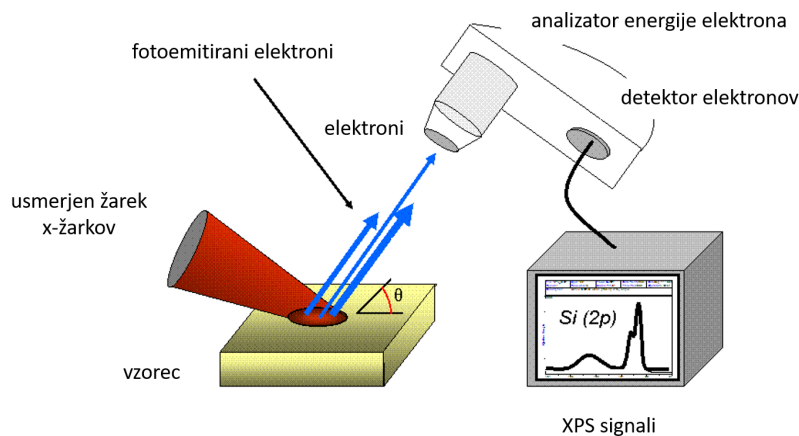
poškodbe. V takih primerih uporabimo nekontaktni način, kjer konico vzbujaemo z njeno lastno frekvenco. Pri tem merimo spreminjanje amplitude nihanja pri potovanju čez ovire na površini [9].



Slika 6. Shematski prikaz mikroskopa na atomsko silo. Vzorec približamo konici, ki se zaradi stika s površino rahlo upogne. S pomočjo laserja in fotodiode merimo odmike konice od površine, s krmilno elektroniko pa skrbimo, da ostaja sila med vzorcem in konico konstantna ter merimo odmik. V primeru dela v nekontaktnem načinu konico vzbujaemo z njeno lastno frekvenco in merimo spreminjanje amplitude [9]. Slika povzeta po [10].

5.3 Fotoelektronska spektroskopija rentgenskih žarkov

Za zanesljivo določanje kemijske sestave plasti na površini in načina vezave se uporablja fotoelektronska spektroskopija rentgenskih žarkov (XPS, angleško X-ray photoelectron spectroscopy). Na vzorec posvetimo z rentgenskimi žarki, ki izbijajo elektrone. Te nato analiziramo glede na njihovo kinetično energijo in tako dobimo njihovo vezavno energijo, kar nam omogoča sklepanje o kemijski sestavi vzorca in načinu vezave (slika 7) [11].

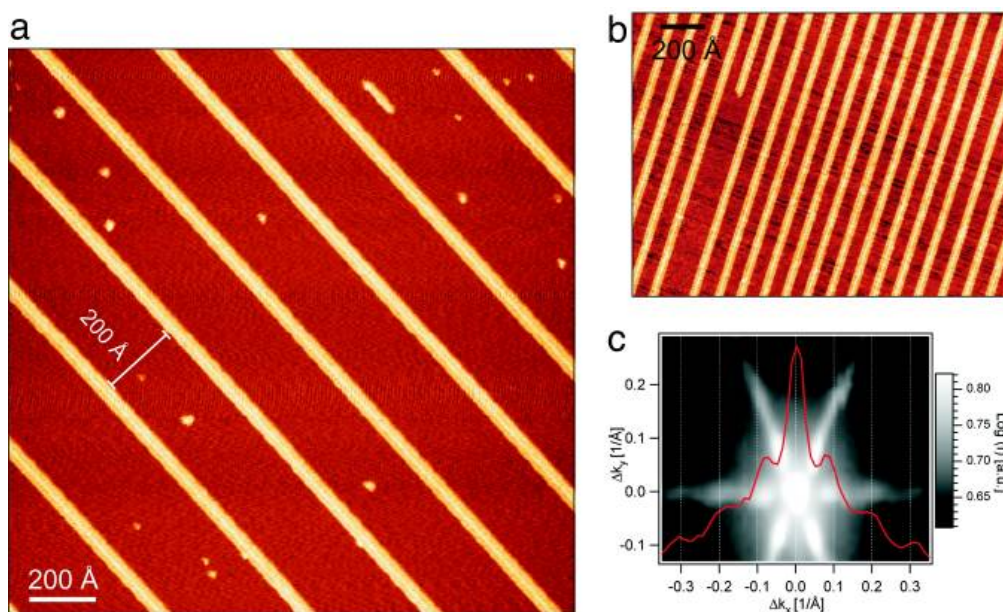


Slika 7. Shematski prikaz delovanja fotoelektronske spektroskopije rentgenskih žarkov (XPS) [12].

6. Primeri samourejenih plasti

6.1 Enodimenzionalne verige v enakomernih razmakih

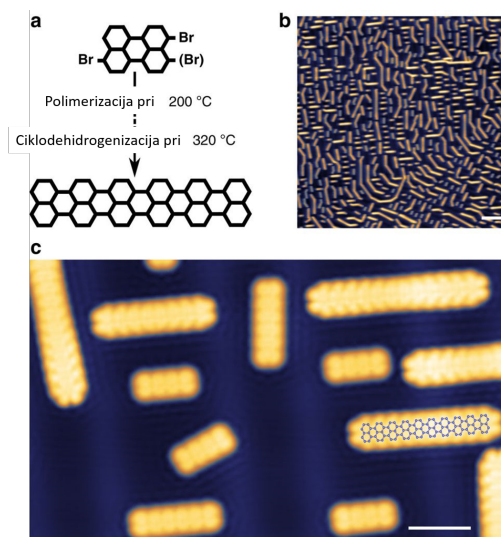
Prvi uspešni poskusi rasti samourejenih plasti na večji površini so se osredotočali na enodimenzionalne strukture. V teh primerih namreč lažje pride do popravljanja defektov, ki nastanejo med rastjo, zato dobimo večja urejena območja. V primeru na sliki 8 je raziskovalcem uspelo pripraviti več mikrometrov velike površine s skoraj atomsko natančno enakomerno razmaknjenimi verigami. Tak substrat bi lahko uporabili kot nanodifrakcijsko mrežico ali pa kot predlogo za nadaljnjo rast.



Slika 8. Sliki a) in b) prikazujeta samourejene verige amino kisline L-methionin. Ta pri ustreznih koncentracijah tvori enakomerno razmaknjene verige vzdolž kristalografskih smeri substrata Ag(111). Da so verige le vzdolž kristalografskih osi substrata, lahko potrdimo še z 2D sipanjem helijevih atomov (HAS, ang. helium atom scattering), ki je prikazana na c). A. Schiffrin et al, PNAS 2007, 104 (13). Ponatisnjeno z dovoljenjem National Academy of Sciences, (2007) [13].

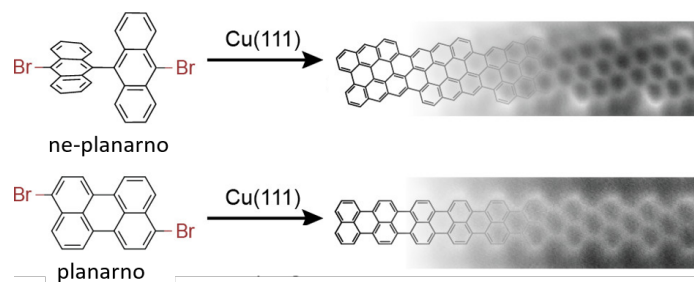
6.2 Grafenski nanotrakovi

V zadnjih letih je veliko zanimanja tudi za rast grafenskih nanotrakov, saj naj bi bili ti primerni sestavni deli za nanoelektronske optoelektronske naprave. Če bi lahko pripravili trakove z dobro definiranimi robovi, bi imeli le-ti v skladu s teoretičnimi napovedmi zanimive elektronske lastnosti. V tem primeru sicer ne gre zgolj za samourejanje molekul, saj morajo med posameznimi gradniki nastati kovalentne vezi, da se povežejo v trak. Primer tako nastalih struktur je prikazan na sliki 9 [14].



Slika 9. a) reakcijska shema polimerizacije DBP prekurzorjev. b) VTM slika po segrevanju na 593 K, ki prikazuje ravne in prelomnjene grafenske nanotrakove. c) približana VTM topografija različnih dolžin verig. [14]

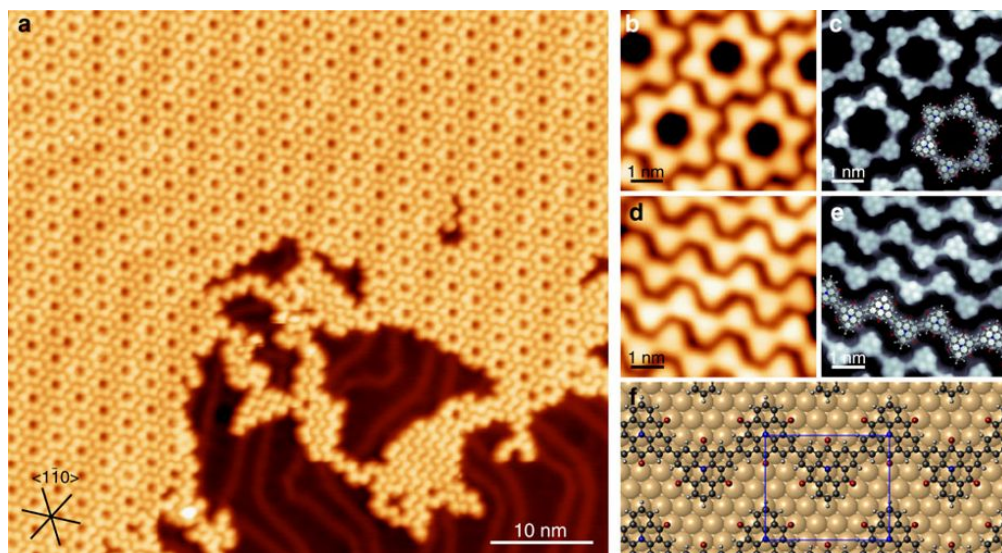
Slika 10 prikazuje kako geometrija molekul vpliva na nastanek verig različne oblike.



Slika 10. Grafenske nanostrukture posnete z mikroskopom na atomsko silo. Ponatisnjeno in prilagojeno z dovoljenjem American Chemical Society (2017) [15].

6.3 Dvodimenzionalna samourejena monoplast

Večji izziv pa je priprava samourejenih dvodimenzionalnih plasti, saj pri rasti v dveh dimenzijah pogosteje prihaja do napak, ki preprečijo samoureditev na večji površini. V ta namen lahko uporabimo tako imenovano hierarhično sintezo, kjer mesta, ki se bodo v plasti povezala s kovalentnimi vezmi, opremimo z različnimi radikali. Tako se bodo nekatere vezi tvorile pri nižji temperaturi kot druge. Tak dvostopenjski proces vodi do boljše urejenih plasti. Rezultati poskusov rasti s tem pristopom so prikazani na sliki 11 [16].



Slika 11. Dvodimenzionalna plast z dušikom dopiranih verig in makrociklov, ki je bila pripravljena s hierarhično sintezo na površini zlata Au(111). a) prikazuje večje urejeno območje, b) in d) sta sliki manjšega dela površine posneti z običajno konico, v c) in e) pa je bila uporabljena funkcionalizirana konica, s katero dobimo submolekularno ločljivost. Na sliki je položena tudi atomska struktura. Slika f) prikazuje optimizirano strukturo verig, ki nastanejo [17, 18].

7. Zaključek

Samourejanje molekul je zelo obetavna strategija za nadzorovano izdelavo funkcionalnih nanostruktur s prilagojenimi lastnostmi. Te strukture najlažje pripravimo v ultravisokem vakuumu. Molekule na substrat naneseemo z napajevanjem.

Samourejene molekulske strukture lahko slikamo in preučujemo z vrstičnim tunelskim mikroskopom, ki deluje na principu tuneliranja elektronov. Veliki prednosti VTM-a sta atomska ločljivost in možnost lokalnega pridobivanja informacij o elektronski strukturi vzorca. Pogosto se uporablja tudi mikroskopija na atomsko silo, ki deluje na osnovi merjenja sile med podlago in konico. Ta metoda je nekoliko hitrejša od STM-a, vendar pa ima tipično slabšo ločljivost. Za določanje kemijske sestave in analizo vezi pa se uporablja fotoelektronska spektroskopija rentgenskih žarkov, kjer z rentgenskimi žarki posvetimo na vzorec in pri tem izbijemo nekaj elektronov, ki jih nato analiziramo glede na njihovo kinetično energijo.

Zahvala

Za nasvete in pomoč pri pisanju članka bi se rada zahvalila mentorici Marion van Midden.

LITERATURA

- [1] R. F. Service, *How Far Can We Push Chemical Self-Assembly?*, Science 01 **309**, 5731 (2005).
- [2] W. Auwärter, K. Seufert, F. Klappenberger, J. Reichert, A. Weber-Bargioni, A. Verdini, D. Cvetko, M. D. Angela, L. Floreano, A. Cossaro, G. Bavdek, A. Morgante, A. P. Seitsonen, J. V. Barth, *Site-specific electronic and geometric interface structure of Co-tetraphenyl-porphyrin layers on Ag(111)*, Physical Review B **81**, 245403 (2010).
- [3] S. K. Mali, S. De Feyter, *Principles of molecular assemblies leading to molecular nanostructures*, Philosophical Transactions of the Royal Society A **371**, 2000 (2013).
- [4] J. Petelin, *Materiali za shranjevanje vodika* (seminar), Fakulteta za matematiko in fiziko, Univerza v Ljubljani, (2008).
- [5] J. Wang, *Molecular Self-assembly of Functionalized Pentacenes and Fullerenes on Metal Surfaces by STM and DFT Investigations* (PhD Thesis), Nankai University, (2006).
- [6] M. A. van Midden, M. Lozinšek, E. Zupančič, A. Kokalj, *Študija vezave inhibitorja korozije na površino bakra s tunelskim mikroskopom*, plakat, ki je bil predstavljen na 11. konferenci fizikov v osnovnih raziskavah, (2018).
- [7] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford University Press, Oxford, (1993).

- [8] *STM research*, <http://hoffman.physics.harvard.edu/research/STMresearch.php> [21. 2. 2019].
- [9] F. L. Leite, C. C. Bueno, A. L. Da Róz, E. C. Ziemath, O. N. Oliveira, *Theoretical Models for Surface Forces and Adhesion and Their Measurement Using Atomic Force Microscopy*, International Journal of Molecular Sciences **13**, 10 (2012).
- [10] *Atomic force microscopy*, https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_force_microscopy [21. 2. 2019]
- [11] M. Kind, C. Wöll, *Organic surfaces exposed by self-assembled organothiol monolayers: Preparation, characterization, and application*, ScienceDirect **84**, 8 (2009).
- [12] *X-ray photoelectron spectroscopy*, https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_photoelectron_spectroscopy [21. 2. 2019]
- [13] A. Schiffrin, A. Riemann, W. Auwärter, Y. Pennec, A. Weber-Bargioni, D. Cvetko, A. Cossaro, A. Morgante, J. V. Barth, *Zwitterionic self-assembly of L-methionine nanogratings on the Ag(111) surface*, Proceedings of the National Academy of Sciences **104**, 13 (2010).
- [14] A. Kimouche, M. M. Ervasti, R. Drost, S. Halonen, A. Harju, P. M. Joensuu, J. Sainio, P. Liljeroth, *Ultra-narrow metallic armchair graphene nanoribbons*, Nature communications **6**, 10177 (2015).
- [15] F. Schulz, P. H. Jacobse, F. F. Canova, J. van der Lit, D. Z. Gao, A. van den Hoogenband, P. Han, R. J. M. Klein Gebbink, M. Moret, P. M. Joensuu, I. Swart, P. Lijeroth, *Precursor Geometry Determines the Growth Mechanism in Graphene Nanoribbons*, The Journal of Physical Chemistry **121**, 5 (2017).
- [16] C. Bronner, R. A. Durr, D. J. Rizzo, Y. Lee, T. Marangoni, A. M. Kalayjian, H. Rodriguez, W. Zhao, S. G. Louie, F. R. Fischer, M. F. Crommie, *Hierarchical On-Surface Synthesis of Graphene Nanoribbon Heterojunctions*, ACS Nano **12**, 3 (2018).
- [17] Z. Yang, J. Gebhardt, T. A. Schaub, T. Sander, J. Schönamgruber, H. Soni, A. Görling, M. Kivala, S. Maier, *Two-dimensional delocalized states in organometallic bis-acetylide networks on Ag(111)*, Nanoscale **8**, 3569, (2018).
- [18] C. Steiner, J. Gebhardt, M. Ammon, Z. Yang, A. Heidenreich, N. Hammer, A. Görling, M. Kivala, S. Maier, *Hierarchical on-surface synthesis and electronic structure of carbonyl-functionalized one- and two-dimensional covalent nanoarchitectures*, Nature Communications **8**, 14765 (2017).