

Tunnelelektroneninduzierte  
Schaltprozesse von  
Amino-Nitro-Azobenzolen auf  
NaCl bedecktem Silber(111)

Ali Safiei

Diplomarbeit zur Erlangung des Titels eines  
Diplomphysikers

Dezember 2008

Durchgeführt am Institut für Festkörperphysik  
Fakultät für Mathematik und Physik  
Leibniz Universität Hannover

unter der Leitung von Prof. Dr. Karina Morgenstern

*Für meine Eltern*

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>iii</b>
<b>1 Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie</b>	<b>1</b>
1.1 Das Messprinzip . . . . .	1
1.2 Theorie der Rastertunnelmikroskopie . . . . .	3
1.2.1 Theorie von BARDEEN . . . . .	4
1.2.2 Theorie von TERSOFF und HAMANN . . . . .	4
1.2.3 Methode der Greenschen Funktionen . . . . .	6
1.3 Spektroskopie mit dem Rastertunnelmikroskop . . . . .	8
1.4 Manipulationsmethoden . . . . .	9
1.4.1 Elektroneninduzierte Manipulation . . . . .	10
<b>2 Experimenteller Aufbau</b>	<b>13</b>
2.1 UHV-System . . . . .	13
2.1.1 Präparationskammer . . . . .	13
2.1.2 Ladekammer . . . . .	15
2.1.3 Moleküleinlass . . . . .	15
2.1.4 STM-Kammer . . . . .	18
2.2 STM-Kopf . . . . .	19
2.3 Probenträger . . . . .	20
<b>3 Die verwendeten Proben und Moleküle</b>	<b>23</b>
3.1 Das Silber(111)-Substrat . . . . .	23
3.2 Das Natriumchlorid-Molekül . . . . .	25
3.3 Das Amino-Nitro-Azobenzol-Molekül . . . . .	27
3.4 Die Probenpräparation . . . . .	29
3.4.1 Präparation der Ag(111)-Probe . . . . .	29
3.4.2 Präparation der NaCl-Moleküle . . . . .	29
3.4.3 Präparation der Amino-Nitro-Azobenzol-Moleküle . . . . .	30
<b>4 NaCl(100) auf Ag(111)</b>	<b>35</b>
4.1 Einleitung . . . . .	35

4.2	Wachstum von NaCl(100) auf Ag(111) . . . . .	37
4.2.1	Die scheinbare Höhe einer NaCl-Doppellage . . . . .	39
4.2.2	Inselbildung ab der zweiten Lage . . . . .	40
4.2.3	Atomare Auflösung und ein Adsorptionsmodell von NaCl auf Ag(111) . . . . .	40
4.2.4	Ein neues elektronisches Phänomen . . . . .	44
4.3	Spektroskopie an NaCl auf Ag(111) . . . . .	48
<b>5</b>	<b>Amino-Nitro-Azobenzol-Moleküle auf NaCl(100)/Ag(111)</b>	<b>51</b>
5.1	Chemische Struktur . . . . .	51
5.2	Überblick . . . . .	53
5.3	Cis- und trans-Amino-Nitro-Azobenzole auf einer NaCl-Doppellage .	55
5.4	Isomerisierung . . . . .	57
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>61</b>
<b>A</b>	<b>Danksagung</b>	<b>63</b>
<b>B</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>65</b>
<b>C</b>	<b>Selbstständigkeitserklärung</b>	<b>71</b>

# Einleitung

Der Fortschritt im Bereich der Halbleiterelektronik in den letzten Jahrzehnten führte zu dem Trend immer leistungsfähigere und kleinere Produkte zu entwickeln. Im Jahr 1965 sagte G. E. Moore vorher, dass sich die Packungsdichte der Transistoren auf einem Mikroprozessor alle 18 Monate verdoppelt.<sup>1</sup> Diese Vorhersage erfüllte sich bislang immer, allerdings hat die Miniaturisierung der Halbleiterbauelemente durch physikalische Prozesse, wie dem Tunneln von Elektronen, ihre Grenzen. Das Gebiet der „Molekularen Elektronik“ bietet eine Alternative zur Halbleitertechnologie, denn Moleküle oder Molekülgruppen eingesetzt als Schalter, welche die grundlegenden Elemente einer logischen Operation sind, eröffnen neue Möglichkeiten extremer Miniaturisierung. Solche Schaltermoleküle besitzen mindestens zwei stabile (oder metastabile) Zustände, die sich in mindestens einer messbaren Eigenschaft, z.B der elektrischen Leitfähigkeit, unterscheiden. Eine weitere wichtige Eigenschaft der molekularen Schalter ist die Reversibilität; das heißt das Schalten sollte in beiden Richtungen möglich sein.

Zur Verwirklichung der Konzepte der molekularen Elektronik ist ein grundlegendes Verständnis der elektronischen Struktur der Moleküle im Kontakt mit Festkörpern erforderlich. Die Rastertunnelmikroskopie ist eine sehr leistungsfähige Methode um solche Nanostrukturen mit sub-molekularer Präzision zu untersuchen. So kann man nicht nur Oberflächen im Realraum abbilden, sondern auch gezielt einzelne Moleküle manipulieren um somit Schaltprozesse auszulösen. Von besonderem Interesse ist es, die elektronischen Transporteigenschaften einzelner Moleküle bzw. Nanostrukturen zu studieren, um sie in zukünftigen Bauelementen nutzen zu können.

Um diese Untersuchungen zu ermöglichen, müssen solche Nanosysteme elektronisch von ihrer Umgebung entkoppelt sein. Somit bietet es sich an, Schaltermoleküle auf elektronisch isolierenden Substratoberflächen zu untersuchen. Dafür eignen sich zwei Oberflächentypen: Isolatoren und Halbleiter. Reine Isolatoroberflächen sind für diese Untersuchungen ungeeignet, da Rastertunnelmikroskopie auf leitende Oberflächen angewiesen ist. Halbleiteroberflächen sind, da sie aufgrund ihrer ungesättigten Bindungen reaktiv sind, weniger gut geeignet als beispielsweise dünne, defektfreie Isolatortfilme auf einer Metallprobe. Die isolierende Schicht sollte ein nahezu perfektes Lagenwachstum zeigen, da erstens gleichmäßige Terrassen für die Manipulation benötigt

werden und zweitens höher bedeckte Bereiche auf der Probe zum Zusammenstoß der Spitze mit der Probe führen. Aufgrund dieser Eigenschaften und dem epitaktischen und punktdefektfreien Wachsen wurde als Isolator Natriumchlorid (chem. Zeichen: NaCl) gewählt. Als Schaltermoleküle wurde ein Azobenzol-Derivat (hier: Amino-Nitro-Azobenzol) verwendet. Azobenzole werden industriell als Farbstoffe verwendet und sind Gegenstand der aktuellen Forschung.<sup>2-10</sup> Henzl et al. waren die ersten, die Amino-Nitro-Azobenzole auf Gold(111) untersucht haben.<sup>4</sup> Es wurde eine cis-trans-Isomerisierung ausgelöst durch inelastische Tunnelelektronen beobachtet, wobei die cis-Konfiguration sich von der cis-Zustand des Moleküls in der Gasphase erheblich unterscheidet.

In dieser Arbeit werden zum ersten Mal mittels Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie dünne NaCl-Lagen auf Silber(111) detailliert untersucht und charakterisiert. Die Amino-Nitro-Azobenzol-Moleküle werden auf die NaCl-Oberfläche gebracht und mit dem Rastertunnelmikroskop untersucht. Zusätzlich wird mit der Technik der elektroneninduzierten Manipulation eine Isomerisierung ausgelöst. Diese Technik beruht auf der Anregung von Schwingungen im Molekül.<sup>12,13</sup>

In Kapitel 1 werden die theoretischen Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie und der Rastertunnelspektroskopie vorgestellt. In Kapitel 2 wird dann auf den experimentellen Aufbau des Apparats eingegangen. Die Beschreibung der Silber(111)-Oberfläche, des Natriumchlorid- und des Amino-Nitro-Azobenzol-Moleküls erfolgt in Kapitel 3. In diesem Kapitel wird zusätzlich die Präparation des Silber-Substrats bzw. des jeweiligen Moleküls in Abhängigkeit vom Aufdampf-temperatur präsentiert. In Kapitel 4 erfolgt die Charakterisierung der NaCl-Inseln auf der Silber(111)-Oberfläche. Hier wird zuerst eine Zusammenfassung der bisher veröffentlichten Arbeiten in Bezug auf NaCl gegeben. Danach wird auf das Wachstum der Inseln auf dem Silber-Substrat eingegangen und ein Adsorptionsmodell mit Hilfe der atomaren Auflösungen aufgestellt. Zuletzt werden die Spektroskopie-Kurven an NaCl auf Silber(111) präsentiert und diskutiert.

Amino-Nitro-Azobenzol-Moleküle auf NaCl/Silber(111) werden in Kapitel 5 vorgestellt. Das Molekül adsorbiert in beiden Konfigurationen auf den NaCl-Inseln und es konnte eine reversible cis-trans-Isomerisierung, ähnlich dem Modell in der Gasphase, durch elektroneninduzierte Manipulation beobachtet werden.

Die Ergebnisse werden zusammengefasst in Kapitel 6 wiedergegeben und auf weiterführende Forschungsprojekte hingewiesen.

# 1 Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie

Das 1981 von Binnig und Rohrer entwickelte Rastertunnelmikroskop (engl.: scanning tunneling microscope, kurz STM)<sup>14-16</sup> stellte einen gewaltigen Fortschritt im Bereich der Oberflächenmikroskopie dar, da es ein extrem hohes Auflösungsvermögen mit der Möglichkeit verbindet, Oberflächenstrukturen zerstörungsfrei abzutasten. Bei konventionellen Mikroskopiertechniken wird eine Strahlung, die von der Probe reflektiert oder gestreut wird, analysiert, weshalb das räumliche Auflösungsvermögen des Mikroskops durch die Wellenlänge der verwendeten Strahlung begrenzt ist. Im Folgenden Kapitel werden die physikalischen Grundlagen vorgestellt.

## 1.1 Das Messprinzip

Beim Rastertunnelmikroskop wird eine Metallspitze bis auf wenige Zehntel Nanometer an eine leitende Probe herangeführt. Klassisch gesehen ist es den Elektronen in der Spitze nicht möglich die Barriere aus Luft bzw. Vakuum zu überwinden, um in die Probe zu gelangen. Quantenmechanisch überlappen die elektronischen Wellenfunktionen von Spitze und Probe, was einer endlichen Tunnelwahrscheinlichkeit der Elektronen zwischen den beiden Elektroden entspricht. Anders ausgedrückt führt dieser geringe Abstand zur Angleichung der Fermi-niveaus der beiden Elektroden, so dass Elektronen aus den besetzten Zustände der Spitze in die unbesetzten Zustände der Probe und umgekehrt tunneln können. Legt man nun eine Spannung an,

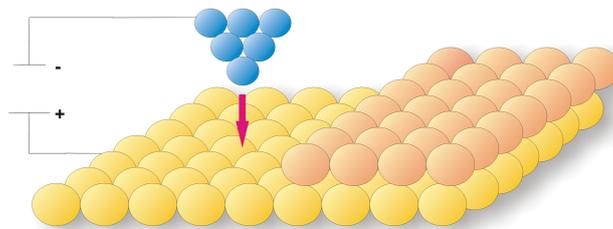
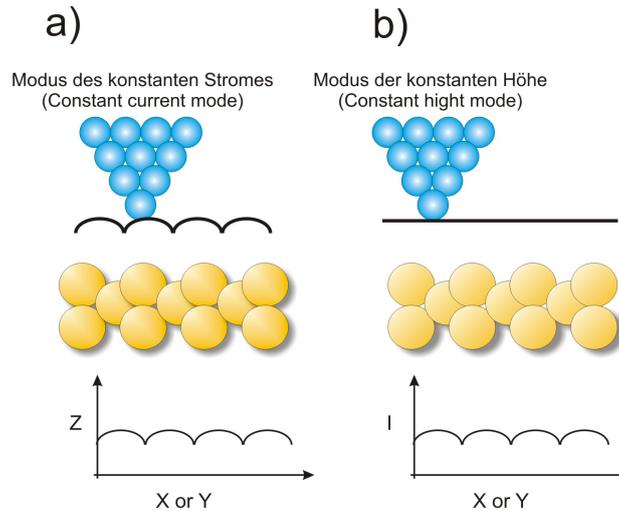


Abbildung 1.1: Funktionsprinzip des Rastertunnelmikroskops



**Abbildung 1.2:** Schematische Darstellung des STM-Betriebs

so erhöht man drastisch die Tunnelwahrscheinlichkeit in einer Richtung (Abb. 1.1). Dadurch fließt ein Tunnelstrom von einigen Piko- bis Nanoampere, welcher exponentiell vom Abstand der Elektroden abhängt. Diese starke Abstandsabhängigkeit wird dazu benutzt, um einen zeitlich konstanten Strom einzustellen. Der Strom wird konstant gehalten, indem die Höhe der Spitze mit Hilfe einer Piezokeramik über der Oberfläche nachgeregelt wird (Abb. 1.2 a). Dann wird die Spitze über die Oberfläche gerastert; ein Topographiebild entsteht nun durch die Zuordnung der Höhendifferenz zu jedem Punkt auf der Oberfläche.

Es existiert neben dem oben erwähnten „Modus des konstanten Stromes“ (constant current mode) ein zweiter Betriebsmodus, der „Modus der konstanten Höhe“ (constant height mode). Hier wird die Spitze zunächst angenähert, bis ein bestimmter Strom fließt. Dann wird die Spitze in konstanter Höhe über die Probenoberfläche bewegt (Abb. 1.2 b). Die Informationen über die Topographie stammen dann aus dem gemessenen Tunnelstrom. Dadurch, dass die Z-Position beim Modus der konstanten Höhe nicht geregelt wird, kann man wesentlich schneller rastern. Jedoch dürfen die Höhenunterschiede der Oberfläche einen bestimmten Wert nicht überschreiten, andernfalls besteht die Gefahr eines Spitzenzusammenstoßes mit der Probe. Da die zu untersuchenden Oberflächen sehr häufig uneben sind, hat sich der Modus des konstanten Stromes für die meisten Anwendungen durchgesetzt.

Die STM-Bilder in dieser Arbeit sind im Modus des konstanten Stromes aufgenommen worden.

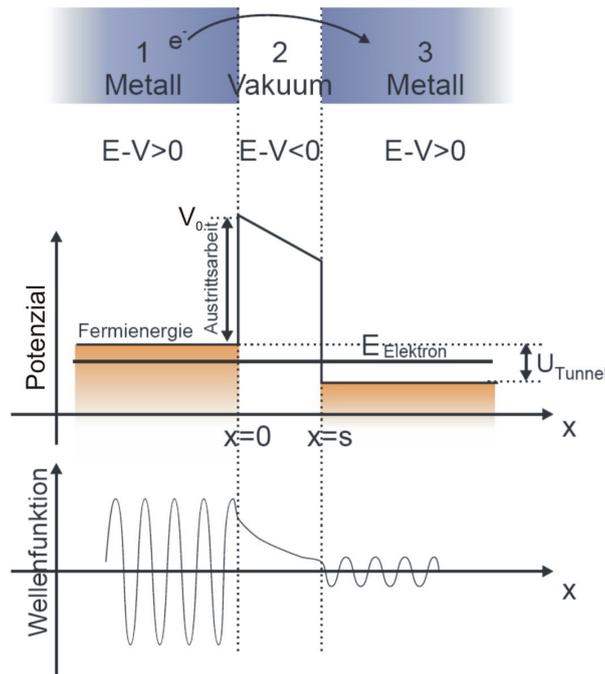


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung des Tunnelvorgangs

## 1.2 Theorie der Rastertunnelmikroskopie

Die Interpretation von STM-Aufnahmen ist aufgrund von elektronischen und geometrischen Effekten und deren Überlagerung sehr schwierig. Deshalb ist das Verständnis des Tunnelprozesses von entscheidender Bedeutung.

Dazu betrachtet man zunächst den Tunnelvorgang eines einzelnen Elektrons durch ein eindimensionales rechteckiges Potenzial der Höhe  $V_0$  und Breite  $s$  (Abb. 1.3). Durch glattes Anschließen der Wellenfunktionen in allen Bereichen erhält man für den Transmissionskoeffizienten :<sup>17,18</sup>

$$T = \frac{1}{1 + \frac{(k^2 + \kappa^2)^2 \sinh(\kappa s)}{4k^2 \kappa^2}} \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}. \quad (1.1)$$

In dieser Formel ist  $k$  die Wellenzahl,  $m$  und  $E$  die Masse und Energie des Elektrons. Für eine große Barriere ( $\kappa s \gg 1$ ) ergibt sich näherungsweise:

$$T \approx \frac{16k^2 \kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)^2} \cdot e^{-2\kappa s} \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \quad (1.2)$$

Man kann in dieser Form sehr deutlich die exponentielle Abhängigkeit des Stroms von

der Breite der Potenzialbarriere (Abstand der Spitze zur Oberfläche) erkennen. Dieses Modell ist jedoch nur für eindimensionale Betrachtungen geeignet. Im Folgenden werden Ansätze zur mehrdimensionalen Betrachtungen vorgestellt.

### 1.2.1 Theorie von Bardeen

Im Wesentlichen wird der Tunnelprozess durch Fermi's goldene Regel erfasst, die besagt, dass die Übergangswahrscheinlichkeit von Anfangs- zu Endzustand durch eine Übergangsmatrix beschreibbar ist. Auf diese Weise errechnete Bardeen 1961 eine dimensionsunabhängige Tunnelwahrscheinlichkeit.<sup>19</sup> Er berechnete die Übergangswahrscheinlichkeit von  $\psi_\mu$  (Wellenfunktion links der Barriere) nach  $\psi_\nu$  (Wellenfunktion rechts der Barriere) und beschrieb den Übergang durch eine Störung des Potentials (hervorgerufen durch Annäherung der Spitze an die Probe):

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_S (\psi_\mu^* \vec{\nabla} \psi_\nu - \psi_\nu \vec{\nabla} \psi_\mu^*) \vec{n} dS. \quad (1.3)$$

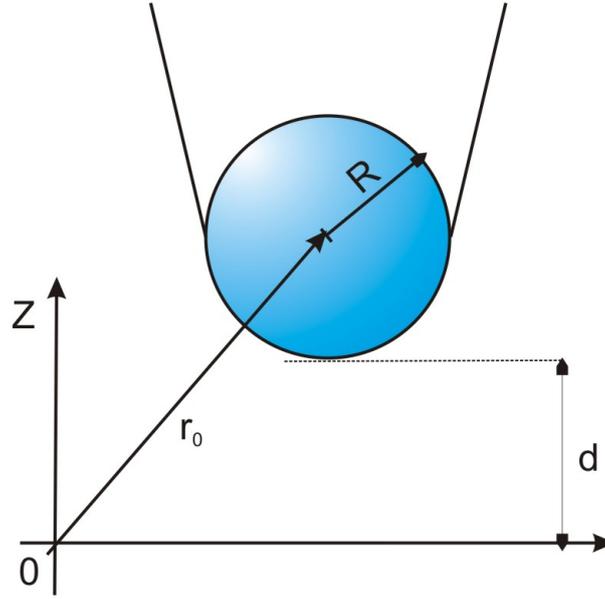
$\vec{n}$  ist hier der Normalenvektor auf einer beliebigen Fläche ( $S$ ), die die Spitze und Probe vollständig voneinander trennt. Den Gesamtstrom erhält man, da nur von einem besetzten in einem unbesetzten Zustand getunnelt werden kann, aus dem Produkt der Transmissionsmatrixkoeffizienten  $|M_{\mu\nu}|^2$ , der mittleren Besetzungswahrscheinlichkeit  $f$  des einen Zustandes und der Wahrscheinlichkeit  $(1 - f)$ , dass der andere Zustand unbesetzt ist. Weiterhin muss man  $|M_{\mu\nu}|^2$  über alle Zustände auf beiden Seiten der Barriere summieren, die die gleiche Energie haben (Energiehaltung beim sogenannten elastischen Tunneln) und dabei die gegenläufige Transmissionsrate abziehen, da sie den Tunnelstrom teilweise aufhebt. So gilt für den gesamten Tunnelstrom:<sup>20,21</sup>

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} \left\{ f(E_\mu)[1 - f(E_\nu + eU)] - f(E_\nu + eU)[1 - f(E_\mu)] \right\} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (1.4)$$

Hier sind  $E_\mu$  und  $E_\nu$  die Energien der Zustände  $\psi_\mu$  bzw.  $\psi_\nu$ ,  $f(E)$  die Fermiverteilungsfunktion,  $U$  die an die Probe angelegte Spannung und  $\delta$  die Dirac'sche Delta-Funktion.

### 1.2.2 Theorie von Tersoff und Hamann

Auf der Basis von Bardeens Theorie entwickelten Tersoff und Hamann eine umfassende Theorie zur Berechnung des Tunnelstroms.<sup>20,21</sup> Sie beschränken sich auf



**Abbildung 1.4:** Schema der Tunnelgeometrie in der Theorie von Tersoff und Hamann

Temperaturen und Tunnelspannungen, die klein gegenüber den Austrittsarbeiten von Spitze und Probe sind. Dabei geht die Fermiverteilung für tiefe Temperaturen in eine Stufenfunktion über und nur die um die Fermienergie liegenden Zustände leisten einen Beitrag zum Tunnelstrom. Somit vereinfacht sich Gl.(1.4) zu:

$$I = \frac{2\pi e^2}{\hbar} U \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F). \quad (1.5)$$

Um den Tunnelstrom zu berechnen, müssen zuerst die Tunnelmatrixelemente berechnet werden. Dazu setzen Tersoff und Hamann für die Elektronen in der Probe Wellenfunktionen an, die sich parallel zur Oberfläche frei ausbreiten können und senkrecht zur Oberfläche exponentiell abfallen:

$$\psi_\nu = \frac{1}{\sqrt{\Omega_P}} \sum_{\vec{G}} a_{\vec{G}} \cdot \exp\left(-\sqrt{\kappa^2 + |\vec{k}_\parallel + \vec{G}|^2} \cdot r_\perp\right) \cdot \exp\left(i(\vec{k}_\parallel + \vec{G}) \cdot \vec{r}_\parallel\right) \quad (1.6)$$

Dabei ist  $\kappa = \frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar}$  die Abklinglänge aufgrund der Austrittsarbeit  $\Phi$ ,  $\Omega_P$  das Probenvolumen und  $\vec{G}$  der reziproke Gittervektor. Für die Spitze nehmen sie an, dass diese und die Probe aus dem gleichen Material bestehen und dass das Ende der Spitze kugelförmig mit einem Radius  $R$  sei (siehe Abb.1.4). Der Mittelpunkt der Spitze hat den Ortsvektor  $\vec{r}_0$ . Damit ergibt sich für das Bardeen Integral (Gl.(1.3)):

$$M_{\mu\nu} = \frac{2\pi\hbar^2}{m\sqrt{\Omega_S}} R e^{\kappa R} \cdot \underbrace{\sum_{\nu} |\psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F)}_{\equiv \rho(\vec{r}_0, E_F)}, \quad (1.7)$$

wobei  $\Omega_S$  das Spitzenvolumen bezeichnet. Setzt man dieses Ergebnis in Gleichung (1.5) ein, so erhält man:

$$I = \frac{32\pi^3 e^2 \Phi^2 R^2 e^{2\kappa R}}{\hbar^2 \kappa^4} U \cdot D_S(E_F) \cdot \rho(\vec{r}_0, E_F). \quad (1.8)$$

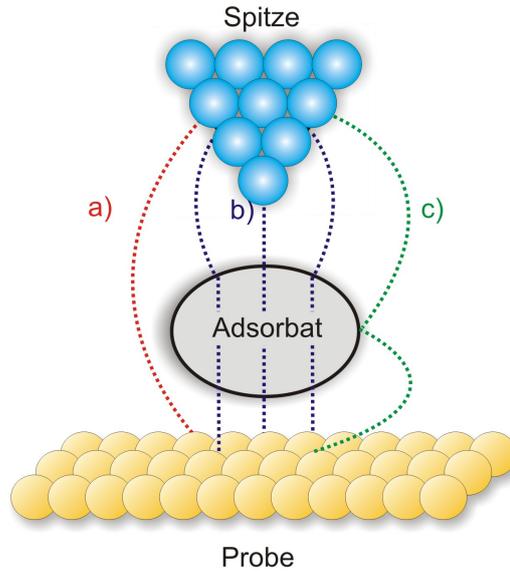
$D_S(E_F)$  ist die Zustandsdichte der Spitze pro Volumen. Die Summe in Gl. (1.7) wird als lokale Zustandsdichte der Probe an der Fermienergie am Ort der Spitze, LDOS (engl.: Local Density of States), bezeichnet. Folglich misst das STM in dieser Näherung (also für einen großen Abstand von Spitze und Probe) die Kontur konstanter Zustandsdichten der Oberfläche, das heißt die lokale elektronische Struktur und nicht die Positionen von Atomkernen auf der Oberfläche. Diese Näherung ist z.B. bei der Darstellung von reinen Metalloberflächen gegeben.

### 1.2.3 Methode der Greenschen Funktionen

Die Standardmethode für die Interpretation von STM-Aufnahmen basiert auf der Theorie von Tersoff und Hamann, welche auf zwei oftmals unrealistischen Annahmen beruht: Die Spitze ist oft nicht kugelförmig und die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe ist nicht schwach. Eine genauere Berechnung des Tunnelstromes für STM-Bildern mit Adsorbaten auf der Oberfläche ist mit Formalismus der Greenschen Funktionen (GF) möglich, welcher nicht mehr auf störungstheoretischen Ansätzen basiert, sondern den gesamten Hamiltonian für die Tunnelregion aus Spitze, Barriere und Probe aufstellt. Im Gesamtsystem von Spitze und Probe kommt es zu einer Symmetriebrechung, so dass das einfallende Elektron elastisch gestreut wird. Dieser Ansatz ist unter dem Namen „Elastic Scattering Quantum Chemistry“ (ESQC) bekannt.<sup>22, 23</sup> Die Tunnelstromdichte lässt sich in der Näherung von Todrov und Pendry mit den komplexen Greenschen Funktionen folgenderweise ausdrücken:<sup>24, 25</sup>

$$j = \frac{2\pi e}{\hbar} \int [f(E) - f(E + eV)] \cdot \text{Tr}[\rho_{\sigma\sigma'}^0(E) M_{\sigma\tau}(E) \rho_{\tau\tau'}^0(E) M_{\tau'\sigma'}^\dagger(E)] dE. \quad (1.9)$$

Dabei ist  $\rho^0$  die Zustandsdichtematrix des Systems ohne Adsorbat,  $\sigma$  beschreibt die Zustände auf Seiten des Substrates und  $\tau$  die auf der Spitzenseite. Genau wie in Bardeens Ansatz ist die Übergangsmatrix  $M$  das zentrale Element dieser Gleichung.



**Abbildung 1.5:** Schematische Darstellung von möglichen Tunnelwegen zwischen Spitze und Probe: a) Direkt von der Spitze in das Substrat, b) Indirekter Tunnelkanal durch das Adsorbat in das Substrat, c) Tunnelkanal mit Streuung am Adsorbat.

Dieses Übergangsmatrixelement spaltet sich in drei Terme auf, wenn man dieses mit einer lokalisierten Basis, z.B. einer Tight-Binding-Basis rechnet :<sup>26,27</sup>

$$M_{\sigma\tau} = H_{\sigma\tau} + H_{\sigma\mu}G_{\mu\sigma'}^+H_{\sigma'\tau} + H_{\sigma\mu}G_{\mu\nu}^+H_{\nu\tau}. \quad (1.10)$$

$H$  ist der Hamiltonoperator und  $G^+$  die Greensche Funktion für das System mit Adsorbat mit  $\mu$  und  $\nu$  als Adsorbatzustände. Diese Dreiteilung lässt sich durch das Konzept unterschiedlicher Tunnelkanäle, wie im Abb. (1.5) dargestellt, verdeutlichen. Es existieren drei mögliche Tunnelwege: der erste Summand beschreibt das direkte Tunneln zwischen Spitze und Probe ohne Adsorbat (a), der zweite Term stellt das Tunneln mit Streuung am Adsorbat dar (c) und der dritte Term beschreibt das eigentliche Tunneln durch das Adsorbat (b). Da die Transfermatrix komplex ist, hat jeder Summand neben der Amplitude auch eine Phase. Der Kontrast im Tunnelbild ergibt sich somit aus der Interferenz dieser Anteile. Zwei Kanäle gleicher Amplitude, aber entgegengesetzter Phase können im STM-Bild folglich eine Vertiefung hervorrufen. Die einzelnen Kanäle hängen dabei von verschiedenen Faktoren ab, wie z.B. dem Adsorptionsplatz, der Adsorptionsgeometrie und der Umgebung des Moleküls. Aufgrund der Interferenz ist es somit nicht möglich, allgemein gültige Regeln für die Abbildung von Molekülen im STM aufzustellen.

### 1.3 Spektroskopie mit dem Rastertunnelmikroskop

Mit dem STM ist man nicht nur imstande die Oberfläche abzubilden, sondern kann auch die elektronische Struktur der Probenoberfläche sowie der Adsorbate untersuchen. Die hierfür verwendete Technik ist die sogenannte Rastertunnelspektroskopie, (engl.: Scanning Tunneling Spectroscopy, kurz STS) genannt. Hierzu wird zur Tunnelspannung ein Wechsellspannungssignal von einigen mV addiert. Diese Modulation der Tunnelspannung hat einen mit der gleichen Frequenz modulierten Tunnelstrom zur Folge. Mithilfe eines Lock-In-Verstärkers wird die Amplitude der Tunnelstrommodulation in Abhängigkeit der Tunnelspannung gemessen. Das so gewonnene Signal nennt man  $dI/dU$ -Signal, da es für kleine Modulationsspannungen näherungsweise proportional zur Ableitung des Stromsignals nach der Spannung ist. (Oftmals auch als  $dI/dV$  bezeichnet, da im amerikanischen Sprachgebrauch „V“ statt „U“ für Spannung verwendet wird.) Um diese Proportionalität besser verstehen zu können, entwickeln wir den Strom in Abhängigkeit von der Tunnelspannung nach Taylor:

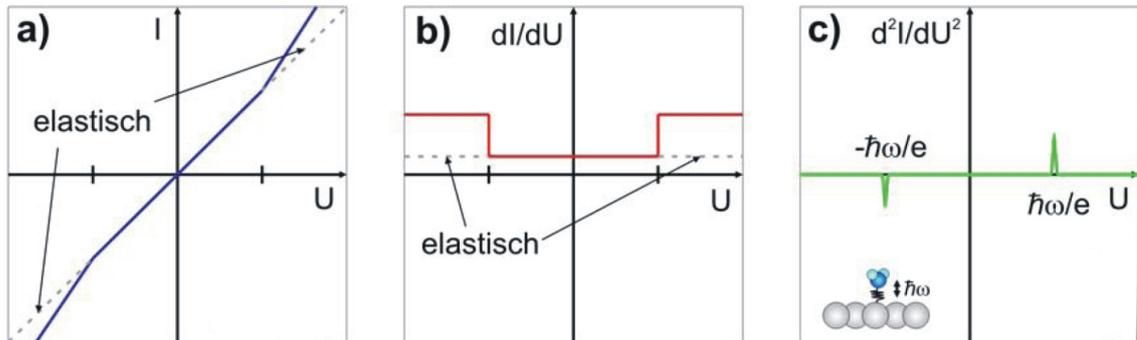
$$I(U_0 + U_{mod} \cdot \cos(\omega t)) = I_0 + \underbrace{\frac{dI(U_0)}{dU}}_{\text{Lock-In-Signal}} \cdot U_{mod} \cdot \cos(\omega t) + \frac{d^2I(U_0)}{dU^2} \cdot U_{mod}^2 \cdot \cos^2(\omega t) + \dots \quad (1.11)$$

Hier wurde für die modulierte Tunnelspannung  $U(t) = U_0 + U_{mod} \cdot \cos(\omega t)$  eingesetzt. Die erste Ableitung des Stroms nach der Spannung, auch differentielle Leitfähigkeit genannt, lässt sich aus Gl. (1.4) an der Stelle  $U_0$  bestimmen. Hierfür nimmt man die Zustandsdichte der Spitze  $D_S$  im Bereich zwischen Fermienergie und angelegter Spannung als konstant an und geht von einer mittleren konstanten Übergangswahrscheinlichkeit  $M(E, U)$  aus. Für die differentielle Leitfähigkeit erhält man so:

$$\frac{dI(U_0)}{dU} = \frac{2\pi e^2}{\hbar} D_P(E_F + eU_0) D_S(E_F) M, \quad (1.12)$$

mit  $D_S$  und  $D_P$  als Zustandsdichten der Spitze und der Probe. Aus der Gleichung (1.12) kann man deutlich die Proportionalität des gemessenen Signals  $dI(U_0)/dU$  und der Zustandsdichte der Probe bei Energie  $eU_0$  erkennen.

Der dritte Term in Gl. (1.11) ist abhängig von der zweiten Ableitung des Tunnelstromes nach der Tunnelspannung ( $d^2I/dU^2$ ). Die zweite Ableitung spielt für inelastisches Tunneln, d.h. für Prozesse, bei denen die Elektronen einen Teil ihrer Energie während des Tunnelns abgeben, eine wichtige Rolle. Diese wird benutzt, um in der inelastischen Tunnelspektroskopie Schwingungen des Substrates und der Adsorbaten zu vermessen.



**Abbildung 1.6:** Schwingungsspektroskopie durch inelastisch tunnelnde Elektronen. a) Strom-Spannungskurve mit zugehörigen Ableitungen b) und c), die mit Lock-In-Technik direkt gemessen werden können.

Abbildung 1.6 zeigt die erwartete Strom-Spannungskurve und die dazugehörige erste und zweite Ableitung für den Fall einer molekularen Schwingungsanregung. Liegt bei einer vorgegebenen Energie eine Molekülschwingung  $\hbar\omega$ , so öffnet sich ein inelastischer Tunnelkanal. Die Anzahl der tunnelnden Elektronen und damit auch der Tunnelstrom erhöht sich nun durch diese Anregung der Molekülschwingungen. Genau an dieser Stelle kommt es zu einem Anstieg des Tunnelstromes in der  $I/U$ -Kurve (Abb. 1.6(a)). Deutlicher zu erkennen sind diese hier stark schematisch dargestellten Steigungsänderungen als Stufen im  $dI/dU$ -Signal (Abb. 1.6 (b)) bzw. lokale Extrema in der  $d^2I/dU^2$ -Kurve (Abb. 1.6 (c)).

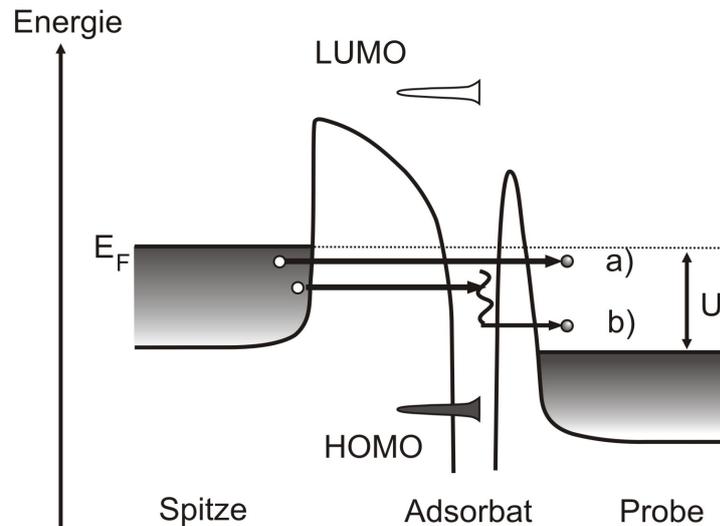
Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird der Ausdruck „ $dI/dV$ “ statt „ $dI/dU$ “ verwendet.

## 1.4 Manipulationsmethoden

Mit dem STM ist man ebenfalls im Stande, Strukturen, die einige Nanometer klein sind, gezielt zu verändern.<sup>28-31</sup> Auf diese Weise können Nanostrukturen aufgebaut und Oberflächenreaktionen wie Dissoziation,<sup>32</sup> Diffusion,<sup>33</sup> Umordnung von Molekülverbänden<sup>34</sup> oder Schalten zwischen verschiedenen Isomeren über Schwingungsanregungen<sup>4,7</sup> genauer untersucht werden. Man unterscheidet zwischen zwei grundlegenden Manipulationstechniken:

### 1. „Kräfteinduzierte Manipulation“:

- „Laterale Manipulation“: das Adsorbat wird parallel zur Oberfläche verschoben, ohne dass es dabei die Bindung zum Substrat verliert.
- „Vertikale Manipulation“: das Adsorbat wird zwischen Oberfläche und



**Abbildung 1.7:** Energieschema des Tunnelvorgangs mit zusätzlichem inelastischem Tunnelkanal: a) elastisch, b) inelastisch

Spitze übertragen und umgekehrt, wobei die Bindung zum Substrat gebrochen wird.

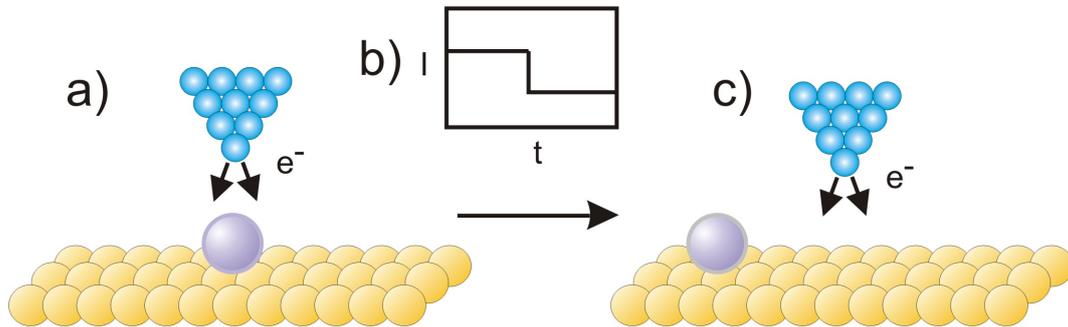
2. „Elektroneninduzierte Manipulation“: das Adsorbat wird nicht mit der Spitze über die Oberfläche bewegt, vielmehr werden Schwingungen und damit Reaktionen des Adsorbats durch Tunnelelektronen induziert.

In dieser Arbeit wird nur auf die elektroneninduzierte Manipulation näher eingegangen, da die laterale und vertikale Manipulation innerhalb meiner Diplomarbeit nicht zum Einsatz kamen.

### 1.4.1 Elektroneninduzierte Manipulation

Wie schon oben erwähnt ist die elektroneninduzierte Manipulation nicht durch Kräfte, sondern durch Tunnelelektronen vermittelt.<sup>12,13</sup> In Abbildung 1.7 ist das Energieschema des hierfür notwendigen inelastischen Tunnelns dargestellt.

Beim Abbilden der Oberfläche wird elastisches Tunneln verwendet, d.h. die Elektronen verlieren beim Tunneln keine Energie. Tunneln die Elektronen jedoch zunächst in ein Adsorbat, so kann ein Teil der Energie an das Adsorbat übertragen werden. Hierbei können die Elektronen ein elektronisch angeregten Zustand besetzen und nach der Relaxation das Adsorbat in einen schwingungsangeregten Zustand überführen. Es kommt so zum inelastischen Tunneln und somit zur Manipulation des Adsorbats.



**Abbildung 1.8:** Schematische Darstellung des Anregungsprinzips am Beispiel einer Diffusion

Die Schwingungsmoden können auch direkt durch die Elektronen angeregt werden. In einem Manipulationsexperiment wird am Anfang ein Bild mit Parametern, die ein wechselwirkungsfreies Abbilden der Oberfläche und der Moleküle ermöglichen, aufgenommen. Da die Wahrscheinlichkeit für inelastisches Tunneln sehr gering ist (1:1000), und nur ein Teil der inelastisch tunnelnden Elektronen beobachtbare Prozesse auslösen,<sup>35,36</sup> wird die Spitze über dem Adsorbat positioniert (Abb. 1.8 a), wodurch die Anzahl der ins Molekül tunnelnden Elektronen drastisch erhöht wird. Hierfür wird der Abstand zwischen Probe und Spitze konstant gehalten, der Rückstellkreis wird abgeschaltet und die Spannung für einige Hundert Milisekunden auf den Manipulationswert erhöht (im Falle von Amino-Nitro-Azobenzol-Moleküle ist ein typischer Wert 640 mV). Wird der Tunnelstrom währenddessen aufgenommen, zeigt ein Sprung im Tunnelstrom an, dass die Manipulation erfolgreich war (Abb. 1.8 b). Zum Schluss nimmt man noch ein STM-Bild auf und überzeugt sich vom Erfolg der Manipulation (Abb. 1.8 c).

In dieser Arbeit wurde die elektroneninduzierte Manipulation benutzt, um die Isomerisierung von *Amino-Nitro-Azobenzol-Moleküle* ( $C_{12}H_{10}N_4O_2$ ) auf dünnen Isolatorschichten (hier NaCl-Inseln) auf der Ag(111)-Oberfläche zu induzieren (siehe Kapitel 5).



## 2 Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel wird die verwendete Messapparatur vorgestellt. Das Konzept hierfür wurde von K. Schaeffer, S. Zoepfel und G. Meyer entwickelt und wird von der Firma CREATEC vertrieben.<sup>37-39</sup> Als erstes wird die Ultrahochvakuum(UHV)-Anlage beschrieben und im Anschluss daran das integrierte Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop vorgestellt.

### 2.1 UHV-System

Das UHV-System besteht im Wesentlichen aus vier Teilen, die durch Plattenventile voneinander getrennt sind. In Abbildung 2.1 sieht man, dass sich die Hauptkammer in Präparationskammer und STM-Kammer aufteilt. An der Präparationskammer befinden sich die mit Plattenventilen abgetrennten Nebenkammern, die sogenannte Ladekammer und der Moleküleinlass. Diese aus VA-Stahl gefertigte Anlage ist auf ein Stahlgestell aufgeschraubt, welches auf pneumatischen Schwingungsdämpfern gelagert wird. Im Folgenden werden die einzelnen Kammerteile inklusive der dazugehörigen Pumpen, sowie die verschiedenen Komponenten zur Präparation der Proben vorgestellt.

#### 2.1.1 Präparationskammer

Die Präparationskammer wird durch eine Kombination aus Ionengetterpumpe und Titansublimationspumpe, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt zusätzlich als Kryopumpe arbeiten kann, gepumpt. Der Druck in der Präparationskammer erreicht dann Werte von 5 bis  $9 \cdot 10^{-10}$  mbar. Die Turbomolekularpumpe der Ladekammer wird hauptsächlich zum Evakuieren der Präparationskammer verwendet, wie zum Beispiel, um nach dem Sputtern der Probe das Neon aus der Kammer zu pumpen. Ein mit flüssigem Helium kühlbarer Manipulator (Abb. 2.1) dient zum Transfer zwischen den einzelnen Präparationsschritten. Da der Manipulator in den drei Raumrichtungen beweglich sowie um seine eigene Achse rotierbar ist, kann er zur Positionierung der Probe vor die Kammer-Komponenten eingesetzt werden. Mit dem

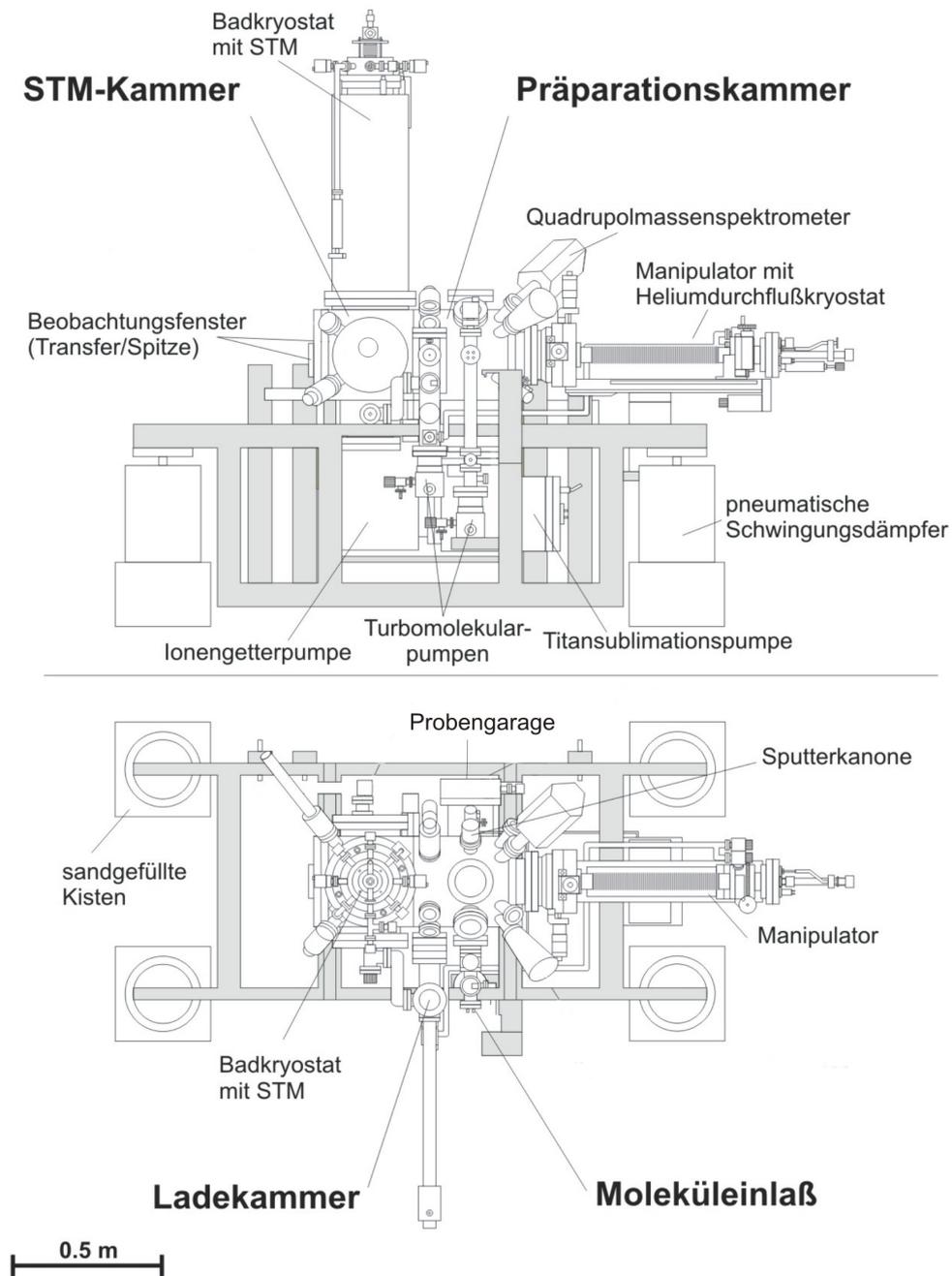


Abbildung 2.1: UHV-Anlage in der Frontansicht (oben) und Aufsicht (unten).<sup>40</sup>

Durchflussskryostaten des Manipulators sind Probentemperaturen von bis zu 17 K während der Präparation erreichbar. Zudem sind am Manipulator vier Zuleitungen angebracht, um die Probe heizen und dabei die Temperatur messen zu können.

Auf der sogenannten Probengarage können bis zu vier verschiedene Probenträger, ein Spitzenhalter, der zum Austausch der STM-Spitze notwendig ist und bis zu sechs magnetisch gehaltene Tunnelspitzen im Vakuum gelagert werden.

Eine Sputterkanone wird zum Ionenätzen der Metallproben (Säuberungszyklus) verwendet. Zur Charakterisierung des Restgasspektrums dient ein Quadrupolmassenspektrometer. Für die Beobachtung des Transfers und für die Positionierung der Proben dienen vier Fenster in verschiedene Richtungen und Ebenen der Kammer.

### 2.1.2 Ladekammer

Die Ladekammer bietet die Möglichkeit des Ein- und Ausschleusens von Proben oder Tunnelspitzen, ohne jedes Mal das Vakuum der gesamten UHV-Kammer brechen zu müssen. Der Transfer des Probenträgers erfolgt mit einem Transferstab, welcher mittels eines Magneten in die Präparationskammer geschoben wird. Auf diese Weise muss man nach dem Transfer nur die Ladekammer eine Nacht lang ausheizen, um einen Druck von weniger als  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar zu erreichen. Der Druck wird hier mit einer Heißkathode gemessen. Außerdem kann man über einen Wellenschlauch mit Ventil die an der Ladekammer befindliche Turbomolekularpumpe zum Abpumpen der STM-Kammer verwenden.

### 2.1.3 Moleküleinlass

In diesem Kammerteil erfolgt die Vorbereitung und Säuberung der in fester Form vorliegenden Moleküle. Der Moleküleinlass wird durch eine Kombination aus Turbomolekularpumpe und ölfreier Vorvakuumpumpe gepumpt. Durch die Trennung von Präparationskammer und Moleküleinlass ist man in der Lage, gesundheitsschädliche Moleküle (wie die in dieser Arbeit verwendeten Amino-Nitro-Azobenzol-Moleküle) zu untersuchen, ohne die Präparationskammer zu kontaminieren. Um ein Spalten der Moleküle am heißen Filament der Heißkathode zu vermeiden, wird der Druck hier mit einer Kaltkathode gemessen. Der Basisdruck liegt unterhalb der Messbarkeitsgrenze der verwendeten Messröhre ( $< 5 \cdot 10^{-9}$  mbar).

Das Ziel meiner Arbeit bestand darin, Azobenzol-Moleküle auf NaCl-Monolagen auf Ag(111) zu untersuchen. Die NaCl-Moleküle wurden mit Hilfe eines Elektronenstoßverdampfers mit integriertem Flux-Monitor verdampft. Der Verdampfer des Modells EFM 3 stammt von der Firma Omicron NanoTechnology und wurde zum Aufdamp-

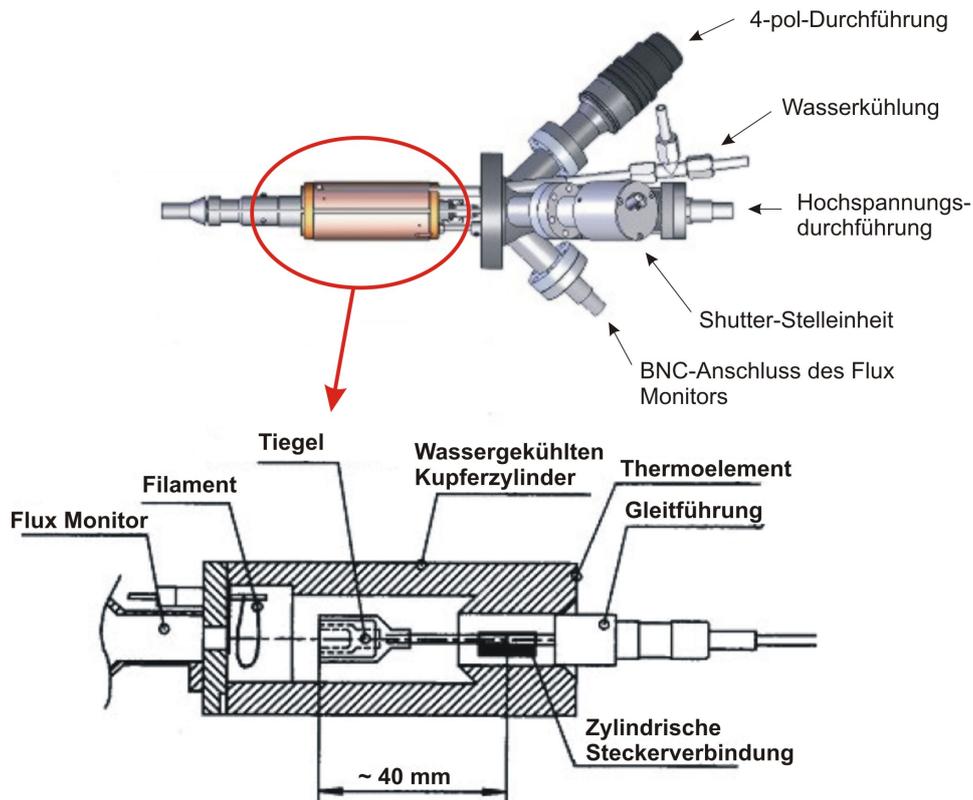
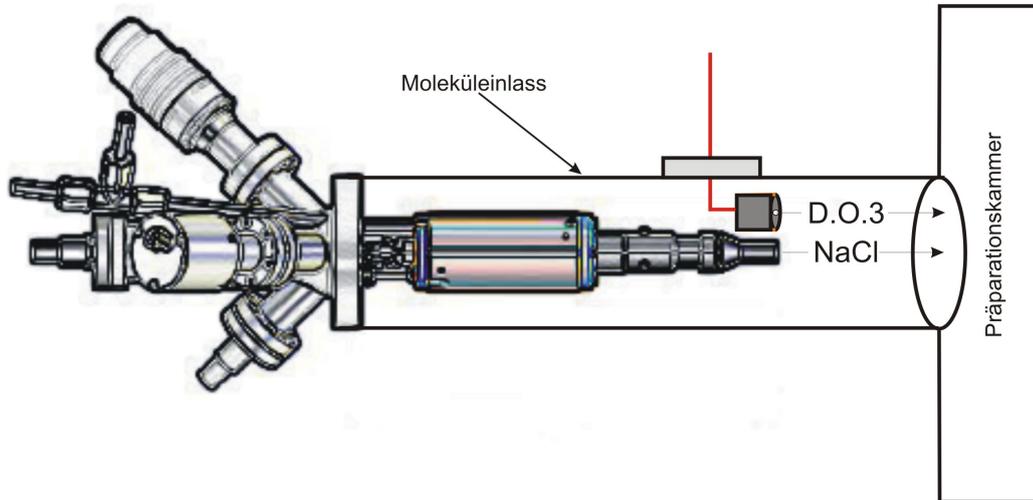


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau des Elektronenstoßverdampfers<sup>41</sup>

fen dünner Filme entwickelt. Es ist möglich ein hochschmelzendes Material in sub- und multiatomaren Schichtdicken zu verdampfen.<sup>41</sup>

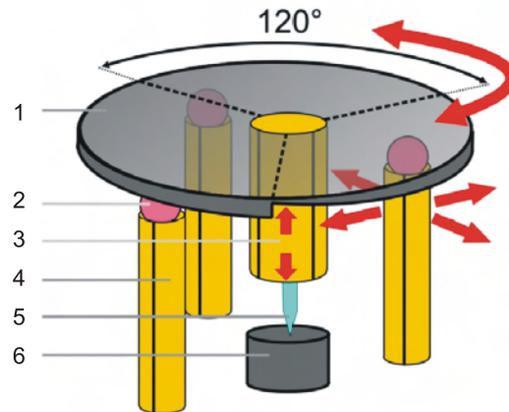
In Abbildung 2.2 ist der Aufbau des Verdampfers schematisch dargestellt. Der EFM wird von einem wassergekühlten Kupferzylinder umgeben. Im Inneren befindet sich der Schmelztiegel, in dem verschiedene Materialien eingefüllt werden können. Der Tiegel ist über eine zylindrische Steckerverbindung mit der externen Elektronik verbunden und kann mit einer Gleitführung in die richtige Position gebracht werden. Dem Tiegel gegenüber befindet sich das Filament, das Elektronen emittiert. Zwischen Schmelztiegel und Filament kann eine Spannung angelegt werden, wodurch Elektronen in Richtung des Schmelztiegels beschleunigt werden (dieser Elektronenstrom wird als Emissionsstrom bezeichnet). Treffen sie dort auf, wird ihre kinetische Energie in Wärme umgesetzt und das Material im Tiegel erhitzt. Ist die Temperatur des Materials hoch genug, gehen einzelne Atome in die Gasphase über und können den Tiegel nur durch die eingebaute Öffnung des Deckels verlassen. Die verdampften Moleküle oder Atome bewegen sich auf dem Weg zum Substrat durch den Elektronen-



**Abbildung 2.3:** Konstellation der beiden Verdampfer im Moleküleinlass

strom und werden teilweise ionisiert. Der so entstehende Ionenstrom kann mit Hilfe des integrierten Flux Monitors gemessen werden. Da der Ionenstrom proportional zur verdampften Materialmenge ist, kann dadurch eine Verdampfungsrate bestimmt werden. Der Emissionsstrom ist abhängig vom Abstand des Tiegels zum Filament, welches man durch die Gleitführung (siehe Abb. 2.2) variieren kann. Die in dieser Arbeit gezeigten Präparationen sind alle mit dem maximalen Tiegel-Filament-Abstand durchgeführt worden. An dieser Stelle ist noch zu bemerken, dass die Konstruktion des Verdampfers das Messen des Tiegel-Temperatur nicht zulässt. Zwar existieren Eich Tabellen, die die Temperatur abhängig von der Heizleistung angeben, allerdings gelten diese Tabellen für Temperaturen ab  $1000^{\circ}\text{C}$  und Spannungen ab  $600\text{ V}$ .

Die Azobenzol-Moleküle werden aus einer von mir konstruierten Knudsenzelle verdampft. Die Zelle besteht aus  $0,1\text{ mm}$  dickem Tantalblech. Auch hier sorgt ein Deckel mit Austrittsloch dafür, dass die Moleküle den Ofen nur in Richtung des Substrats verlassen können. Der Ofen ist über zwei Zuleitungen an einer elektrischen Durchführung befestigt, welcher sich beim Anlegen eines Stromflusses durch Joulesche Wärme erhitzt. Die Temperatur wird mit einem NiCr/Ni Thermoelement gemessen. Die Zelle ist so konstruiert, dass ein gleichzeitiger Betrieb der beiden Verdampfertypen (EFM und Knudsenzelle) möglich ist. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 2.3 verdeutlicht.



**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung eines STM-Kopfes. 1) Laufring, 2) Saphirkugel, 3) Zentralpiezo, 4) Äußere Piezos, 5) Tunnelspitze, 6) Probe

### 2.1.4 STM-Kammer

Der linke Teil der Hauptkammer, die STM-Kammer, ist mit einem Heliumbadkryostat bestückt. Der Kryostat besteht aus zwei Tanks, einem mit flüssigem Helium (Siedetemperatur 4,2 K) gefüllten inneren und einem mit flüssigem Stickstoff (Siedetemperatur 77 K) gefüllten äußeren Tank. Betrachtet man die Siedepunkte der beiden Flüssigkeiten, so sieht man, dass der äußere Tank zur thermischen Abschirmung des inneren dient, wodurch die Standzeit des Heliums im inneren Kryostat erhöht wird. Es gibt mehrere Möglichkeiten, wie man einen Druck von  $10^{-11}$  mbar im Inneren der STM-Kammer erzeugen kann. Die kalten Wände des Kryostaten wirken als effektive Kryopumpe und erzeugen vor allem während der Probenpräparation einen Druck von  $10^{-11}$  mbar. Mit geöffnetem Plattenventil wird die Kammer über die Präparationskammer gepumpt. Alternativ ist es ebenfalls möglich über eine direkte Verbindung zur Ladekammer mit der Turbomolekularpumpe die STM-Kammer zu pumpen. Zusätzlich existiert eine 2 l/s-Ionenpumpe im STM-Kammer für mögliche Druckstöße während des Probentransfers und beim Füllen des Kryostaten mit flüssigem Helium.

Der Kryostat trägt das zentrale Element der Anlage, den STM-Kopf. Dieser wird im nächsten Abschnitt näher erläutert.

## 2.2 STM-Kopf

Wie schon im vorherigen Abschnitt erwähnt, ist der wesentliche Teil eines jeden Rastertunnelmikroskops der STM-Kopf (Abb. 2.4). In ihm befinden sich die Probe, die Piezokeramik mit der Tunnelspitze und die Piezoelemente, die für die Bewegung der Spitze zuständig sind. Die Steuerung durch die vier piezoelektrischen Keramiken in Röhrenform (kurz Piezos genannt) beruht auf dem inversen piezoelektrischen Effekt. Dieser besagt, dass sich die Keramik beim Anlegen einer äußeren Spannung verformt, so dass je nach Polarität eine Dehnung bzw. Stauchung der Keramik erreicht wird. Solch ein Piezo dehnt sich bei einer Temperatur von 5 K um 0,7 nm pro Volt aus, wodurch die STM-Spitze auf der Nanometer-Skala bewegt werden kann.

Die STM-Spitzenhalterung ist an einem zentralen Piezo im Zentrum des Laufrings angebracht (Abb.2.4). Der auf Saphirkugeln liegende Laufring ruht auf drei äußeren Röhrenpiezos. Durch das Anlegen von Spannungen an die Piezos bewegt sich der Laufring nach dem „slip-stick-Prinzip“ in der x- und y-Richtung. Dabei werden alle drei Piezos langsam in die zu bewegendende Richtung ausgelenkt, was eine Bewegung des Laufringes in dieser Richtung zur Folge hat. Danach werden die Piezos plötzlich zurückgezogen, wodurch der Laufring der Bewegung der Piezos aufgrund seiner Trägheit nicht folgen kann. Für die Bewegung in die z-Richtung wurden in den Laufring drei Rampen gefräst (Abb.2.4). Dadurch kommt es bei einer Drehung des Laufrings zu einer Auf- oder Abwärtsbewegung der Spitze.

Um nun die Position der Spitze gegenüber der Probe auf Nanometerskala stabil zu halten, muss der STM-Kopf möglichst schwingungsgedämpft gelagert sein. Es existieren grob zwei Kategorien von Schwingungen. Zum einen sind dies die niederfrequenten Schwingungen im Bereich einiger Hertz, die durch Gebäudeschwingungen, Klimaanlage usw. entstehen. Zum anderen gibt es noch die hochfrequenten Störungen, verursacht z.B. durch die Elektronik und Eigenresonanzen des Systems. Das Schwingen des STM-Kopfes während des Rasterns über die Probe kann zum Beispiel das Eigenschwingen des Kopfes auslösen. Aus diesem Grund ist der Kopf so konstruiert, dass er eine hohe Eigenfrequenz hat (800-2000 Hz) und damit um einige Größenordnungen von den Eigenresonanzen der verwendeten UHV-Systeme (im Bereich von wenigen Hz) entfernt ist. Der STM-Kopf ist außerdem an drei Federn unter dem Kryostat aufgehängt, um ihn von Schwingungen der UHV-Anlage zu entkoppeln. Die Wirbelstromdämpfung (Abb. 2.5), bestehend aus drei Magneten und kupfernen Gegenstücken, verstärkt die Schwingungsisolierung. Trotz dieser Maßnahmen werden während der Messungen die Turbomolekularpumpen ausgeschaltet und die Vorpumpen vom UHV-System abgetrennt. Um die niederfrequenten Schwingungen zu dämpfen, ist der gesamte Kammer auf Luftdruckfüße gebracht. Die Füße

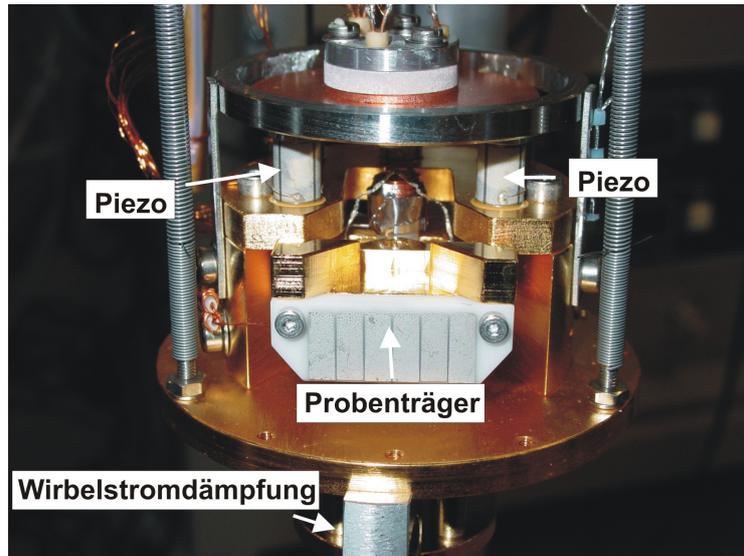


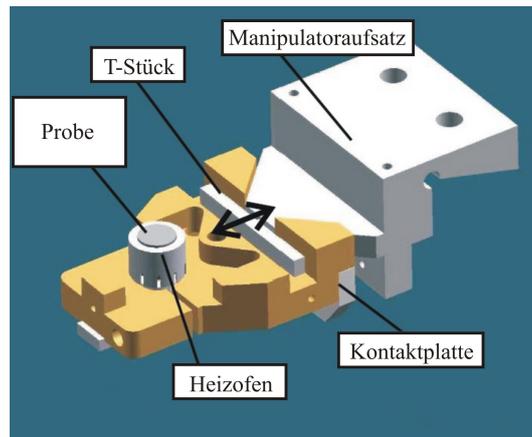
Abbildung 2.5: Aufnahme des STM-Kopfes mit eingesetztem Probenhalter

befinden sich jeweils in Sandkästen.

Die STM-Spitze wurde von mir aus einem 0,35 mm dicken Wolframdraht in Natronlauge elektrochemisch geätzt.<sup>42</sup> Nachdem die Form der Spitze mit einem Lichtmikroskop kontrolliert und in einer zylinderartigen Halterung aus Nickel befestigt wurde, erfolgt der Transfer ins Vakuum. Die Spitze wird nun für 2-3 Stunden mit Neon gesputtert, damit mögliche Oxidschichten von der Spitze abgetragen werden. Sollte während der Messungen die Spitze nach mehrmaligem Anlegen von Spannungen bis zu 10 V nicht scharf genug sein, wird eine „neue Spitze gezogen“. Dazu legt man mittels einer externen Spannungsquelle eine Spannung von  $\pm 100$  V an. Dann wird die Spitze angenähert und in Tunnelkontakt gebracht. Nach ca. einer Minute wird die Spitze ganz langsam zurückgezogen. Wie schon im vorherigen Abschnitt beschrieben, befinden sich noch mehrere Spitzen auf der Probengarage und können in-situ ausgewechselt werden.

### 2.3 Probenträger

Die Probenträger verwenden alle dasselbe Grunddesign (Abb. 2.6). Auf der vergoldeten Basisplatte aus Kupfer stehen zwei Blöcke hervor, die an die Schrägen des Manipulators gedrückt werden. Darunter befindet sich eine aus Keramik gefertigte Kontaktplatte mit vier Anschlüssen. Zwei der Kontakte werden mittels eines NiCr-Ni-Thermoelements zur Temperaturmessung am Probenträger benutzt. Die anderen



**Abbildung 2.6:** Probenhalter für Metallproben

zwei dienen zum Heizen der Probe. Wie man in Abb. 2.6 sehen kann, sitzt die Probe direkt über einem Heizofen. Dieser dient zum einen zum Heizen der Probe während der Präparation, zum anderen wird über dessen Zuleitungen auch die Tunnelspannung angelegt.



## 3 Die verwendeten Proben und Moleküle

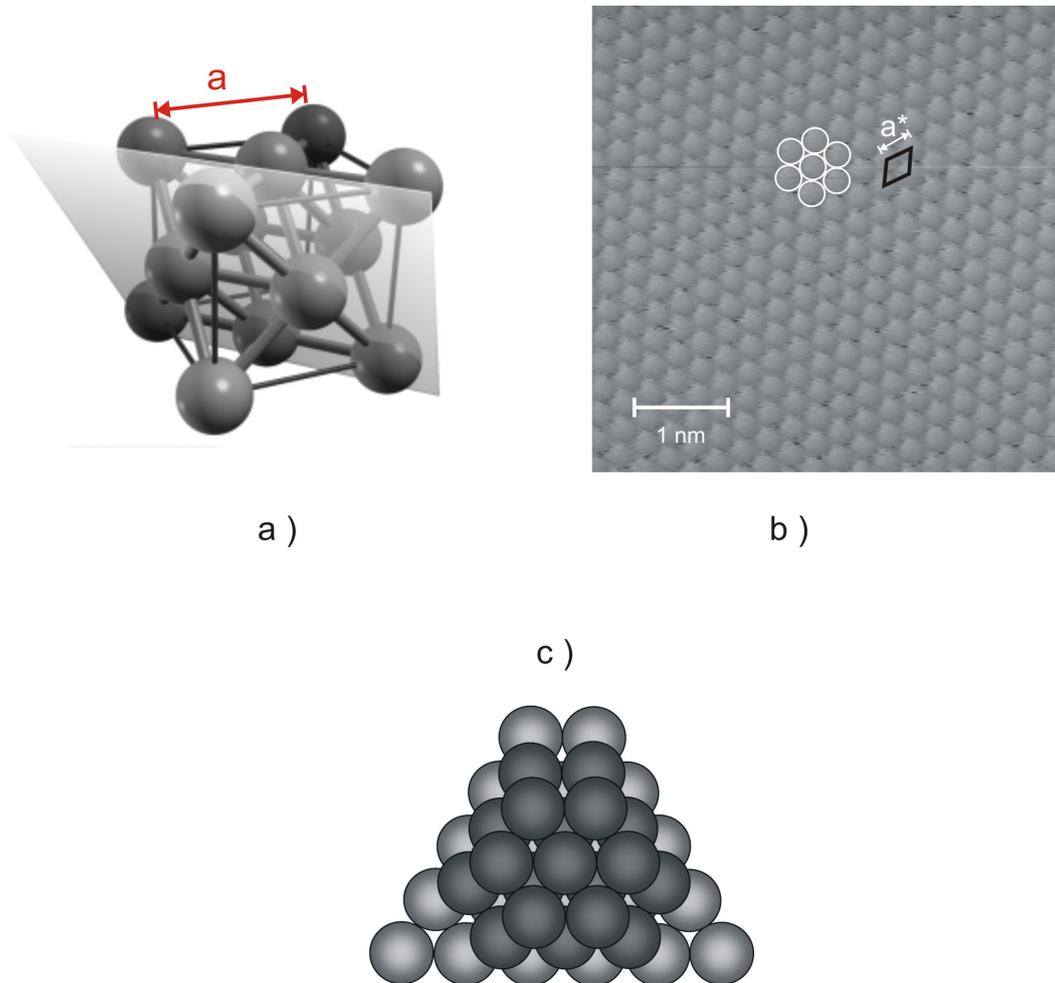
Im folgenden Kapitel wird zunächst das verwendete Substrat Silber(111) vorgestellt und deren saubere Präparation erläutert.

Auf dieses wird anschließend Natriumchlorid (NaCl) aufgedampft. Als letzter Präparationsschritt werden die Amino-Nitro-Azobenzol-Moleküle auf die Oberfläche und vor allem auf die zuvor erzeugten NaCl-Inseln aufgebracht. Bei diesem Molekül handelt es sich um ein Azobenzol-Derivat, das sich nur in seinen Endgruppen von anderen Azobenzolen unterscheidet.

### 3.1 Das Silber(111)-Substrat

Silber (chem. Zeichen: Ag) ist ein metallisches Element der ersten Nebengruppe des Periodensystems. Ag(111) ist die dicht gepackte Oberfläche eines Ag-Einkristalls, der eine fcc Struktur (engl.: face centered cubic) besitzt.<sup>43</sup> Die (111)-Ebene entsteht dadurch, dass die Koordinatenachsen im gleichen Abstand durchschnitten werden (Abb. 3.1 a). Ag(111) weist eine hexagonale Struktur mit sechszähliger Symmetrie auf (siehe STM-Aufnahme in Abb. 3.1 b). Die Gitterkonstante beträgt  $a = 0,409$  nm.<sup>43</sup> Daraus folgt, dass die Atome einen nächsten Nachbarabstand von  $a/\sqrt{2} = 0,289$  nm haben. Die Stufenhöhe, das heißt der Abstand zwischen zwei Schichten, beträgt  $a/\sqrt{3} = 0,236$  nm. Wie in Abbildung 3.1 c) dargestellt, ist die Stapelfolge ABCABC, sodass erst in der vierten Lage wieder ein Atom genau unter einem anderen liegt.

Die Elektronenkonfiguration von Silber ist  $[Kr]4d^{10}5s^1$ . Die  $4d$ -Schale von Silber ist vollständig und die  $5s$ -Schale zur Hälfte mit Elektronen gefüllt. Das heißt also, dass die metallischen Eigenschaften aus der  $5s$ -Schale folgen. In Abbildung 3.2 sieht man, dass sich das halb gefüllte  $s$ -Band mit den unbesetzten  $p$ -Bändern überlappen. Das führt in der (111)-Richtung zur Ausbildung einer Bandlücke um die Fermienergie. In diesen können elektronische Shockley-Oberflächenzustände entstehen.<sup>44,45</sup> Bei Ag(111) liegt die Unterkante dieser Oberflächenzustände bei  $-65$  meV.



**Abbildung 3.1:** a) Einheitszelle eines fcc-Kristalls mit eingezeichneter (111)-Ebene. Die Gitterkonstante beträgt  $a = 0,409$  nm. b) STM-Aufnahme der Ag(111)-Oberfläche in atomarer Auflösung. Nachbarabstand der Atome:  $a^* = a/\sqrt{2} = 0,289$  nm. Tunnelparameter:  $I = 77$  pA,  $U = 60$  mV,  $(5 \times 5)$  nm<sup>2</sup>. c) Stapelfolge: ABCABC

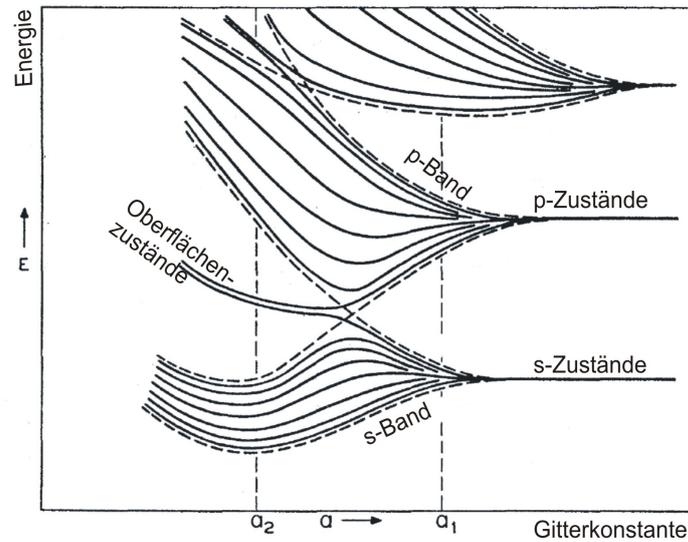


Abbildung 3.2: Energiespektrum für ein eindimensionales Gitter aus acht Atomen.<sup>45</sup>

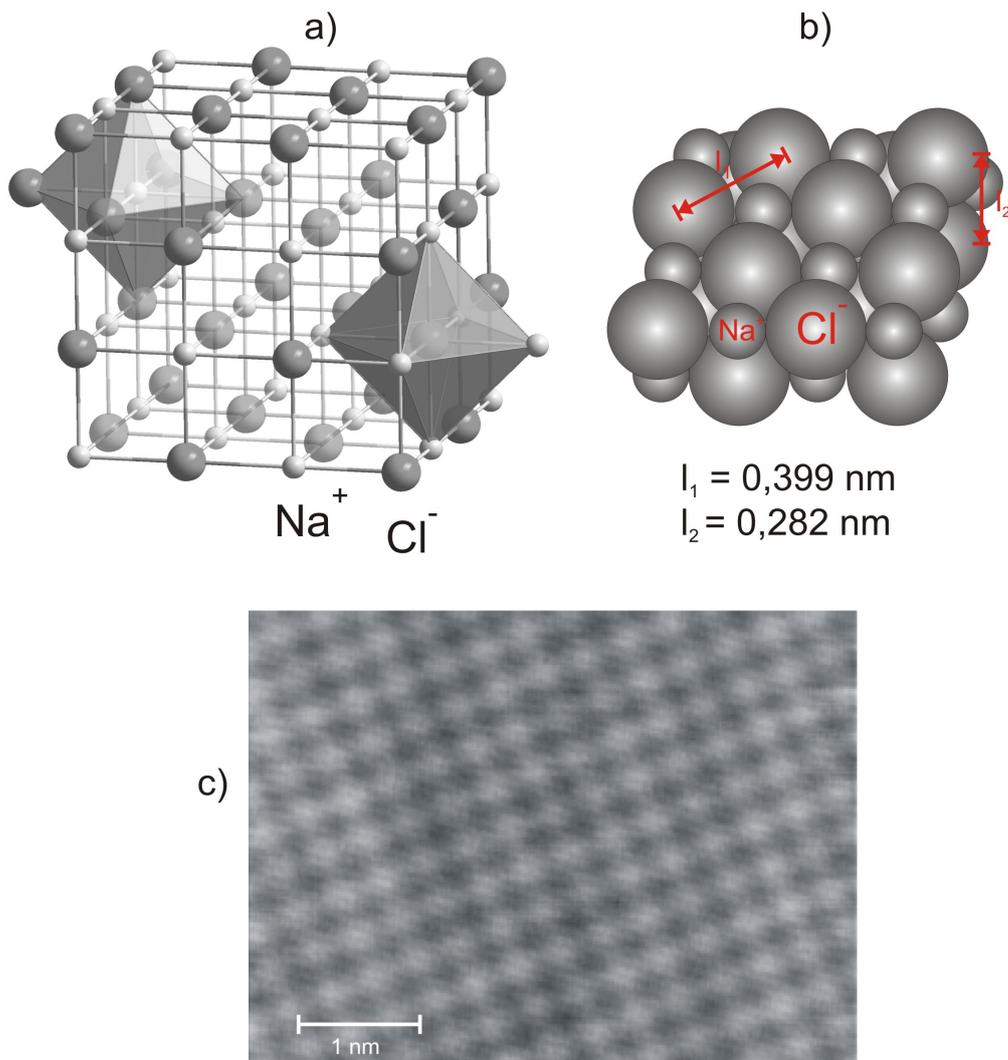
### 3.2 Das Natriumchlorid-Molekül

Der NaCl-Kristall besteht aus zwei sich durchdringenden fcc-Gittern und besitzt somit eine zweiatomige Basis. Jedes Na-Atom ist von sechs Cl-Atomen in Form eines Oktaeders umgeben und umgekehrt (Abb. 3.3 a). Die Gitterkonstante bei Zimmertemperatur beträgt  $a = 0.564$  nm. Die NaCl-Inseln, die innerhalb dieser Arbeit aufgedampft worden sind, haben eine (100)-Oberfläche (Abb. 3.3 b)). Die Oberflächenelementarzelle weist eine um den Faktor  $\sqrt{2}$  kleinere Gitterkonstante als die des Volumens auf:  $a/\sqrt{2} = 0,399$  nm (siehe die STM-Aufnahme in Abb. 3.3 c)). Weitere physikalische Eigenschaften sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

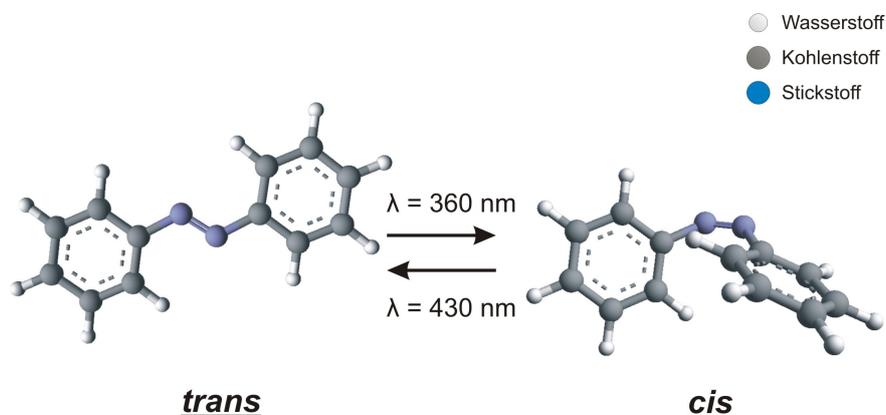
Molmasse $M$ [ $g \cdot mol^{-1}$ ]	58,44
Dichte $\rho$ bei 293,15 K [ $g \cdot cm^{-3}$ ]	2,17
Schmelzpunkt $T_S$ [K]	1073,8
Siedepunkt $T_B$ [K]	1750
Härte nach Mohs	2

Tabelle 3.1: Physikalische Daten von NaCl<sup>46</sup>

Die Präparation der NaCl(100)-Inseln auf der Ag(111)-Oberfläche wird im nächsten Kapitel ausführlich behandelt und deren Bedeckung und Eigenschaften charakterisiert.



**Abbildung 3.3:** a) NaCl-Kristallstruktur. b) Kugelmodell von zwei Lagen NaCl(100). c) STM-Aufnahme der NaCl(100)-Oberfläche in atomarer Auflösung.  $I = 0,29 \text{ nA}$ ,  $U = -252 \text{ mV}$ ,  $(5 \times 3) \text{ nm}^2$ . In den STM-Aufnahmen von NaCl sind es die Chloridionen, die als Hervorhebungen dargestellt werden.<sup>47-51</sup>



**Abbildung 3.4:** Geometrische Struktur der *trans*- und *cis*-Isomere des reinen Azobenzols. Die Strukturbilder wurden mit dem Programm „Arguslab“<sup>52</sup> berechnet. Zuerst wird die grobe Struktur der Moleküle vorgegeben. Danach wird mit einem weiteren Algorithmus die Geometrie optimiert.<sup>53,54</sup> Die Bilder entsprechen Rechnungen in der Gasphase.

### 3.3 Das Amino-Nitro-Azobenzol-Molekül

Das Molekül, das ich in meiner Arbeit untersucht habe, gehört zur Gruppe der Azobenzole. Diese Moleküle sind Modellsysteme für molekulare Schalter. Unter einem molekularen Schalter versteht man ein System mit mindestens zwei (meta-)stabilen Zuständen, die sich in ihren physikalischen und elektronischen Eigenschaften unterscheiden. Hierbei wird ein kontrolliertes und reversibles Schalten zwischen den Zuständen durch eine externe Stimulation, wie beispielsweise optischer oder elektronischer Anregungen benötigt. Die lichtinduzierte Schaltung wird als Photochromismus bezeichnet.

Das photochrome Azobenzol ist ein organisches Molekül und kommt in zwei verschiedene Stereoisomeren vor. Stereoisomere besitzen die gleiche chemische Struktur, unterscheiden sich aber in der räumlichen Anordnung der Atome. Das Azobenzol hat ein *cis*- und ein *trans*-Isomer. Die *cis-trans*-Photoisomerisation in der Gasphase ist ein sehr gut erforschtes Phänomen.<sup>55–57</sup>

Azobenzol ( $(C_6H_5) - N = N - (C_6H_5)$ ) besteht aus zwei Phenylringen, die über eine Stickstoff-Doppelbindung miteinander verbunden sind (Abb. 3.4). Der ausgestreckte *trans*-Zustand ist die thermodynamisch stabile Konfiguration, in dem das Molekül in einer planaren Konformation vorliegt. Unter Bestrahlung mit ultraviolett-

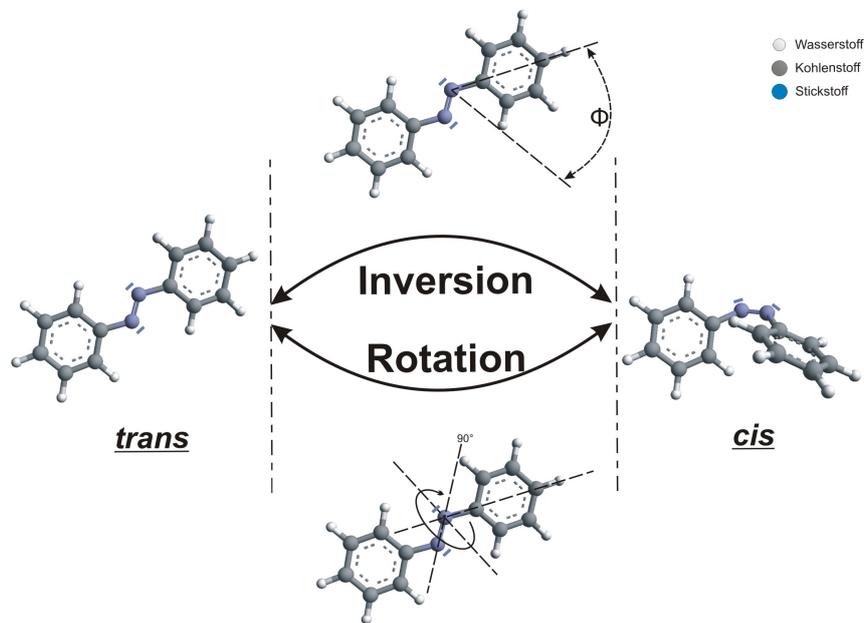


Abbildung 3.5: Isomerisierung des Azobenzols.

tem Licht der Wellenlänge  $\lambda \approx 360$  nm (entspricht einer Energie von 3,4 eV) kommt es zu einer Isomerisierung in den kompakten und nicht-planaren *cis*-Zustand.<sup>58</sup> Der umgekehrte Prozess wird durch Licht der Wellenlänge  $\lambda \approx 430$  nm (entspricht eine Energie von 2,9 eV) ausgelöst. Da der *cis*-Zustand metastabil ist, kann eine *cis-trans*-Isomerisation auch thermisch angeregt werden. Die Aktivierungsenergie hierfür liegt in der Gasphase im Bereich von 800 bis 1200 meV.<sup>2</sup> Wie man in Abbildung 3.4 sehen kann, liegen die beiden Phenylringe in der *cis*-Konfiguration näher zusammen, weshalb es zur sterische Abstoßung der beiden Ringe kommt. Sie zwingt einen Ring dazu, sich aus der Fläche des planaren *trans*-Zustandes herauszurotieren.

Für den Isomerisationsprozess existieren zwei mögliche Reaktionswege (Abb. 3.5):<sup>59</sup>

1. Die planare Inversion eines Phenylrings um eines der beiden Stickstoffatome von  $\Phi = -60^\circ$  (*trans*) bis  $\Phi = +60^\circ$  (*cis*), wobei  $\Phi$  der Winkel zwischen den Stickstoffatomen und dem ersten Kohlenstoffatom des Phenylrings entspricht.
2. Die Rotation um die Stickstoffdoppelbindung

Für ein auf der Oberfläche adsorbiertes Molekül scheint der Inversions-Reaktionsweg energetisch günstiger als die Rotation, da ein Großteil des Moleküls bei der Rotation angehoben werden müsste.<sup>4</sup> Aus diesem Grund ist Inversion eine weitaus wahrscheinlicherer Reaktionsweg für adsorbierte Moleküle.

Das in meiner Arbeit untersuchte Molekül heißt Amino-Nitro-Azobenzol. In Kapitel 5 wird dieses Molekül näher behandelt und die elektroneninduzierte Manipulation des Moleküls auf NaCl-Inseln detailliert vorgestellt.

## 3.4 Die Probenpräparation

### 3.4.1 Präparation der Ag(111)-Probe

Bevor man die Moleküle auf die Ag(111)-Oberfläche aufbringt, müssen sämtliche Adsorbate von der Probe entfernt werden. Dazu wird die Oberfläche zuerst gesputtert. „Sputtern“ ist der Beschuss der Oberfläche mit hochenergetischen Ionen. Für diesen Prozess, der auch als Ionenätzen bezeichnet wird, verwendet man Edelgase, wobei in meiner Arbeit Neon benutzt wurde. Bei einem Neon-Druck von  $3 \times 10^{-5}$  mbar werden die Neonatome an einem heißen Filament ionisiert und mit einer Energie von 1,3 keV auf die Silberprobe beschleunigt. So fließt ein Ionenstrom von etwa  $1,4 \mu\text{A}$ . Je größer der Ionenstrom ist, desto mehr Ionen treffen auf die Oberfläche und desto mehr Lagen werden auch abgetragen. Nach etwa 45 Minuten wird der Ätzzyklus beendet und man erhält eine reine aber sehr raue Oberfläche.

Damit sich die Oberfläche glättet, wird nun die Probe geheizt (siehe Abschnitt 2.3). Die thermische Energie, die den Silberatomen dabei zugeführt wird, erhöht die Mobilität der Silberatome, was zum Ausheilen der Oberfläche führt. Das Heizen über  $600^\circ\text{C}$  dauert in etwa so lange wie das vorherige Sputtern. Da nach Beenden des Heizvorgangs die Beweglichkeit der Silberatome drastisch abnimmt, erreichen wir durch langsames Abkühlen der Probe, dass sich die atomaren Stufenkanten zu Stufenbündeln zusammenlaufen, wodurch große Terrassen entstehen.

Anschließend wiederholt man den Sputter-Heiz-Zyklus allerdings mit kürzerer Dauer (etwa eine halbe Stunde jeweils). Nach zwei bis drei Zyklen erhält man eine saubere Oberfläche.

### 3.4.2 Präparation der NaCl-Moleküle

Für die Untersuchungen in den Kapiteln 5 und 6 wird NaCl thermisch verdampft. Das NaCl befindet sich dazu in einem von Molybdän ummantelten Keramik-Tiegel und wird mittels Elektronenstöße erhitzt. Die Funktionsweise und der Aufbau des Verdampfers wurde in Kapitel 2.1.3 erläutert. Da die NaCl-Moleküle eine hohe Wasseraffinität haben, müssen die Moleküle über einen längeren Zeitraum ausgegast werden, um vor allem die Wasserverunreinigungen zu entfernen. Ausgasen bedeutet, dass man die Moleküle über einen gewissen Zeitraum auf eine Temperatur kurz unterhalb

des Schmelzpunktes erhitzt. Im vorliegenden Fall wurden die NaCl-Moleküle ca. 28 Stunden mit folgenden Verdampferparametern ausgegast :  $I_{Fil} = 1,21$  A (Filamentstrom),  $I_{Emis} = 5$  mA (Emissionsstrom),  $I_{Flux} = 0,82$  nA (Fluxstrom) und  $U = 300$  V (Spannung). Das Produkt von Emissionsstrom und Spannung ergibt die Heizleistung von  $P = 300V \times 5mA = 1,5$  W. Zu Beginn des Ausgasens betrug der Druck im Moleküleinlass  $1,6 \times 10^{-8}$  mbar. Der Kammerdruck sollte mit der Zeit besser werden, wenn Verunreinigungen verdampft und abgepumpt sind. Nachdem die NaCl-Moleküle ausgegast wurden, folgt das Ausgasen der Azobenzole, worauf ich im nächsten Unterabschnitt eingehen werde.

Anschließend wird NaCl mit  $I_{Fil} = 1,28$  A,  $I_{Emis} = 9$  mA,  $I_{Flux} = 1,7$  nA und  $U = 300$  V 10 Minuten lang bei einem Kammerdruck von  $P_{Mol} = 1,9 \times 10^{-8}$  mbar auf die Ag(111)-Oberfläche aufgedampft. Dabei hat die Probe eine Temperatur von 24°C. Die Bedeckung wird über den Flux-Strom des Verdampfers und durch Ausmessen der bedeckten Bereiche in den STM-Bildern kalibriert.

#### 3.4.3 Präparation der Amino-Nitro-Azobenzol-Moleküle

Bevor man mit dem Ausgasen der Amino-Nitro-Azobenzole anfängt, müssen zwei Punkte beachtet werden:

1. Der Druck sollte nach der NaCl-Reinigung wieder im unteren  $10^{-9}$  mbar-Bereich sein.
2. Es empfiehlt sich den Elektronenstoßverdampfer weiterhin unter dem Verdampfungspunkt im Betrieb zu halten, damit sich die NaCl-Moleküle nicht mit dem Wasser bzw. Adsorbate aus dem Azobenzol-Ofen verunreinigen.

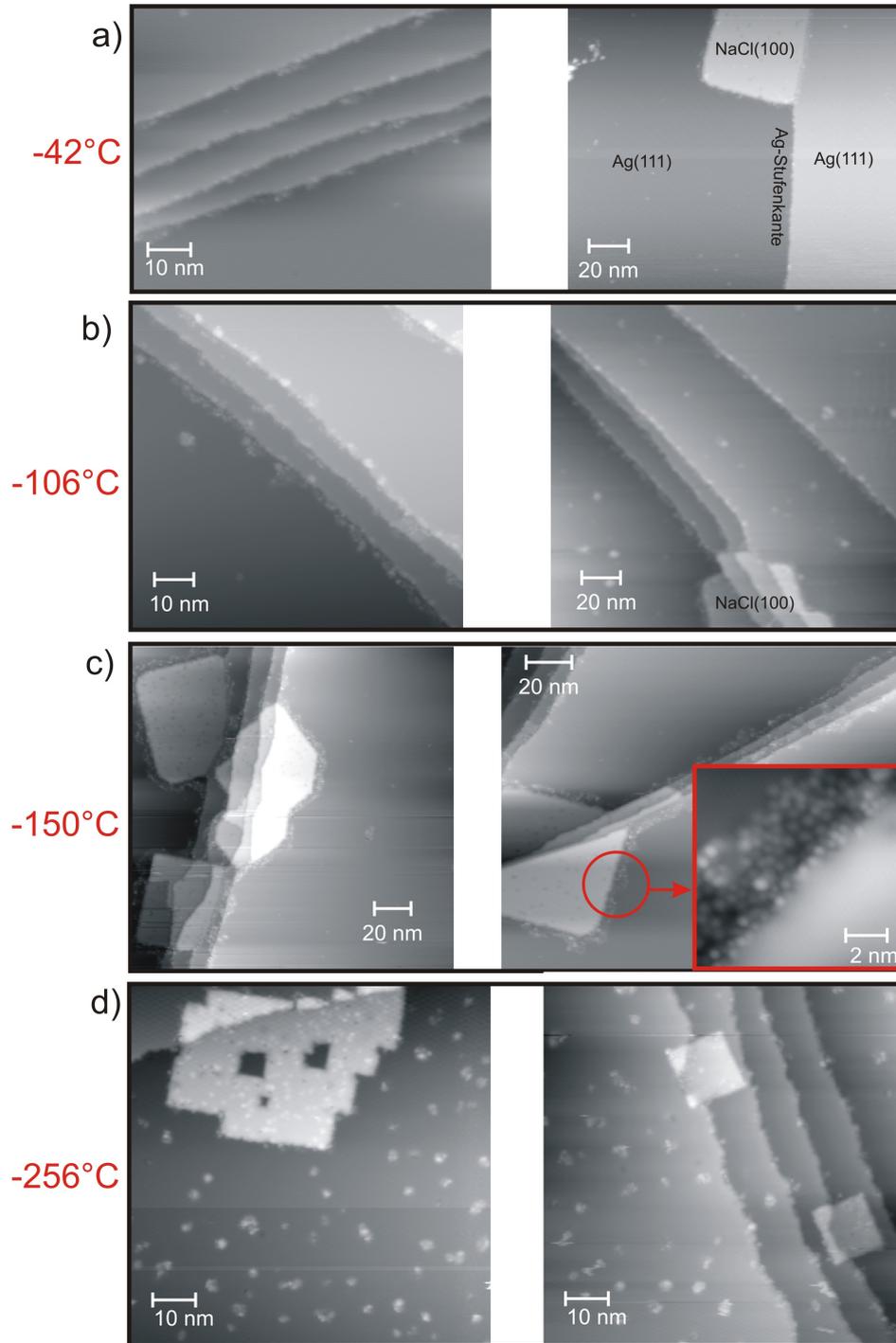
Die Amino-Nitro-Azobenzol-Moleküle haben laut Hersteller einen Schmelzpunkt von 206°C und wurden mittels einer selbstgebauten Knudsenzelle verdampft (siehe auch Abschnitt 2.3). Diese Moleküle wurden etwa zehn Stunden 5% unterhalb der Verdampfungstemperatur, was einer Ofentemperatur von 130°C entspricht, ausgegast. Bei der Präparation wurde die Knudsenzelle auf eine Temperatur von 136°C ( $I = 1,35$  A,  $U = 0,6$  V) geheizt, wodurch ein Druck von  $7,7 \times 10^{-8}$  mbar im Moleküleinlass entstand. Um die Diffusion der adsorbierten Moleküle auf Ag(111) und vor allem auf NaCl-Inseln zu unterbinden, wird die Probe während des Aufdampfens über den Durchflussskryostaten am Manipulator mit flüssigem Helium gekühlt und durch Gegenheizen auf einer konstanten Temperatur gehalten. Nach der Präparation wird die Probe auf 17 K abgekühlt und in das STM transferiert. Die Messungen werden dann bei 5 K durchgeführt.

Im Folgenden werden vier Präparationen mit unterschiedlichen Oberflächentemperaturen während des Aufdampfens der Azobenzol-Moleküle vorgestellt. In Abbildung 3.6 a) sieht man, dass sich bei einer Temperatur von  $-42^{\circ}\text{C}$  kaum Moleküle auf den Ag-Terrassen und den NaCl-Inseln befinden. An den Stufenkanten hingegen sieht man eine etwas höhere Bedeckung. Die Amino-Nitro-Azobenzol-Moleküle sind bei dieser Substrattemperatur sehr mobil, sodass ein Großteil der Moleküle an der Oberfläche nicht haften bleibt (Man sieht jedoch einen vernachlässigbar geringen Anteil der Moleküle an den Stufenkanten).

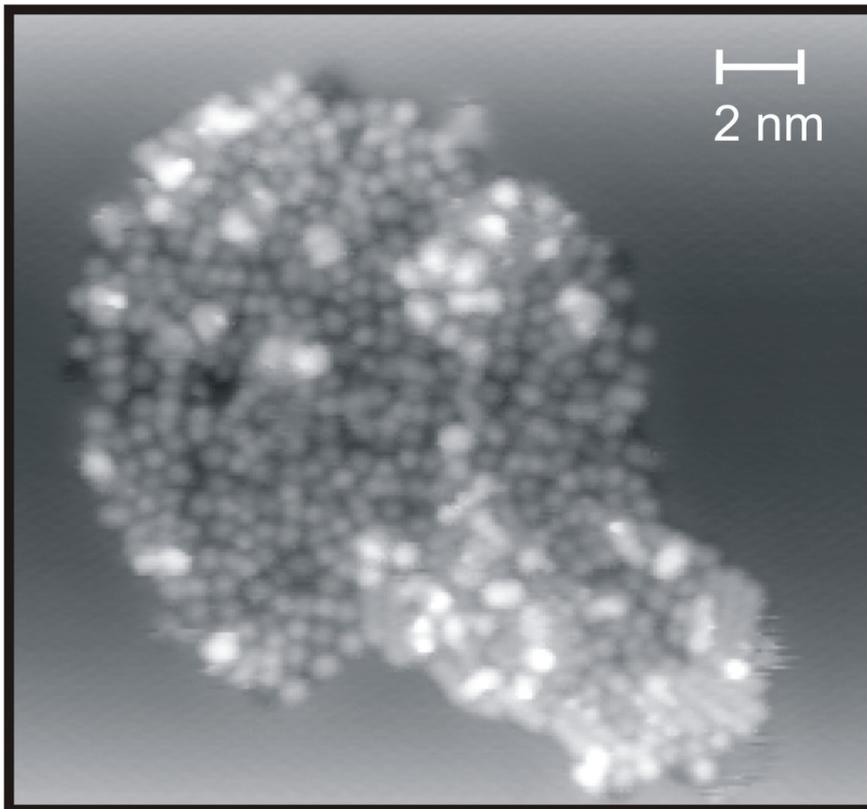
In Abbildung 3.6 b) hat man die Oberflächentemperatur auf  $-106^{\circ}\text{C}$  gesenkt. Dadurch bleiben die Moleküle auf der Oberfläche haften, diffundieren jedoch an die Stufenkanten. Auf den NaCl-Inseln sind allerdings immer noch keine Moleküle zu sehen. Da die Adsorbate auf NaCl von der Oberfläche sehr stark entkoppelt sind, führt das dazu, dass diese sehr schwach gebunden sind und leicht von den Inseln diffundieren können. Dieser Sachverhalt wird in Abbildung 3.6 c) sehr deutlich. Hier betrug die Substrattemperatur  $-150^{\circ}\text{C}$  und man sieht, dass die Moleküle sich entweder an den Stufenkanten oder an den Inselrändern ansammeln (bei den schwarzen Punkten auf den Inseln handelt es sich nicht um Kohlenmonoxid (chem. Zeichen: CO). Ich werde darauf im Kapitel 5 etwas näher eingehen). Um sicher zu gehen, dass es sich bei den weißen Punkten an den Inselkanten tatsächlich auch um Amino-Nitro-Azobenzol-Moleküle handelt, wird ein kleiner Bereich ausgewählt und vergrößert untersucht. In Abbildung 3.6 c) (mit roter Umrandung) kann man beobachten, dass bei den weißen Punkten eine einheitliche Struktur existiert, die charakteristisch für Azobenzole auf Metalloberflächen ist.<sup>4</sup> In Abbildung 3.7 sieht man einen Molekülhaufen auf einer Ag(111)-Terrasse. Ich werde im Kapitel 5 detailliert auf die Struktur der Amino-Nitro-Azobenzol-Moleküle und wie diese im STM abgebildet werden, eingehen.

Anschließend habe ich die tiefstmögliche Substrattemperatur (siehe Kapitel 2.1.1) von etwa  $-256^{\circ}\text{C}$  ausgewählt, um eine Diffusion der Moleküle von den NaCl-Inseln zu unterbinden. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.6 d) dargestellt. Zum einen sieht man, dass sich überall auf den Terrassen neben Einzelmolekülen auch Molekülcluster gebildet haben und zum anderen, dass sich diese Moleküle ebenfalls auf den NaCl-Inseln befinden, was für die weitere Untersuchungen noch viel wichtiger ist.

### 3. Die verwendeten Proben und Moleküle



**Abbildung 3.6:** STM-Übersichtsbilder der Präparation bei verschiedene Substrattemperaturen. a)(links)  $I = 79 \text{ pA}$ ,  $U = 0,307 \text{ V}$ ,  $(169 \times 144) \text{ nm}^2$ . (rechts)  $I = 79 \text{ pA}$ ,  $U = 0,307 \text{ V}$ ,  $(84 \times 66) \text{ nm}^2$ . b)(links)  $I = 74 \text{ pA}$ ,  $U = 0,272 \text{ V}$ ,  $(84 \times 84) \text{ nm}^2$ . (rechts)  $I = 74 \text{ pA}$ ,  $U = 0,272 \text{ V}$ ,  $(169 \times 169) \text{ nm}^2$ . c)(links)  $I = 0,11 \text{ nA}$ ,  $U = 0,334 \text{ V}$ ,  $(169 \times 169) \text{ nm}^2$ . (rechts)  $I = 0,11 \text{ nA}$ ,  $U = 0,334 \text{ V}$ ,  $(169 \times 137) \text{ nm}^2$ . d) (links)  $I = 45 \text{ pA}$ ,  $U = 0,275 \text{ V}$ ,  $(84 \times 84) \text{ nm}^2$ . (rechts)  $I = 38 \text{ pA}$ ,  $U = 0,174 \text{ V}$ ,  $(84 \times 84) \text{ nm}^2$ .



**Abbildung 3.7:** STM-Aufnahme einer Insel auf der Ag-Oberfläche.  $I = 0,11 \text{ nA}$ ,  $U = 0,334 \text{ V}$ ,  $(21 \times 21) \text{ nm}^2$ .

### *3. Die verwendeten Proben und Moleküle*

---

## 4 NaCl(100) auf Ag(111)

### 4.1 Einleitung

Bevor ich auf die Adsorption und Manipulation der Azobenzol-Moleküle auf dünnen NaCl-Schichten eingehe, werde ich die NaCl-Inseln in diesem Kapitel zunächst detailliert charakterisieren.

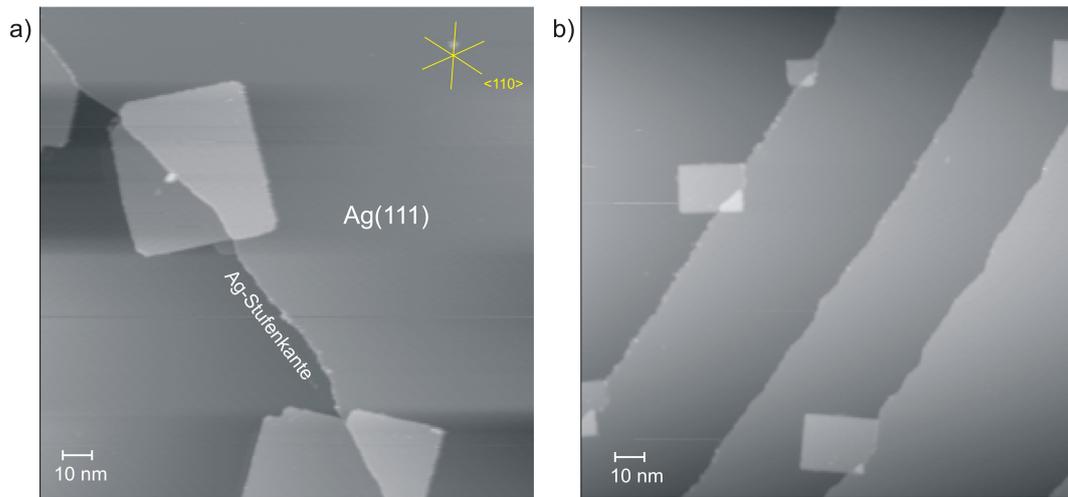
Dünne NaCl-Filme wurden bislang auf verschiedenen Metallen und Halbleitern gründlich untersucht.<sup>60,61</sup> Oftmals wurde Germanium(100) (chem. Zeichen: Ge) als Substrat gewählt, da die Gitterfehlanpassung von NaCl zum Germanium nur 0,5% beträgt. Dies ermöglicht eine defektfreie epitaktische Schichtbildung. NaCl(100) wächst in der ersten Schicht als eine Doppellage. Danach existiert ein Lage-für-Lage-Wachstum.<sup>62</sup> Schwennicke et al. haben das Wachstum von NaCl-Monolagen über monoatomaren Ge-Stufenkanten mit High-Resolution-LEED (LEED: Low Energy Electron Diffraction) untersucht und festgestellt, dass es an den Stufenkanten zu der Bildung einer sogenannten Carpet-Struktur kommt.<sup>63</sup> Hierbei überwachsen die NaCl-Inseln die Stufenkanten wie ein Teppich. Der vorgeschlagene Mechanismus beruht darauf, dass die NaCl-Lagen starke Coulomb-Wechselwirkungen mit den Stufenkanten vermeiden. Hierbei überwachsen die NaCl-Inseln die Stufenkanten nicht mit scharfen Winkeln, sondern es kommt zu einer elastischen Deformation der Regionen nahe Stufenkanten. Später konnte dieser Wachstumsmodus durch STM-Untersuchungen von Glöckler et al. bestätigt werden.<sup>64</sup> Auf Al(100) und Al(111) konnten Hebenstreit et al. die Bildung von NaCl(100)-Inseln mit STM an den Stufenkanten des Substrates bei Raumtemperatur beobachten.<sup>48,50</sup> Im Gegensatz zum Wachstum auf Germanium ist die erste NaCl-Lage keine Doppellage und es kommt auch nicht zu einem Lage-für-Lage-Wachstum bei höheren Schichten, sondern zu einem Vollmer-Weber-Wachstum. Hierbei ist die Wechselwirkung der Atome der aufgetragenen Lage untereinander größer als die zwischen aufgetragener Lage und Substrat. Dies führt zu einem Inselwachstum. Die Stufenkanten sind jedoch genau wie auf Ge(100) im Carpet-Mode überwachsen.

Die STM-Messungen von Bennowitz et al. zeigten ähnliches Wachstumsverhalten von NaCl auf Cu(111).<sup>65,66</sup> Es wurden sowohl (100)-terminierte Inseln mit zufälliger Orientierung, als auch welche, deren Orientierung in Bezug auf das Substrat

wohldefiniert ist, gefunden. Es wurde interpretiert, dass es zu einem „Einrasten“ der NaCl-Insel auf der Cu(111)-Oberfläche kommt. Die späteren Messungen von Repp et al. bestätigen die Arbeiten von Bennewitz.<sup>67</sup> NaCl(100) wächst hierbei im Anfangsstadium als eine Doppellage mit streng unpolaren Stufenkanten (Unter polaren Kanten versteht man Kanten, in denen alle Kantenionen nur  $Cl^-$ - oder nur  $Na^+$ -Ionen sind). Auf der Doppellage bilden sich Inseln einzelner zusätzlicher Monolagen. Es wurde gezeigt, dass die scheinbare Dicke der zwei ersten Lagen 0,32 nm beträgt, jedoch für Probenspannungen ab ca. 2 V stark ansteigt. Bis zu fünf Lagen NaCl können mit dem STM abgebildet werden.<sup>68</sup> Ein komplett anderes Verhalten wurde auf der Cu(211)-Oberfläche beobachtet. Hier sind nur die (311) Facetten mit NaCl bedeckt, die (111) Facetten hingegen nicht.<sup>51</sup>

Die LEED-Untersuchungen von Kramer et al. zeigten, dass die durchschnittliche Orientierung von NaCl-Einheitszellen auf Ag(100) parallel zu der des Substrats ist, wobei sich Rotationsmosaikien in der (001)-Ebene bilden.<sup>69</sup> NaCl-Kristallite sind um bis  $\pm 9^\circ$  um die mittlere Orientierung rotiert. Kramer kam zu dem Schluss, dass die Richtung der Substrat-Stufenkanten die Orientierung der NaCl-Inseln bestimmt. Auch hier existiert eine Carpet-Struktur der NaCl-Inseln über die Ag-Stufenkanten, was auch von Schneiders Gruppe durch STM-Messungen bestätigt wurde.<sup>70,71</sup> Im Gegensatz zu Kramers Interpretation, konnten Schneider et al. keine Abhängigkeit der Wachstumsorientierung von der Substrat-Stufenkantenrichtungen feststellen. Vielmehr wurden Inseln mit  $0^\circ$  Orientierung (Ag- und NaCl-Einheitszelle parallel) auf den Terrassen beobachtet. Inseln mit  $45^\circ$  Orientierung sind sehr selten und wachsen immer an Stufenkanten! Die erste Lage hat meistens eine Höhe von zwei Monolagen, jedoch werden auch Inseln mit einer Monolage beobachtet.

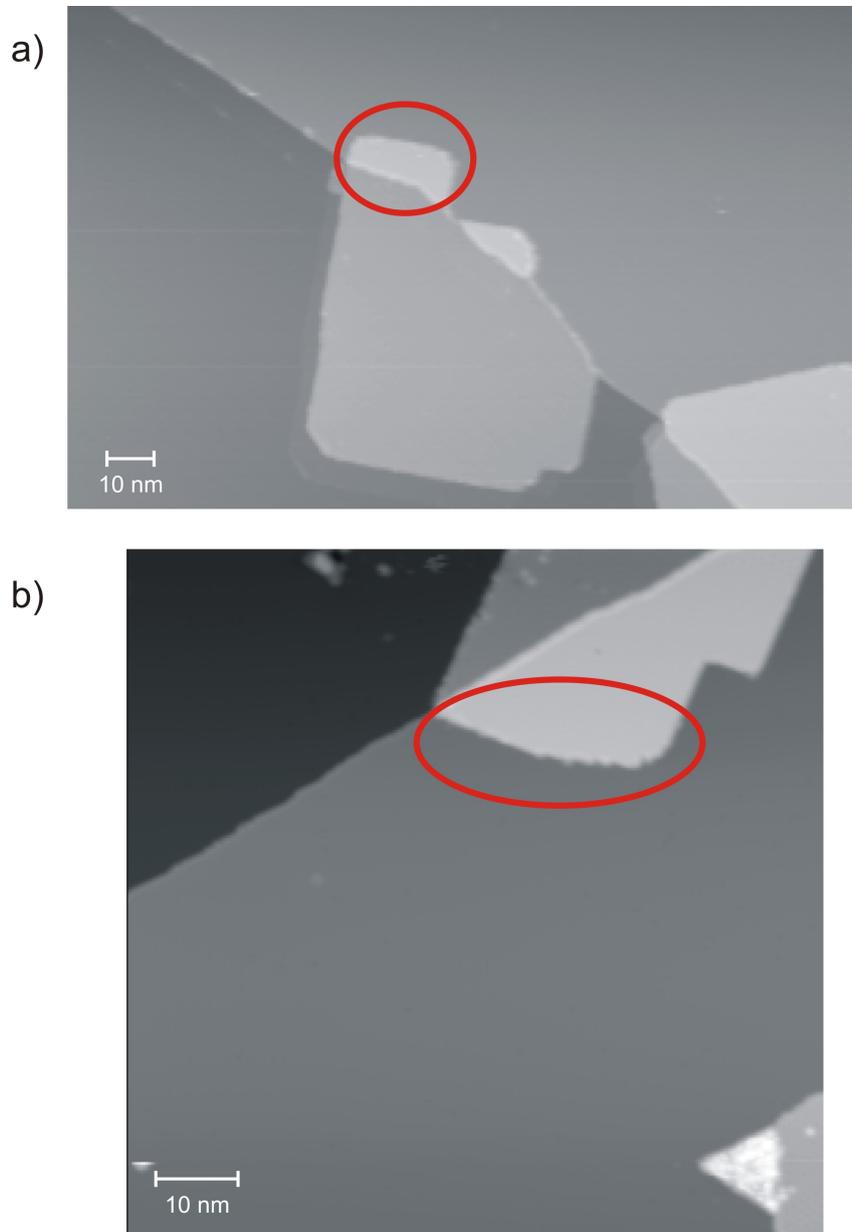
Aus diesen Resultaten erwarten wir für unsere Messungen, dass NaCl auf Ag(111) ebenfalls als eine Doppellage wächst und, dass es an den Stufenkanten ebenfalls zur Bildung der Carpet-Struktur kommt.



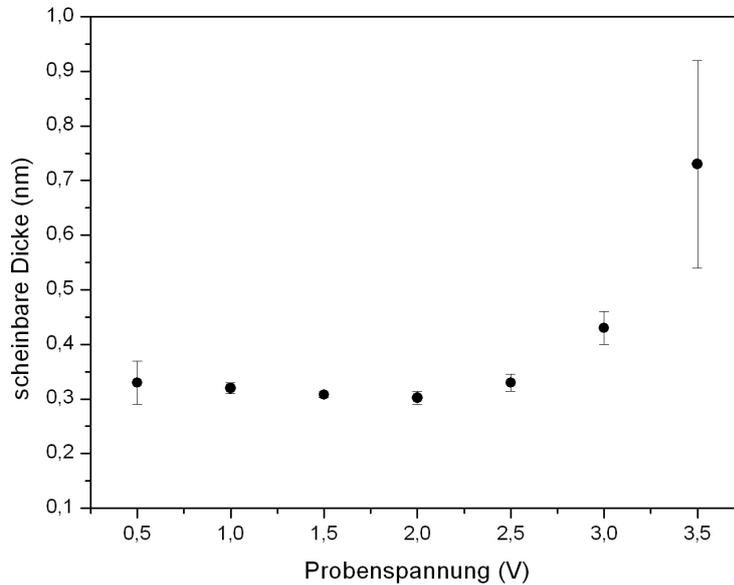
**Abbildung 4.1:** STM-Aufnahme von NaCl(100)-Inseln an den Stufenkanten von Ag(111).  
 a)  $I = 73 \text{ pA}$ ,  $U = 2,09 \text{ V}$ ,  $(169 \times 169) \text{ nm}^2$ . b)  $I = 0,11 \text{ nA}$ ,  $U = 1,58 \text{ V}$ ,  $(169 \times 169) \text{ nm}^2$

## 4.2 Wachstum von NaCl(100) auf Ag(111)

In diesem Kapitel werden die Messungen auf NaCl/Ag(111) vorgestellt und das Wachstum der NaCl-Inseln auf Ag(111) detailliert charakterisiert. In Abbildung 4.1 a) ist die Ag-Oberfläche und eine Ag-Stufenkante mit mehreren NaCl-Inseln abgebildet. An der rechteckigen Form der Inseln und an der atomaren Auflösung (Abb. 3.3 c) und 4.6 c)) sieht man, dass es auf Ag(111) ähnlich wie auf Cu(111) zur Bildung von (100)-terminierte NaCl-Inseln kommt. In Abbildung 4.1 sieht man deutlich, dass sich die Inseln alle an den Stufenkanten befinden und diese wie ein Teppich überwachsen. Da die Van-der-Waals-Wechselwirkung an den Stufenkanten größer als auf den ebenen Terrassen ist, beginnt das Wachstum der Inseln an den Ag-Stufenkanten. Die Inselkantenlängen erreichen Größen von bis zu 100 nm. Bei einer Bedeckung von etwa 0,2 ML sind große Teile der Ag(111)-Terrassen unbedeckt. Die Inseln haben überwiegend glatte und unpolare Kanten, jedoch gibt es ebenfalls Inseln, die zwar unpolare Kanten besitzen aber bei weitem nicht so glatt sind (Abb. 4.2). Dies liegt daran, dass die NaCl-Moleküle bei Raum-Temperatur nicht genügend kinetische Energie besitzen. So existieren ebenfalls Inseln mit unglatten Kanten.



**Abbildung 4.2:** STM-Aufnahme von NaCl-Inseln mit weniger glatten Kanten (mit rot gekennzeichnet). a)  $I = 73 \text{ pA}$ ,  $U = 2,09 \text{ V}$ ,  $(169 \times 108) \text{ nm}^2$ . b) Im unteren Abschnitt sieht man die dreieckförmige und polare NaCl-Insel.  $I = 0,24 \text{ nA}$ ,  $U = 2,09 \text{ V}$ ,  $(84 \times 84) \text{ nm}^2$



**Abbildung 4.3:** Scheinbare Dicke zweier NaCl-Lagen in Abhängigkeit der Probenspannung  $U$ . Der Tunnelstrom betrug dabei  $2,4 \cdot 10^{-10}$  A. Ab einem Spannungsbereich von 2,5 – 3 V steigt die scheinbare Dicke drastisch an.

#### 4.2.1 Die scheinbare Höhe einer NaCl-Doppellage

Wie schon in der Einleitung erwähnt, bildet NaCl auf den meisten Substraten keine Monolagen, sondern direkt eine Doppellage. Allerdings ist dieses Phänomen abhängig vom Substrat, so zum Beispiel wurden auf dem System NaCl/Al(111) Einfachlagen gefunden.<sup>48</sup>

Um die Frage zu beantworten, ob die NaCl-Inseln auf Ag(111) Einfach- oder Doppellagen sind, betrachten wir die Abbildung 4.3. In diesem Diagramm ist die scheinbare Höhe einer NaCl-Insel in Abhängigkeit von der Probenspannung aufgetragen. Man sieht, dass die Höhe weitgehend von der Spannung unabhängig ist und  $\approx 0,33$  nm beträgt. Für Probenspannungen ab etwa 2,5 V steigt die Höhe allerdings stark an. Die Höhe einer NaCl-Lage wurde bereits im Kapitel 3.2 vorgestellt und beträgt 0,282 nm. 0,33 nm ist bereits mehr als die geometrische Dicke einer einzelnen Lage, so dass es sich hier nicht nur um eine Lage handeln kann. Repp et al. führten Untersuchungen von NaCl auf Cu(311) durch und fanden heraus, dass eine NaCl-Lage im STM etwa 0,13 nm dünner erscheint als sie wirklich ist.<sup>49,51</sup> Das bedeutet, dass die Tunnelspitze bei einer Messung 0,13 nm näher an der Oberfläche ist, als sonst bei Messungen auf dem Metall, weil NaCl als eine Isolatorschicht wirkt und da der Tunnelvorgang auf

leitende Oberflächen angewiesen ist, steht die Spitze näher an der Oberfläche. Die Summe der scheinbaren Höhen der ersten Lage und der zweiten ergibt den gemessenen Wert von 0,33 nm. Also handelt es sich bei den beobachteten Inseln auf Ag(111) um eine NaCl-Doppelschicht. Aus früheren spektroskopischen Messungen am System NaCl/Cu(311) ist bekannt, dass die Leitungsbandunterkante der NaCl 2,4 V oberhalb des Fermi-niveaus des Substrates liegt.<sup>51</sup> Auf Ag(111) steigt die scheinbare Höhe im Spannungsbereich von 2,5–3 V stark an (Abb. 4.3). Das heißt wiederum, dass für Probenspannungen ab etwa 2,5 V die besetzten Zustände der Spitze im Bereich des Leitungsbandes des NaCl-Films liegen. Die Elektronen brauchen also nicht durch das NaCl zu tunneln, was zu einem stark mit der Spannung ansteigenden Tunnelstrom führt. Daraus schlussfolgert man, dass das Leitungsband des NaCl etwa 2,5–3 V oberhalb des Fermi-niveaus des Ag-Substrates beginnt. Die Messungen von Repp et al. am System NaCl/Cu(111) sind konsistent mit den hier vorgestellten Ergebnissen.<sup>67</sup>

#### 4.2.2 Inselbildung ab der zweiten Lage

Interessanterweise konnte ich auf Ag(111) mit meiner Präparation selten dritte Lagen auf den NaCl-Inseln beobachten. Die Anzahl der Inseln in der dritten Lage beträgt weniger als 1%. Hierbei wurden meistens dreieckförmige Inseln, wie in Abbildung 4.2 b) dargestellt, aber auch wenige rechteckige vorgefunden. Die dreieckigen Inseln weisen auf eine hexagonale Struktur hin und sind somit in NaCl (111) terminiert. Da NaCl zwei unterschiedlich geladene Ionen besitzt, ist die (111)-Oberfläche polar. Da die Bildung einer polaren Oberfläche einen sehr großen Energieaufwand benötigt, sind solche Inseln instabil und sehr selten zu finden. Aufgrund dieser Instabilität ist die Oberfläche einer polaren Insel sehr rau (Abb. 4.2 b)). Solche polaren NaCl(111)-Inseln wurden von Hebenstreit et al. mit dem STM auf Al(111) beobachtet.<sup>50</sup> Auf eine quantitative Untersuchung dieser Inseln wird in dieser Arbeit nicht eingegangen.

#### 4.2.3 Atomare Auflösung und ein Adsorptionsmodell von NaCl auf Ag(111)

In Abbildungen 3.3 c) und Abbildung 4.4 ist die atomare Auflösung einer NaCl-Doppellage auf Ag(111) gezeigt. Die atomare Korrugation auf NaCl/Ag(111) ist unabhängig von der Polarität der Tunnelspannung und zeigt nur eine Spezies als Erhebung (Abb. 3.3 c). Alle früheren STM-Untersuchungen von NaCl, die ich in

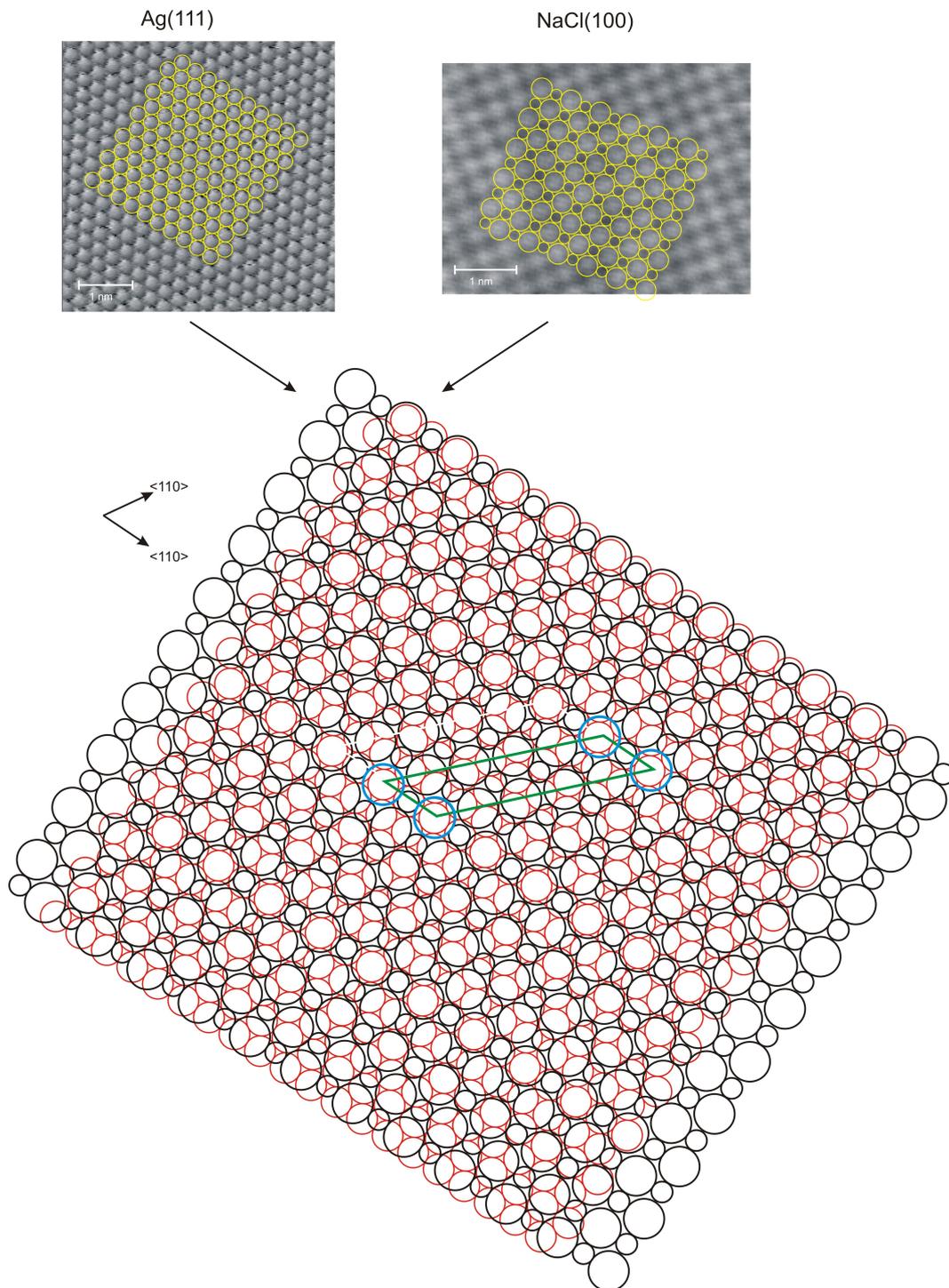
der Einleitung vorgestellt habe, stimmen damit überein.<sup>48,49,51,63</sup> Hebenstreit et al. haben am System NaCl/Al(100) Rechnungen durchgeführt und dabei herausgefunden, dass es die Cl-Ionen sind, die in den NaCl-Inseln als Erhebungen abgebildet werden.<sup>48</sup> Dieser Sachverhalt wurde von Repp et al. experimentell belegt.<sup>51</sup> Am System NaCl/Ag(111) beträgt der Abstand der Erhebungen in der atomaren Auflösung (Abb. 3.3 c) 0,39 nm. Daraus folgt, dass auch in diesem System bei atomarer Auflösung nur eines der beiden Ionen abgebildet wird. Wir gehen davon aus, dass man ebenfalls die Cl-Ionen als Erhebungen sieht. In der dritten Lage sieht das atomare Gitter wie in der zweiten Lage aus. Da nun in höheren Lagen der Einfluss des Substrates abnimmt, sollte die atomare Auflösung der auf anderen Substraten (in höheren Lagen) entsprechen. Das heißt es sollten ebenfalls die Cl-Ionen abgebildet werden.

Um das Wachstum von NaCl auf Ag(111) beschreiben zu können, wird ein Modell aufgestellt, welches sich auf die atomare Auflösung von Ag(111) und NaCl(100) bezieht. Dazu werden die beiden Gitter aufeinander gelegt. Wie in Abbildung 4.4 dargestellt, und unter Berücksichtigung der STM-Genauigkeit von  $\pm 5^\circ$ , ergibt sich eine  $p(2 \times 6)$ -Struktur mit  $\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 6 & 2 \end{pmatrix}$  als Überstrukturmatrix. So liegt jedes sechste Cl-Ion und in der anderen Richtung jedes zweite Cl-Ion auf einem Ag-Atom. Die Fehlanpassung der beiden Gittern beträgt hier 4%. An dieser Stelle muss man bemerken, dass dieses Modell mit Vorsicht zu genießen ist. Es kann hier keine Aussage darüber getroffen werden, ob die Cl-Ionen auf die Ag-Atome oder zwischen zwei benachbarten Ag-Atome liegen. Für eine genauere Analyse der Adsorptionseigenschaften sind weitere Instrumente wie LEED erforderlich.

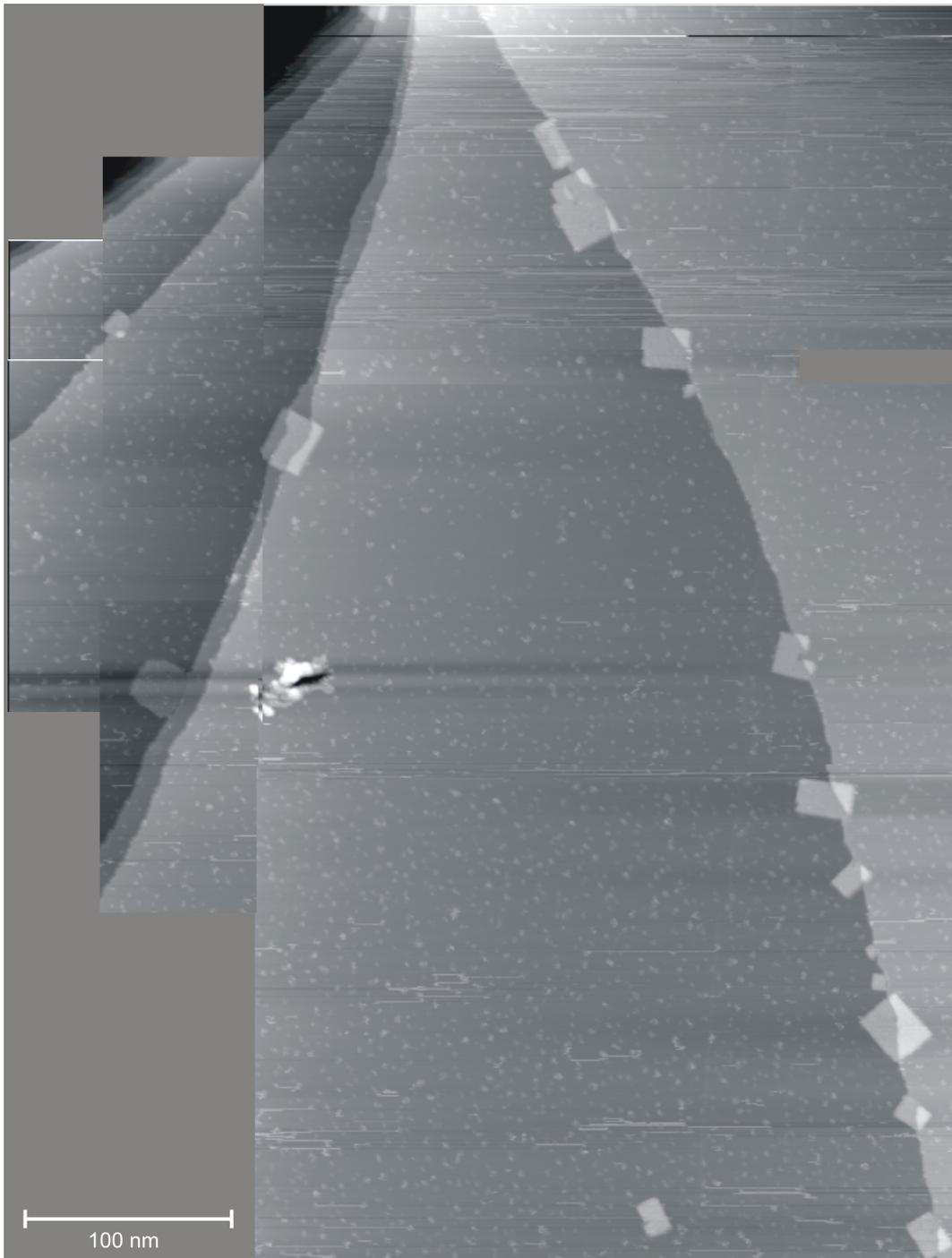
Betrachtet man die Inselorientierungen an den Stufenkanten (Abb. 4.5), so scheint es zunächst, als ob die Inseln ohne bevorzugte Orientierung auf dem Ag(111)-Substrat aufwachsen. Vergleicht man jedoch die Winkel zwischen Kanten verschiedener Inseln, so stellt man fest, dass die meisten einen Winkelunterschied von  $0^\circ$ ,  $60^\circ$  bzw.  $120^\circ$  besitzen (Beispiel: Abb. 4.5). Die Inseln wachsen also bevorzugt in Richtung der sechs Hauptsymmetrierichtungen des Ag(111)-Substrats und haben deshalb einen Winkelunterschied von  $n \times 60^\circ$ . Besonders deutlich ist dies in Abbildung 4.1 b) zu sehen. Hier sind die abgebildeten Inseln alle nahezu parallel.

#### 4. NaCl(100) auf Ag(111)

---



**Abbildung 4.4:** Durch Aufeinanderlegen der beiden Kugelmodelle, die jeweils aus der atomaren Auflösung der jeweiligen Oberfläche stammen, ergibt sich eine  $p(2 \times 6)$ -Überstruktur, deren Einheitszelle mit grün gekennzeichnet ist.



**Abbildung 4.5:** Übersichtsbild. Die weißen Punkte sind die Amino-Nitro-Azobenzol-Moleküle und -cluster, die im nächsten Kapitel besprochen werden. Das Bild ist aus verschiedenen STM-Bildern zusammengesetzt.  $I = 33 \text{ pA}$ ,  $U = 0,376 \text{ V}$ ,  $(460 \times 1050) \text{ nm}^2$ . Die relativ helle und nicht abbildbare Stelle ist typisch für einen Zusammenstoß der Spitze mit der Probe (Tip-Crash).

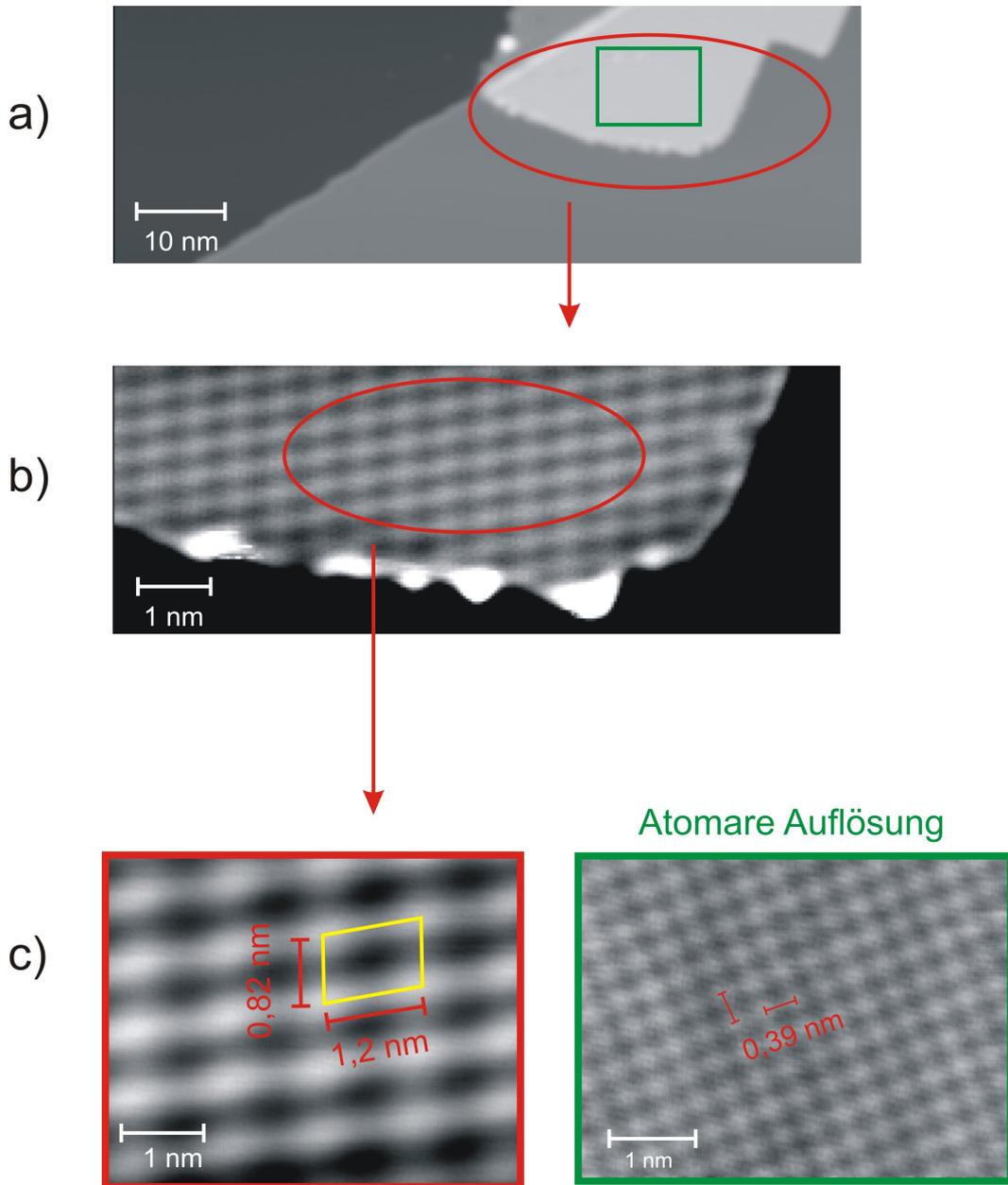
#### 4.2.4 Ein neues elektronisches Phänomen

Erhöht man die Spannung während des Messens, so sieht man auf den NaCl-Inseln ein neues Gitternetz (Abb. 4.6). Dieses Netz ist gegenüber dem atomaren NaCl-Gitter um etwa  $12^\circ$  gedreht und besitzt eine  $1,2 \text{ nm} \times 0,82 \text{ nm}$  große Einheitszelle. Die erste Vermutung ist, dass wir durch die große Gitterfehlانpassung der Inseln mit dem Ag-Substrat ein Moiré-Muster beobachten. Durch Überlagerung von periodischen Strukturen entstehen neue Linien und Strukturen, die als Moiré-Muster bezeichnet werden. Schneider et al. konnten auf Ag(100) zwei Typen von NaCl-Inseln finden: Inseln mit  $0^\circ$ - und mit  $45^\circ$ -Orientierung zum Substrat. Für die Inseln mit  $0^\circ$ -Orientierung, welche einen Gitterfehlانpassung von 38% mit dem Ag-Substrat haben, wurde ein Moiré-Muster mit einer Periodizität von 1,2 nm beobachtet. Jedoch war dieses sehr schwach ausgeprägt und somit widmeten sich Schneider et al. der Untersuchung der Moiré-Muster von Inseln mit  $45^\circ$ -Orientierung. An diesen wurde eine Periodizität von 7,8 nm gemessen.<sup>70</sup> Man schaut sich nun das Model in Abbildung 4.4 an und versucht die beiden Gittern so übereinander zu legen, dass die beobachtete Struktur zustande kommt. Dazu müsste jedes vierte Cl-Ion und in der anderen Richtung jedes dritte Cl-Ionen auf einen Ag-Atom liegen. Man merkt schnell, dass dies ohne weiteres nicht möglich ist. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich bei dem Muster in Abbildung 4.6 nicht um ein Moiré-Muster handeln kann.

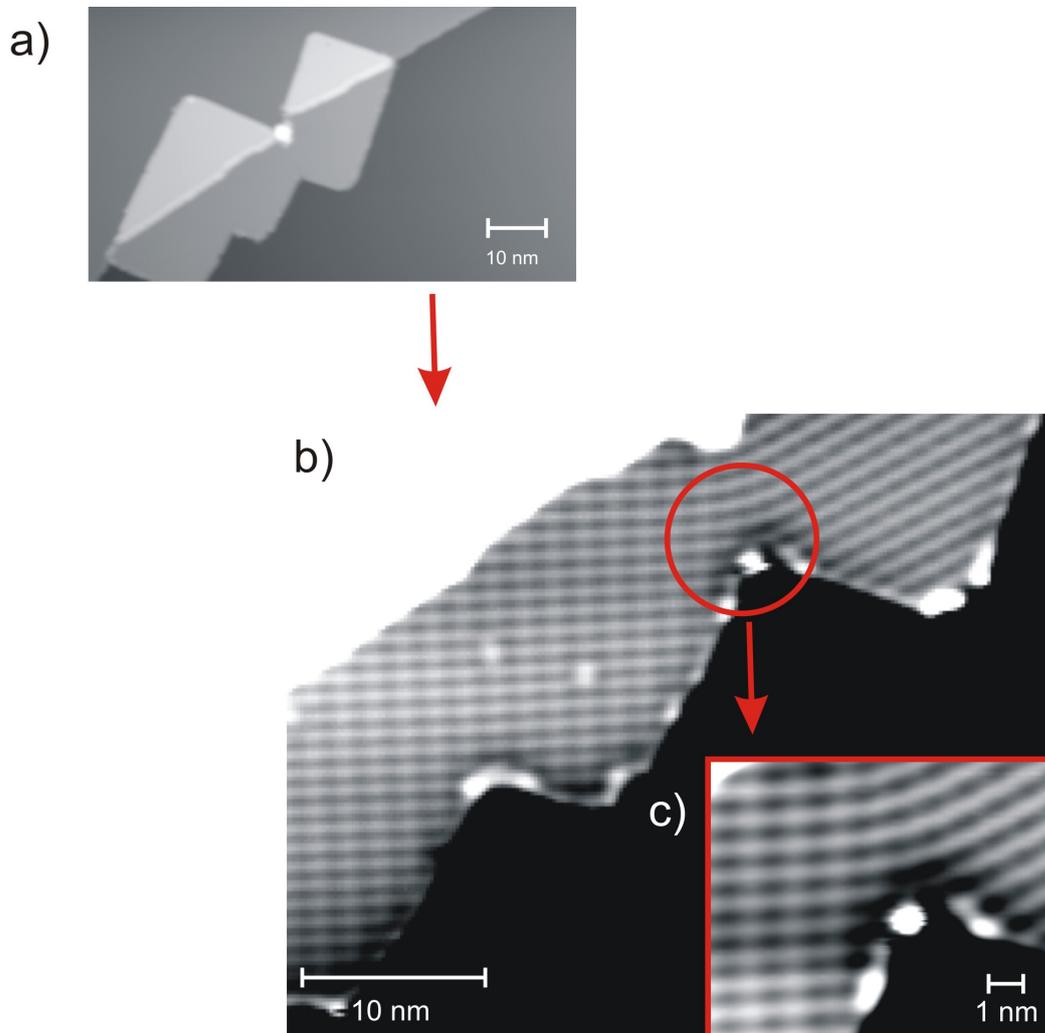
Repp et al. und Schneider et al. konnten beide jeweils die Moiré-Muster bei verschiedene Spannungen (von 20 mV bis ca. 3 V) beobachten.<sup>68,70</sup> Im Gegensatz dazu konnte ich auf Ag(111) durch eine Spannungsreihe feststellen, dass das neue Gitternetz erst ab einer Spannung von +1,5 V erscheint und im untersuchten Bereich bis +3,5 V bleibt. Für negative Spannungen verschwindet das Gitternetz, was sehr ungewöhnlich für Moiré-Mustern ist.

Als nächstes betrachten wir die Abbildung 4.7. Hier ist ähnlich wie in der Abbildung davor eine Insel gezeigt, bei der durch eine Erhöhung der Spannung das neue Gitternetz entsteht (Abb. 4.7 b). Interessant ist dabei der Übergangsbereich der zusammengewachsenen Inseln (Abb. 4.7 c). Erstens ist das Gitternetz in der rechten Insel um ca.  $30^\circ$  gegenüber dem linken gedreht. Zweitens sind die Gitternetzlinien im Übergangsbereich gekrümmt, wodurch die Periodizität in diesem Bereich zerstört wird und der Übergang fließend ist. Dass das Gitternetz in der rechten Insel anders aussieht, könnte man dadurch erklären, dass die Insel selbst gegenüber der linken um ca.  $7^\circ$  gedreht ist. Gemäß der allgemeinen Eigenschaften von Moiré-Mustern, gilt dass eine kleine Winkeländerung der NaCl-Lage einen starken Einfluss auf das Moiré-Muster hat.<sup>70</sup> Aber die Krümmung des Gitternetzes im Übergangsbereich ist ein weiterer Hinweis, dass es sich hierbei nicht um ein Moiré-Muster handeln kann.

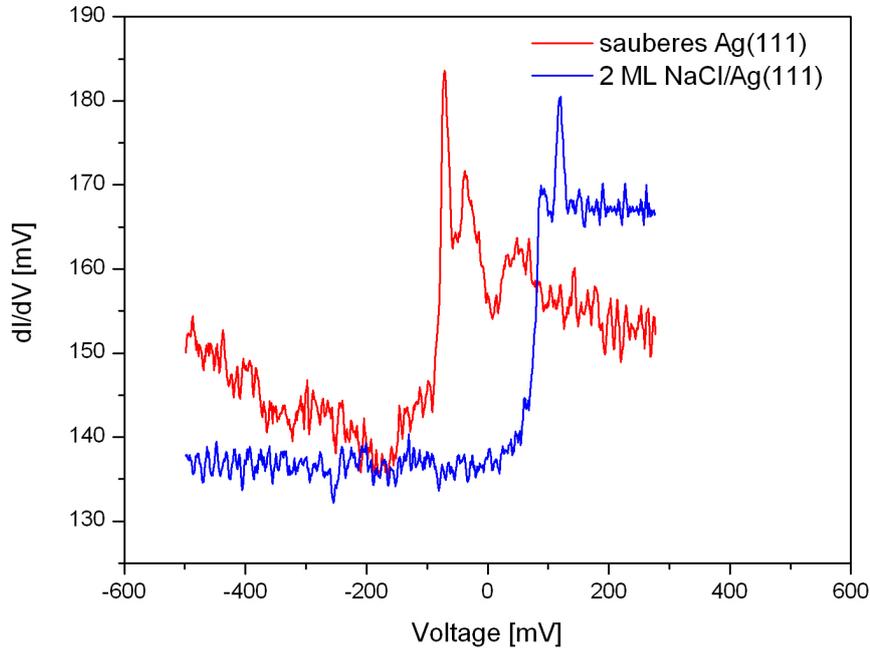
Die Befunde sprechen also dafür, dass es sich hier um kein Moiré-Muster handelt, sondern eher um ein elektronisches Phänomen, was näher untersucht werden müsste. Dieses elektrische Phänomen, das ab einer Spannung von 1,5 V erscheint, kann offensichtlich nicht mit dem Leitungsband zusammenhängen, denn die Leitungsbandunterkante von NaCl liegt etwa 2,4 V oberhalb des Fermi-niveaus des Substrats (Kapitel 4.2.1). Somit stellt sich die Frage, ob der Grenzflächenzustand hier eine Rolle spielt. Im Kapitel 4.3 werden spektroskopische Messungen gezeigt, woraus man bestimmt, dass die Bandunterkante des Grenzflächenzustandes von NaCl/Ag(111) bei 85 meV liegt und somit kleiner ist als 1,5 V. Diese Vermutung ist somit ebenfalls sehr unwahrscheinlich, da es schon bei kleineren Spannungen sichtbar sein sollte.



**Abbildung 4.6:** a) STM-Aufnahme einer NaCl-Insel an der Ag-Stufenkante mit  $I = 0,24$  nA,  $U = 2,09$  V,  $(84 \times 30) \text{ nm}^2$ , b) Erhöht man den Kontrast im STM-Programm so erscheint ein neues Gitternetz.  $I = 0,24$  nA,  $U = 2,09$  V,  $(21 \times 7) \text{ nm}^2$ , c) Das neu erschienene Gitter hat eine  $1,2 \text{ nm} \times 0,82 \text{ nm}$  große Einheitszelle (links):  $I = 0,24$  nA,  $U = 2,09$  V,  $(5 \times 4) \text{ nm}^2$ . Atomare Auflösung des NaCl-Films (rechts):  $I = 0,29$  nA,  $U = -0,25$  V,  $(5 \times 4) \text{ nm}^2$ .



**Abbildung 4.7:** a) STM-Aufnahme einer NaCl-Insel an einer Ag-Stufenkante mit  $I = 0,24$  nA,  $U = 2,09$  V,  $(84 \times 50) \text{ nm}^2$ , b) Erhöht man den Kontrast im STM-Bild, so erscheint das neue Gitternetz.  $I = 0,24$  nA,  $U = 2,09$  V,  $(42 \times 29) \text{ nm}^2$ , c) Das Netz krümmt sich an dieser Stelle, wodurch die Periodizität zerstört ist  $I = 0,24$  nA,  $U = 2,09$  V,  $(10 \times 8) \text{ nm}^2$ .



**Abbildung 4.8:**  $dI/dV$ -Spektren über der sauberen Ag(111)-Oberfläche (rot) und einer NaCl-Doppellage (blau). Durch die NaCl-Schicht wird die Unterkante des Oberflächenzustandsbandes um  $(150 \pm 20)$  meV nach oben verschoben. Die Spektren sind gemittelt und anschließend geglättet.

### 4.3 Spektroskopie an NaCl auf Ag(111)

Zur Untersuchung der elektronischen Struktur wurden  $dI/dV$ -Spektren aufgezeichnet. Wie schon in Kapitel 1.3 erläutert, wird bei konstantem Abstand zwischen Spitze und Probe die Spannung variiert und der Strom als Funktion dieser Spannung aufgenommen. Außerdem wird zusätzlich über eine Modulation der angelegten Proben-spannung mit einem Lock-In-Verstärker die differentielle Leitfähigkeit ( $dI/dV$ -Signal) gemessen und als Funktion der Spannung dargestellt.

Die in Abbildung 4.8 gezeigten Spektren sind mit einer Modulationsfrequenz von 667 Hz aufgenommen. Der Effektivwert der Modulationsspannung war 4 mV. Am Tiefpaß des Lock-In-Verstärkers wurde eine Zeitkonstante von 30 ms gewählt, um ein möglichst rauschfreies Signal zu haben. Die Aufnahmezeit eines Spektrums betrug 120 Sekunden.

In Abbildung 4.8 sind zwei  $dI/dV$ -Kurven zu sehen. Die rote Kurve ist das  $dI/dV$ -Signal, das auf der sauberen Ag-Oberfläche aufgenommen wurde. Bei etwa  $-65$  mV

sieht man die Stufe, was der Lage der Unterkante des Oberflächenzustandsbandes entspricht. Die blaue Kurve ist das  $dI/dV$ -Signal für eine Doppellage NaCl auf Ag(111). Die Stufe der Kurve ist um  $(150 \pm 20)$  meV zu höheren Energien verschoben, so dass die Bandunterkante des Grenzflächenzustandes bei 85 meV liegt. NaCl ist ein Isolator und besitzt somit keine elektronischen Zustände im Bereich um die Fermienergie. Repp et al. haben die Ringe stehender Wellen, die durch Streuung der Elektronen an den Defekten zustande kommen auf den NaCl-Inseln beobachtet. Sie fanden heraus, dass es sich hier um Elektronen in einem Grenzflächenzustandsband handelt, das in der Oberfläche des Substrates und damit unter der NaCl-Oberfläche lokalisiert ist.<sup>67</sup> Der Grenzflächenzustandsband leitet sich aus dem Oberflächenzustandsband der sauberen Oberfläche ab. An den  $dI/dV$ -Spektren lässt sich die energetische Lage der Bandunterkante des Oberflächenzustandsbandes sehr gut bestimmen. Für die saubere Ag-Oberfläche wurde diese bereits gemessen und befindet sich bei  $(-65 \pm 3)$  meV.<sup>72</sup>

Repp et al. haben am System NaCl/Cu(111) die Bandunterkante des Grenzflächenzustandes zu  $(-225 \pm 10)$  meV bestimmt und somit eine Verschiebung von  $(225 \pm 10)$  meV zu höherer Energie gemessen (die Unterkante des Oberflächenzustandsbandes von Cu liegt bei  $-450$  meV).<sup>67</sup> Im Vergleich dazu haben wir also im Falle von Ag(111) eine geringere Verschiebung, aber in unbesetzte Zustände. Da die Bindungsenergie proportional zur Verschiebung der Bandunterkante ist, folgt aus die hier vorgestellten Messungen, dass NaCl schwächer auf Ag(111) gebunden ist als auf Cu(111). Dies stimmt mit früheren Untersuchungen überein.

#### 4. *NaCl(100)* auf *Ag(111)*

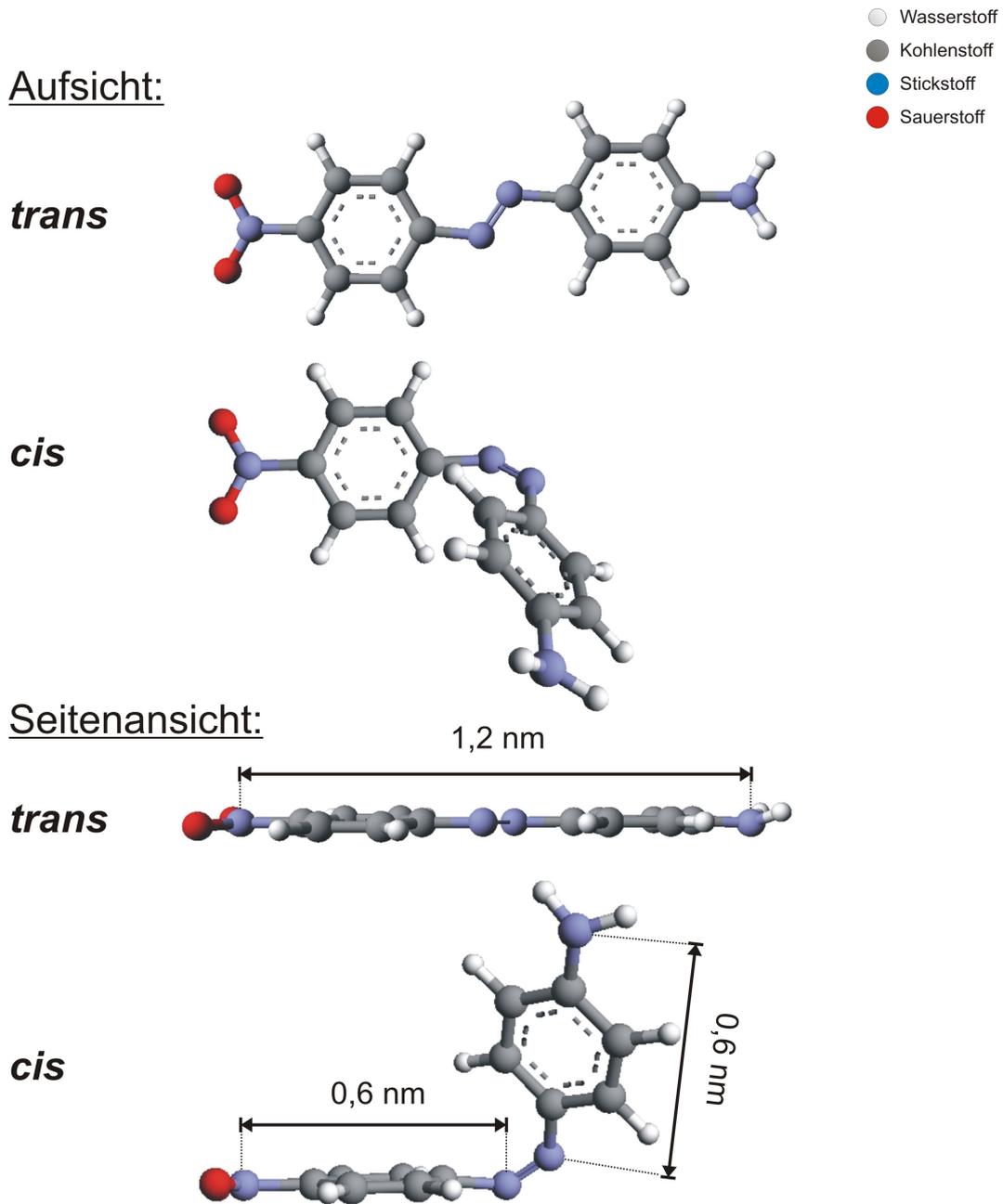
---

# 5 Amino-Nitro-Azobenzol-Moleküle auf NaCl(100)/Ag(111)

In diesem Kapitel geht es um die Adsorption und um die elektroneninduzierte Manipulation der Amino-Nitro-Azobenzol-Moleküle auf einer NaCl-Doppellage. Zuerst wird die chemische Struktur des Moleküls vorgestellt und anschließend auf die detaillierte Analyse der STM-Bilder eingegangen.

## 5.1 Chemische Struktur

Amino-Nitro-Azobenzol (kurz ANA) ( $NO_2 - (C_6H_5) - N = N - (C_6H_5) - NH_2$ ) gehört zur Gruppe der Azobenzole, die bereits in Kapitel 3.3 vorgestellt wurden. Die in diesem Kapitel präsentierten Bilder stammen aus der Präparation mit der Aufdampftemperatur von  $-256^\circ\text{C}$ . In Abbildung 5.1 ist die cis- und trans-Konfiguration des Moleküls in der Gasphase in zwei verschiedenen Ansichten (Seiten- und Aufsicht) dargestellt. ANA hat zwei verschiedene Endgruppen, eine Aminogruppe ( $NH_2$ ) und eine Nitrogruppe ( $NO_2$ ). Diese sind an jeweils einen Phenylring des Azobenzols gebunden. Ähnlich wie das reine Azobenzol in der Gasphase liegen die beiden Phenylringe in der trans-Konfiguration von ANA in einer Ebene, sodass ANA in diesem Zustand planar ist (Abb. 5.1). Bei der cis-Konfiguration sorgt die sterische Abstoßung des einen Phenylrings genau wie beim reinen Azobenzol dafür (siehe Kapitel 3.3), dass sich der andere Ring aus der Molekülebene herausdreht (Abb. 5.1).



**Abbildung 5.1:** Schematische Darstellung der chemischen Struktur von Amino-Nitro-Azobenzol in der Gasphase. Diese Modelle wurden mit „Arguslab“<sup>52</sup> erstellt.

## 5.2 Überblick

Im Kapitel 3.4.3 wurde die Präparation von ANA auf Ag(111) und mehrere Übersichtsbilder bereits vorgestellt. In Abbildung 5.2 sind drei  $(21 \times 21) \text{ nm}^2$  große NaCl-Inseln zu sehen. Die erste Aufgabe besteht nun darin, die ANA-Moleküle auf NaCl zu identifizieren. Es sind hier drei verschiedene Strukturen zu erkennen:

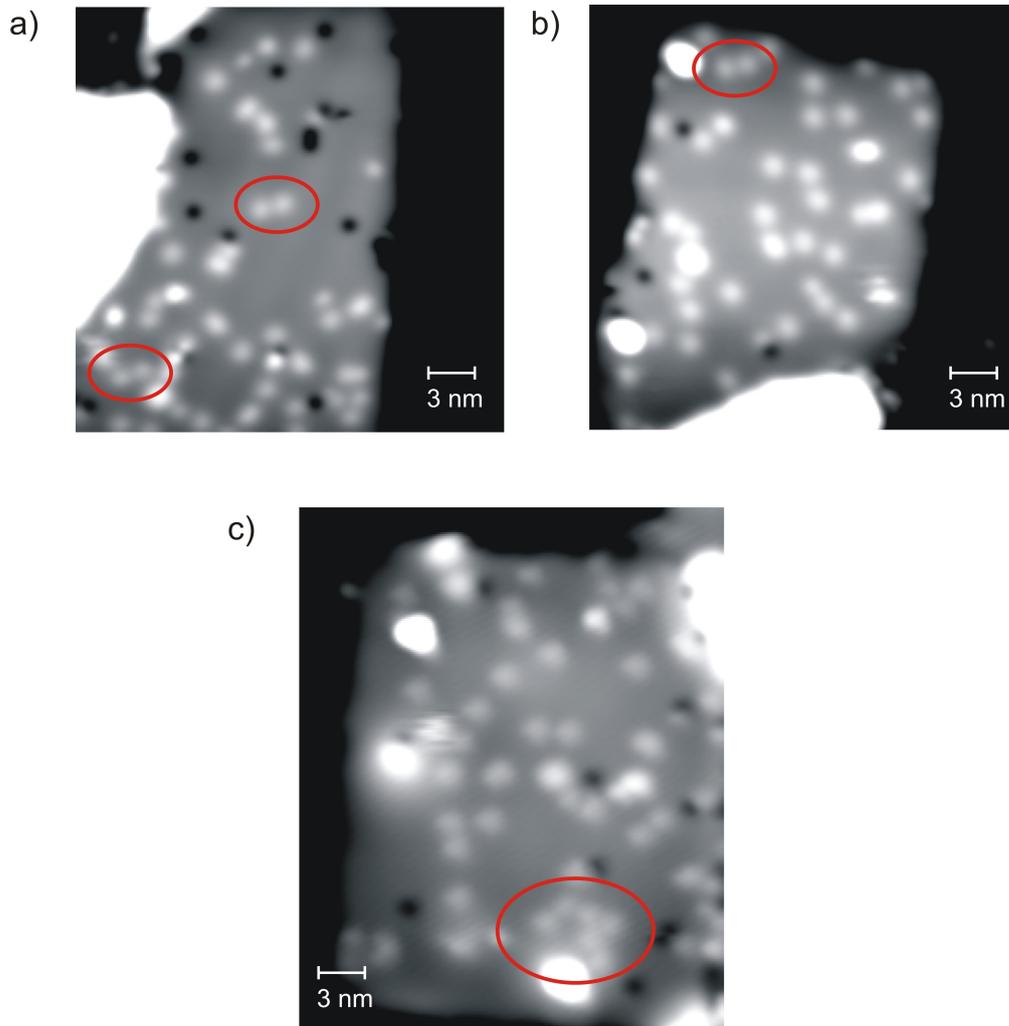
- Paare, bestehend aus zwei Erhebungen (helle Punkte, die mit roten Kreisen gekennzeichnet sind.)
- Einzelne Erhebungen, die sich mit dergleichen zu einer Ansammlung angehäuft haben oder auch alleine zu sehen sind.
- Dunkel abgebildete Vertiefungen

Aus früheren Arbeiten vor allem von Henzl et al.<sup>4</sup> wurden ANA auf Au(111) im trans-Konfiguration als zwei Erhebungen mit einem Abstand von 1,05 nm identifiziert. Bei den Paaren in Abbildung 5.2 handelt es sich demnach um ANA-Moleküle in der trans-Konfiguration (siehe nächste Kapitel). Die anderen Einzelpunkte sind entweder Molekülteile, die dadurch entstanden sind, dass das Molekül auf den NaCl-Inseln oder schon im Ofen dissoziiert ist oder es handelt sich dabei um ANA-Moleküle, die aufgrund der geringen Aufdampftemperaturen nicht genug Energie hatten, um sich planar auf der Oberfläche auszurichten. Dass die ANA eine sehr geringe kinetische Energie besitzen<sup>1</sup>, wird vor allem dadurch deutlich, dass ich die von Henzl et al. beobachteten Dimere nicht beobachten konnte. Dimere setzen sich aus zwei aneinander gebundenen Molekülen zusammen und wurden bei Henzl am häufigsten gesehen.<sup>4</sup> Die Dimere selbst schienen sogar sehr mobil zu sein, da sie oft als Paare, die halb übereinander liegen, anzutreffen waren. Wie wir im nächsten Abschnitt sehen werden, kann es sich bei den einzelnen Erhebungen um cis-ANA handeln.

Die Vertiefungen sind nur auf den NaCl-Inseln zu finden und lassen sich in zwei Kategorien aufteilen. Eine Sorte verschwindet ab Spannung von 1 V und die andere ist immer zu sehen. Da die Inseln vor dem Aufdampfen der ANA-Moleküle kontrolliert und keine Verunreinigungen gefunden wurden, müssen diese aus dem ANA-Ofen stammen. Fehlstellen im NaCl-Gitter können ebenfalls ausgeschlossen werden, denn bei hohen Manipulationsspannungen von etwa 3 V diffundieren diese an die Inselränder, sodass die Inseln selbst glatt und völlig adsorbatfrei sind. Um Kohlenmonoxid (chem. Zeichen: CO) kann es sich ebenfalls nicht handeln, da diese Punkte zu groß für CO sind. In dieser Arbeit wurde diese Spezies, die mit dem STM als Vertiefung abgebildet wird, weiter nicht identifiziert.

---

<sup>1</sup>Die Aufdampftemperaturen von ANA bei Henzl et al. betrug  $-40^\circ\text{C}$ .



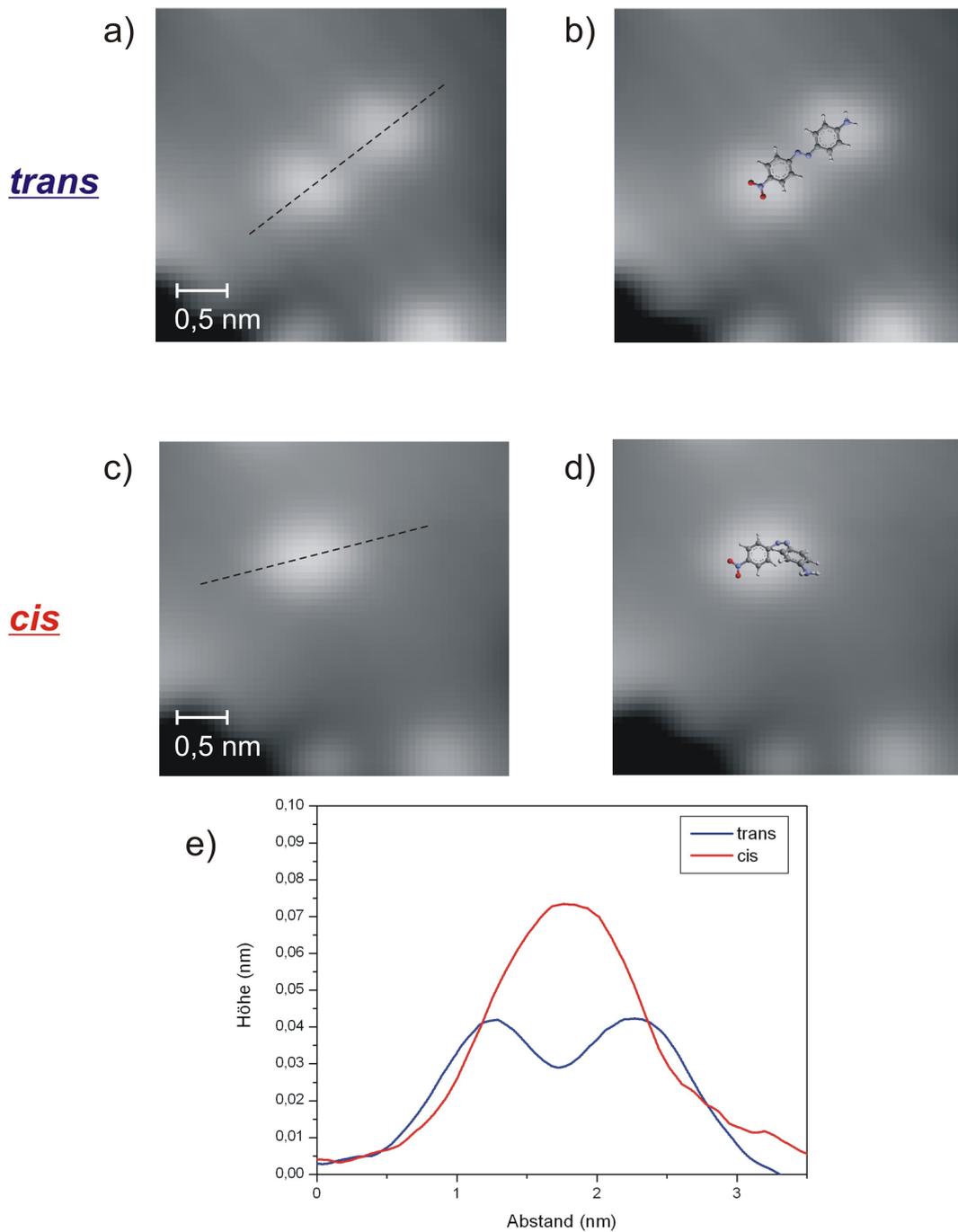
**Abbildung 5.2:** STM-Aufnahme der NaCl-Inseln nach der Präparation mit ANA. Die ANA-Moleküle im trans-Zustand sind mit roten Kreisen gekennzeichnet. a, b)  $I = 30 \text{ pA}$ ,  $U = 0,303 \text{ V}$ ,  $(21 \times 21) \text{ nm}^2$ . c)  $I = 28 \text{ pA}$ ,  $U = 0,12 \text{ V}$ ,  $(21 \times 26) \text{ nm}^2$ .

### 5.3 Cis- und trans-Amino-Nitro-Azobenzole auf einer NaCl-Doppellage

Der erste Schritt zur Charakterisierung der Adsorption der ANA besteht darin, diese Moleküle in den STM-Bildern zu identifizieren. Die Identifikation von trans-ANA ist relativ einfach. In Abbildung 5.3 a) ist eine Detailaufnahme dieses Zustandes vorgestellt. Die Moleküle bestehen in dieser Konfiguration aus zwei Maxima mit einer Höhe von 0,04 nm (auf einer NaCl-Doppellage gemessen), die einen Abstand von 1,17 nm haben. Die trans-Konfiguration verhält sich hier genau wie in der Gasphase, denn die beiden Phenylringe richten sich flach auf der Oberfläche aus, so dass das Molekül planar ist. Die Maxima entsprechen den Endgruppen (der Amino- und Nitrogruppe), deren Abstand in der Gasphase (1,2 nm) mit den hier gemessenen Wert von 1,17 nm sehr gut übereinstimmt. Das STM-Bild von trans-ANA ist symmetrisch, d.h. beide Maxima sehen identisch aus. Somit ist eine Zuordnung zur Amino- bzw. Nitrogruppe nicht möglich.

Die cis-Konfiguration ist nicht so einfach zu identifizieren wie der planare trans-Zustand. Schon in der Literatur existieren große Unterschiede, abhängig von der Endgruppe der Azobenzole.<sup>4,5</sup> Henzl et al. haben auf Gold(chem. Zeichen: Au)(111) beobachtet, dass sich im cis-Zustand die Lage der einzelnen Molekülgruppen so ändert, dass auch cis-ANA planar adsorbieren kann. Das Molekül ist mit 125° weiter geöffnet als das Molekül in der Gasphase mit 85°.<sup>4</sup> Solch eine Struktur konnte ich auf den NaCl-Inseln auf Ag(111) jedoch nicht finden. Dies war aber auch zu erwarten, denn auf einer Doppellage NaCl, sollten die Moleküle weitgehend von der Oberfläche entkoppelt sein, so dass eine ähnliche Struktur wie in der Gasphase entstehen müsste.

In Abbildung 5.3 c) sieht man das ANA-Molekül nach der elektroneninduzierten Manipulation. Es ist deutlich, dass es hier im STM-Bild nur ein Maximum existiert. Dabei kann es sich nicht um eine Änderung der Spitze handeln, denn die beiden Adsorbate im unteren Teil des Bildes ändern sich nach der Manipulation nicht. Es kann sich auch nicht um ein Bruchstück des trans-ANA handeln, denn der Prozess ist reversibel, was im nächsten Abschnitt gezeigt wird. Folglich haben wir hier die cis-Konfiguration des ANA. In Abbildung 5.3 d) ist das Strukturmodell gezeigt. Dieses beruht auf dem Modell des cis-ANA in der Gasphase, bei dem sich ein Phenylring wegen der sterischen Abstoßung aus der Ebene herausdreht. Dadurch verringert sich der Abstand der beiden Maxima und im STM-Bild sieht man nur noch ein Maximum (Abb. 5.1). In Abbildung 5.3 e) ist das Linienprofil durch das trans-ANA bzw. cis-ANA dargestellt. Es wird hier sehr deutlich, dass der cis-Zustand etwa doppelt so hoch wie die trans-Konfiguration ist, was die These stützt, dass es sich hier um die



**Abbildung 5.3:** Detailbilder von ANA. a) Trans-Konfiguration:  $I = 28 \text{ pA}$ ,  $U = 0,12 \text{ V}$ ,  $(3 \times 3) \text{ nm}^2$ . b) Die trans-Konfiguration mit Strukturmodell. c) cis-Konfiguration:  $I = 28 \text{ pA}$ ,  $U = 0,12 \text{ V}$ ,  $(3 \times 3) \text{ nm}^2$ . d) Die cis-Konfiguration mit Strukturmodell. e) Höhenprofil entlang der gestrichelten Linien: blaue Kurve für die trans- und die rote für die cis-Konfiguration

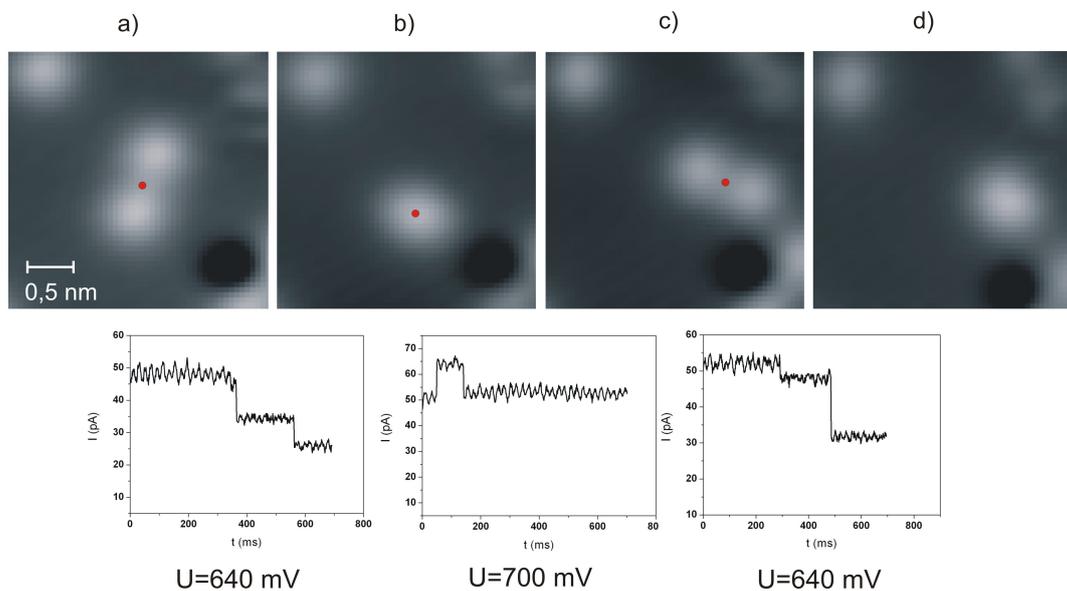
cis-Konfiguration in der Gasphase handelt. Byoung-Young Choi et al. haben einen ähnlichen Schaltvorgang des reinen Azobenzols auf Au(111) beobachtet.<sup>5</sup> Auch die gemessenen Linienprofile von Choi et al. sind analog zur Abbildung 5.3 e). Also handelt es sich bei den im letzten Abschnitt erwähnten Einzelpunkte mit hoher Wahrscheinlichkeit um cis-ANA-Moleküle<sup>2</sup>.

## 5.4 Isomerisierung

Im letzten Abschnitt wurde schon gezeigt, dass es auf NaCl-Inseln möglich ist, die ANA-Moleküle durch inelastisch tunnelnde Elektronen zu isomerisieren. In Abbildung 5.4 ist eine erfolgreiche trans-cis- und cis-trans-Isomerisierung dargestellt. In Abbildung 5.4 a) ist das Molekül in trans-Konfiguration vor der Manipulation zu sehen. Der rote Punkt symbolisiert die Position der Spitze während der Manipulation. Der Regelkreis wird ausgeschaltet und eine Spannung von 640 mV für 700 ms angelegt. Zwischen jeweils zwei Bildern ist in der zweiten Zeile der Tunnelstrom in Abhängigkeit von der Manipulationszeit aufgetragen. Dieser zeigt zwei Sprünge des Stromes nach etwa 360 ms bzw. 560 ms. Diese Sprünge des Stroms sind ein Hinweis auf eine Veränderung des Moleküls, was durch ein erneutes Abbilden des Moleküls bestätigt wird (Abb. 5.4 b). Das ANA ist diffundiert und isomerisiert, d. h. befindet sich nun im cis-Zustand. Leider ist es nicht möglich die Diffusion bzw. die Isomerisierung einem Sprung zuzuordnen.

Dieser Schaltvorgang ist reversibel, das heißt er ist umkehrbar. In Abbildung 5.4 b) erfolgt die cis-trans-Isomerisierung. Dabei wird die Spitze zuerst über dem cis-ANA positioniert und für 700 ms eine Spannung von 700 mV angelegt. Hier sehen wir schon nach etwa 40 ms einen Anstieg im Strom-Zeit-Signal und nach etwa 130 ms einen weiteren Sprung. Das Ergebnis dieser Manipulation ist die trans-Konfiguration des ANA-Moleküls aber auch wieder eine Diffusion (Abb. 5.4 c)). Anschließend ist nochmal die trans-cis-Isomerisierung mit einer Spannung von 640 mV und einer Dauer von 900 ms in Abbildung 5.4 d) zu sehen. Auch hier gibt es zwei Sprünge nach etwa 300 ms bzw. 500 ms in der Strom-Zeit-Kurve, welche der Konformationsänderung und der Diffusion des Moleküls entsprechen. Die hier gezeigten trans-cis-Isomerisierungen konnten ausgelöst werden, in dem Tunnelelektronen in die Stickstoffdoppelbindung injiziert wurden. Wie schon im letzten Abschnitt erwähnt wurde, ist es nicht möglich in den STM-Aufnahmen die Amino- und Nitrogruppe voneinander zu unterscheiden. Deshalb kann auch keine Aussage darüber getroffen werden, ob beim cis-ANA-Molekül die Tunnelelektronen in die Amino- oder Nitrogruppe injiziert werden, um

<sup>2</sup>Aufgrund der starken Diffusion der cis-ANA bei der Manipulation, konnte kein Schaltprozess, der mit cis-Konfiguration startet, beobachtet werden.

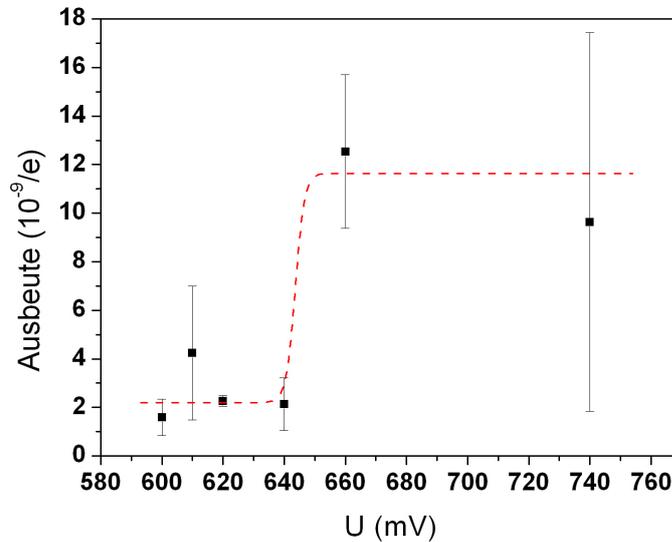


**Abbildung 5.4:** Isomerisierungsvorgang eines einzelnen ANA. In der ersten Zeile ist die trans-cis- und cis-trans-Isomerisierung zu sehen. Der rote Punkt symbolisiert die Position der Spitze über dem Molekül. Die zugehörigen Strom-Zeit-Kurven sind zwischen jeweils zwei Bildern in der zweiten Zeile dargestellt.  $a \rightarrow b$ ) Trans-cis-Isomerisierung,  $b \rightarrow c$ ) Cis-trans-Isomerisierung,  $c \rightarrow d$ ) Trans-cis-Isomerisierung. Tunnelparameter:  $I = 30 \text{ pA}$ ,  $U = 0,376 \text{ V}$ ,  $(3 \times 3) \text{ nm}^2$ .

eine Isomerisierung hervorzurufen.

An dieser Stelle möchte ich noch betonen, dass die inelastischen Tunnelelektronen sehr oft, neben einer Isomerisierung, auch eine Diffusion des Moleküls verursachen. Beispielsweise sieht man in Abbildung 5.4 b) deutlich, dass durch die Manipulation das ANA seine Position in Bezug auf die Vertiefung ändert. In dem Strom-Zeit-Signal erkennt man dann mehrere Stufen. Dadurch ist es allerdings nicht mehr möglich, die Konfiguration des Moleküls, dem eine bestimmte Leitfähigkeit entspricht, einem bestimmten Niveau des Tunnelstromes zuzuordnen. Die Diffusion der ANA-Moleküle bei der cis-trans-Isomerisierung ist sehr viel stärker ausgeprägt als bei der trans-cis-Isomerisierung. Dies ist plausibel und folgt aus der geometrischen Struktur des Moleküls. Bei der trans-Konfiguration liegt das Molekül planar auf dem Substrat und ist somit stärker gebunden als im cis-Zustand, bei dem ein Phenyling mit einer Endgruppe aus der Ebene herausgedreht ist. Sehr oft ist die Diffusion bei der cis-trans-Isomerisierung so stark, dass man das Molekül in dem gescannten Bereich nicht wiederfinden kann. Hierbei kann es sich auch um die Desorption des Moleküls handeln. Ein einziges ANA-Molekül konnte über 5 mal zwischen den beiden Konfigurationen hin und hergeschaltet werden. Im Vergleich dazu konnten Henzl et al. ein ANA-Molekül auf Au(111) über 70 mal hin und herschalten.<sup>4</sup> Dieser gravierende Unterschied verdeutlicht das Phänomen, dass die Moleküle auf den NaCl-Inseln relativ stark vom Metall-Substrat entkoppelt sind, so dass die Diffusion bzw. Desorption viel häufiger stattfindet.

Für die trans-cis-Isomerisierung kann eine Ausbeute pro Elektron bestimmt werden. Hierbei können nur diejenigen Manipulationen verwendet werden, die keine Diffusion ausgelöst haben, denn wie schon oben erwähnt ist es im Strom-Zeit-Signal nicht möglich die verschiedenen Niveaus den jeweiligen Prozess zuzuordnen. Aus diesem Grunde verringert sich die Anzahl der Messdaten und somit sind die Fehler relativ groß. In Abbildung 5.5 ist die Ausbeute pro Elektron als Funktion der Manipulationsspannung für ein Molekül in der trans-Konfiguration dargestellt. Für den trans-Zustand ergibt sich eine Ausbeute pro Elektron von  $(12 \pm 1) \cdot 10^{-9}$ . Bei  $(640 \pm 20)$  mV ist ein sprunghafter Anstieg der Ausbeute zu sehen. Somit beträgt die Schwellenenergie, ab der eine Isomerisierung stattfindet,  $(640 \pm 20)$  meV pro Elektron. Henzl et al. bestimmten für das trans-ANA-Molekül auf Au(111) eine Schwellenenergie von  $(650 \pm 10)$  meV pro Elektron und eine Ausbeute pro Elektron von  $(2 \pm 1) \cdot 10^{-9}$ .<sup>4</sup> Man sieht, dass die Mindestenergie zur Isomerisierung in beiden Fällen gleich, jedoch die Ausbeute auf dünnen NaCl-Inseln etwa sechs mal so groß wie die Ausbeute pro Elektron auf Au(111) ist. Zum einen schließen wir daraus, dass der Mechanismus der trans-cis-Isomerisierung in beiden Fällen gleich sein sollte, da in beiden Fällen die Manipulationsspannung gleich ist. Zum anderen zeigt der Ausbeuteunterschied,



**Abbildung 5.5:** Ausbeute pro Elektron als Funktion der Manipulationsspannung für ein Molekül in der trans-Konfiguration auf einer NaCl-Doppellage. Bei 640 mV gibt es einen sprunghaften Anstieg der Ausbeute. Bei 610 mV ist der Fehler sehr groß, da sehr wenige Messerte zur Verfügung standen.

dass je stärker die Moleküle vom Substratoberfläche entkoppelt sind, desto größer die Ausbeute pro Elektron ist. Interessant wäre somit wie sich die Ausbeute mit der Anzahl der NaCl-Lagen verändert, was aber in dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnte, da keine Moleküle auf höheren Lagen gefunden wurden. Es konnte im Laufe der Manipulationen keine Abhängigkeit der Isomerisierungen von der Polarität der Spannung beobachtet werden, obwohl die Endgruppen ausgeprägte Partiaalladungen aufweisen (Aminogruppe positiv, Nitrogruppe negativ).

Für die cis-trans-Isomerisierung kann leider keine Ausbeute-Spannungs-Diagramm aufgestellt werden, denn es stehen sehr wenige Daten zur Verfügung. Da wie schon erwähnt, die cis-ANA-Moleküle sehr schwach an die NaCl-Inseln gebunden sind, diffundieren sie bei den meisten Manipulationen oder desorbieren. Jedoch konnte ich feststellen, dass die cis-trans-Isomerisierung bei einer Spannung von 640 mV nicht stattfinden kann. Die Schwellspannung beträgt unter 700 mV, und eine untere Grenze der Schwellspannung kann nicht angegeben werden, da keine Messwerte für diesen Spannungsbereich vorliegen.

Somit wurde zum ersten Mal gezeigt, dass die trans-cis-Isomerisierung eines Azobenzol-Derivats auf eine dünne Isolatorschicht durch inelastische Tunnelelektronen möglich und reversibel ist.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden zwei Systeme mittels Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie untersucht.

Am System NaCl/Ag(111) wurden bei einer Aufdampftemperatur von 24°C (100) terminierte NaCl-Inseln gefunden. Die Inseln treten als Doppellagen auf und sind unpolar. Sie wachsen in Carpet-Modus über die Ag-Stufenkanten und haben über einen weiten Spannungsbereich eine scheinbare Höhe von 0,33 nm. Für positive Probenspannungen ab etwa 2,5 V steigt die scheinbare Höhe stark an. Die atomare Korrugation auf NaCl/Ag(111) ist unabhängig von der Polarität der Tunnelspannung und zeigt nur eine Spezies als Erhebung. Es sind die Chlorid-Ionen, die in der atomaren Auflösung als Erhebungen abgebildet werden und einen Abstand von 0,39 nm voneinander haben. Um das Wachstum von NaCl auf Ag(111) beschreiben zu können, wurde ein Modell aufgestellt, welches sich auf die atomare Auflösung von Ag(111) und NaCl(100) bezieht. Hieraus ergab sich eine  $p(2\times 6)$ -Struktur mit  $\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 6 & 2 \end{pmatrix}$  als Überstrukturmatrix. Die Inseln wachsen bevorzugt in Richtung der sechs Hauptsymmetrierichtungen des Ag(111)-Substrats und haben deshalb einen Winkelunterschied von  $n \times 60^\circ$ . Die spektroskopischen Messungen auf den NaCl-Doppellagen zeigen ein Grenzflächenzustandsband mit einer gegenüber dem Oberflächenzustand der sauberen Ag(111)-Oberfläche um  $(150 \pm 20)$  meV zu höherer Energie verschobenen Unterkante.

Sehr interessant ist vor allem das Gitternetz, welches erst ab einer Spannung von +1,5 V auf den NaCl-Inseln erscheint. Wie im Kapitel 4 diskutiert wurde, ist dies kein Moiré-Muster, sondern ein elektronisches Phänomen, welches näher untersucht werden müsste.

Das System Amino-Nitro-Azobenzole auf NaCl/Ag(111) wurde in Kapitel 5 präsentiert. Die ANA-Moleküle adsorbieren sowohl in der trans-Konfiguration, als auch in der cis-Konfiguration auf den NaCl-Inseln. Dabei entsprechen beide Zustände den Gasphasenkonfigurationen: der planare trans-Zustand und die cis-Konfiguration, bei der ein Phenylring flach auf der Oberfläche liegt und der andere wegen der sterischen Abstoßung aus der Ebene herausgedreht ist. Die Isomerisierung kann durch

inelastische Tunnelelektronen in beide Richtungen ausgelöst werden. Die Schwellenenergie wurde bei der trans-cis-Isomerisierung zu  $(640 \pm 20)$  meV bestimmt. Bei der cis-trans-Isomerisierung liegt sie unterhalb von 700 meV. Dieser Schaltvorgang erfüllt die Kriterien für einen molekularen Schalter (Bistabilität, Reversibilität und Unterscheidbarkeit).

In dieser Arbeit wurden also zum ersten Mal Azobenzole auf einer dünnen Isolatorschicht untersucht und detailliert charakterisiert. Es wurde am Beispiel von Amino-Nitro-Azobenzol-Moleküle verdeutlicht, dass diese weiterhin ein großes Potenzial für eine Anwendung in der molekularen Elektronik haben. Da jedoch auf den NaCl-Inseln die Diffusion ein relativ starker Konkurrenzprozess ist, müsste man nach Möglichkeiten suchen, solche Moleküle an Anker-moleküle zu binden. Dazu wäre erst die Analyse der schwarzen Punkte auf den Inseln nötig, denn diese könnten als solche Anker-moleküle eingesetzt werden. Weiterhin sollten andere Azobenzol-Derivate auf den NaCl-Inseln aufgebracht und deren Schaltverhalten untersucht werden. Somit hätte man eine systematische Analyse der Isomerisierungsvorgänge der Azobenzole auf verschiedenen Metall- und Isolatoroberflächen. Spannend ist auch die Frage nach der Art Anregung der Isomerisierung: ist es möglich die Azobenzol-Derivate auf den NaCl-Inseln mit Photonen statt inelastischen Elektronen zum Schalten zu bringen? Aus wissenschaftlicher Sicht wäre es sehr interessant nicht nur verschiedene Moleküle zu untersuchen, sondern auch verschiedene Isolatoren, wie zum Beispiel Magnesiumoxid (MgO), Kobaltoxid (CoO) oder Nickeloxid (NiO). Azobenzol-Derivate auf dünne Isolatorschichten werfen somit eine Vielzahl an offenen Fragen auf und bleiben weiterhin ein sehr interessantes Forschungsgebiet mit einem großen Potenzial im Anwendungsbereich der molekularen Elektronik.

# A Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Morgenstern bedanken. Ihr habt es mir nicht nur ermöglicht diese Arbeit in einer sehr angenehmen Arbeitsatmosphäre durchzuführen, sondern durch eure Hilfsbereitschaft konnte ich die Hürden eines Physiker-Alltags leichter überwinden. Es hat großen Spaß gemacht mit euch zusammenzuarbeiten, Danke!

Frau Prof. Dr. Karina Morgenstern danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit. Ihre Betreuung und Förderung, sowie die vielen Anregungen haben mich stets motiviert. Ihre offene und unkomplizierte Art schaffen eine wirklich einzigartige Arbeitsatmosphäre. Ihre Hinweise und Erklärungen haben mir immer neue Wege eröffnet und waren für mich unersetzlich.

Herrn PD Dr. Christoph Tegenkamp danke ich für die vielen interessanten Diskussionen. Seine Kreativität und Neugier haben mir immer geholfen komplizierte Sachverhalte im Oberflächenphysik besser zu verstehen.

Herrn Prof. Dr. Jascha Repp vom Universität Regensburg danke ich für seine Unterstützung bei den Fragen in Bezug auf die Präparation von NaCl.

Ein besonderer Dank geht an Herrn Dipl. Phys. Jörg Henzl. Dieser Arbeit wäre nie und niemals in dieser Form ohne seine hervorragende Betreuung während meiner Diplomarbeit zustande gekommen. Er hat mich nicht nur in die Durchführung der Experimente und den experimentellen Aufbau eingearbeitet, dessen Komplexität mich am Anfang lähmte, sondern hatte für alle meine Fragen stets ein offenes Ohr. Vielen Dank für Alles!

Dr. rer. nat. Heiko Gawronski möchte ich dafür danken, dass er mir immer mit seiner experimentellen Erfahrungen mit Rat und Tat zur Hilfe stand, wenn diese benötigt wurde.

Vielen Dank auch an Herrn Dipl. Phys. Fatih Kalkan, Dipl. Phys. Carsten Sprodowski und Dipl. Phys. Christopher Zaum, die mich bei vielen Problemen im Laboralltag unterstützt haben.

Vor allem danke ich meinen Eltern, die mich seit 25 Jahren ununterbrochen unterstützen und immer für mich da waren. Ihr habt diese Arbeit erst ermöglicht. Ich bin

## *A. Danksagung*

---

sehr glücklich, dass ich euch habe. Tausend Dank an euch! Vielen Dank an meine beiden Brüdern, Mehdi und Behrooz, und meine Freunde, ganz besonders René, die mir immer den Rücken frei gehalten haben und mich immer wieder daran erinnert haben, dass auf der Welt auch andere Dinge existieren als nur ANA-Moleküle auf den NaCl-Inseln.

Dir Lisa, danke ich für deine Hilfe und Verständnis, insbesondere in der nervenaufreibende Schlussphase.

## B Literaturverzeichnis

- [1] G. E. Moore, *Cramming More Compounds onto Integrated Circuits*, Electronics **38** (1965), 114.
- [2] W.A.Sokalski, R.W.Gora, W.Bartkowiak, P.Kobylinski, J.Sworakowski, A.Chyla und J.Leszczynki, *New Theoretical Insight into the Thermal cis-trans Isomerization of Azo Compounds: Protonation Lowers the Activation Barrier*, J. Chem. Phys. **114** (2001), 5504.
- [3] T.Ishikawa, T.Noro und T.Shoda, *Theoretical Study on the Photoisomerization of Azobenzene*, J. Chem. Phys. **115** (2001), 7503.
- [4] J. Henzl, M. Mehlhorn, H. Gawronski, K.H. Rieder, K. Morgenstern, *Reversible cis-trans Isomerization of a Single Azobenzene Molecule*, Angew. Chem. Int., **45** (2006), 603-606.
- [5] B.Y. Choi, S.J. Kahng, S. Kim, and Y. Kuk *Conformational Molecular Switch of the Azobenzene Molecule: A Scanning Tunneling Microscopy Study*, Phys. Rev. Letters, **96** (2006) 156106.
- [6] M. Alemani, M.V. Peters, S. Hecht, K.H. Rieder, F. Moresco, and L. Grill, *Electric Field-Induced Isomerization of Azobenzene by STM*, J. Am. Chem. Soc., **128** (2006) 45.
- [7] J. Henzl, T. Bredow, und K. Morgenstern, *Irreversible Isomerization of the Azobenzene Derivate Methyl Orange on Au(111)*, Chem. Phys. Lett. **435** 2007 278-282.
- [8] N.Henningsen, R.Rurali, K.J.Franke, I.Fernández-Torrente, J.I.Pascual, *Trans to cis Isomerization of an Azobenzene Derivative on a Cu(100) Surface*, Appl. Phys. A **93** (2008), 241-246.
- [9] S. Selvanathan, M.V.Peters, J.Schwarz, S.Hecht, L.Grill, *Formation and Manipulation of Discrete Supramolecular Azobenzene Assemblies*, Appl. Phys. A **93** (2008), 247-252.
- [10] C.Dri, M.V.Peters, J.Schwarz, S.Hecht, L.Grill *Spatial Periodicity in Molecular Switching*, Nature Nanotechnology **3** (2008), 649-653.
- [11] A.Kirakosian, M.J.Comstock, Jongweon Cho und M.F.Crommie, *Molecular Commensurability with a Surface Reconstruction: STM Study of Azobenzene on Au(111)*, Phys. Rev. B **71** (2005), 113409.

- [12] W.Ho, *Single-Molecule Chemistry*, J. Chem. Phys. **117** (2002), 11033.
- [13] H.Ueba, *Motions and Reactions of Single Adsorbed Molecules Induced by Vibrational Excitations with STM*, Surf. Rev. Lett. **10** (2003), 771.
- [14] G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber und E.Weibel, *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscope*, Phys. Rev. Lett. **49** (1982), 57.
- [15] G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber und E.Weibel, *Tunneling through a Controllable Vacuum Gap*, Appl. Phys. Lett. **40** (1982), 178.
- [16] G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber und E.Weibel, *7x7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space*, Phys. Rev. Lett. **50** (1983), 120.
- [17] F.Schwabl, *Quantenmechanik*, 5. erw. Aufl., Springer - Verlag, 1998.
- [18] R.Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Cambridge University Press, 1994.
- [19] J.Bardeen, *Tunneling from a Many-Particle Point of View*, Phys. Rev. Lett. **6** (1961), 57.
- [20] J.Tersoff und D.R.Hamann, *Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope*, Phys. Rev. Lett. **59** (1983), 1998.
- [21] J.Tersoff und D.R.Hamann, *Theory of the Scanning Tunneling Microscope*, Phys. Rev. B **31** (1985), 805.
- [22] P.Sautet und C.Joachim, *Electronic Transmission Coefficient for the Single-Impurity Problem in the Scattering-Matrix Approach*, Phys. Rev. B **38** (1988), 12238.
- [23] P.Sautet und C.Joachim, *Calculation of the Benzene on Rhodium STM Images*, Chem. Phys. Lett. **185** (1991), 23.
- [24] J.B.Pendry, A.B.Prêtre und B.C.H.Krutzen, *Theory of the Scanning Tunneling Microscope*, J. Phys.: Condens. Matter **3** (1991), 4313.
- [25] T.N.Todorov, G.A.D.Briggs und A.P.Sutton, *Elastic Quantum Transport through Small Structures*, J. Chem.: Condens. Matter **5** (1993), 2389.
- [26] J.Nieminen, S.Lahti, S.Paavilainen und K. Morgenstern, *Contrast Change in STM Images and Relations between Different Tunneling Models*, Phys. Rev. B **66** (2002), 165421.
- [27] J.Nieminen, E.Niemi und K.H. Rieder, *Interference between Competing Tunneling Channels and Chemical Resolution of STM*, Surf. Sci. **552** (2004), 1381.
- [28] D.M.Eigler und E.Schweizer, *Positioning Single Atoms with a Scanning Tunneling Microscope*, Nature **344** (1990), 524.
- [29] J.A.Strosio und D.M. Eigler, *Atomic and Molecular Manipulation with the Scanning Tunneling Microscope*, Science **254** (1991), 1319.
- [30] G.Meyer und K.H. Rieder, *Controlled Manipulation of Single Atoms and Small*

- Molecules with the Scanning Tunneling Microscope*, Surf. Sci. **377-379** (1996), 1087.
- [31] G.Meyer, L.Bartels, S.Zöphel, E.Henze und K.H. Rieder, *Controlled Atom by Atom Restructuring of a Metal Surface with the Scanning Tunneling Microscope*, Phys. Rev. Lett. **78** (1997), 1512.
- [32] J. Pascual, N. Lorente, Z. Song, H. Conrad und H.-P. Rust, *Selectivity in Vibrationally Mediated Single-Molecule Chemistry*, Nature **423** (2003), 525.
- [33] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, S. Gao, M. Persson und B. I. Lundqvist, *Single-Molecule Dissociation by Tunneling Electrons*, Phys. Rev. Lett. **78**, 1997, 4410.
- [34] Heiko Gawronski, Javier Carrasco, Angelos Michaelides, Karina Morgenstern, *Manipulation and Control of Hydrogen Bond Dynamics in Absorbed Ice Nanoclusters*, Phys. Rev. Lett. **101**, 2008, 136102.
- [35] G.E.Poirier, *Molecule-Dependent Quantum Yield in Photon Emission Scanning Tunneling Microscopy of Mixed Amphiphile Monolayers on Au(111)*, Phys. Rev. Lett. **86** (2001), 83.
- [36] T.Komeda, Y.Kim, M. Kawai, B.N.J.Persson und H.Ueba, *Lateral Hopping of Molecules Induced by Excitation of Internal Vibration Mode*, Science **295** (2002), 2055.
- [37] G.Meyer, *A Simple Low-Temperature Ultrahigh-Vacuum STM Capable of Atomic Manipulation*, Rev. Sci. Instrum. **67** (1996), 2960.
- [38] S.Zöphel, *Der Aufbau eines Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskops und Strukturuntersuchungen auf vicinalen Kupferoberflächen*, Dissertation, FU-Berlin, (2000).
- [39] K. Schaeffer, *Aufbau eines Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskopes*, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 1997.
- [40] M.Mehlhorn, *Dynamik von CO und D<sub>2</sub>O auf Cu(111): Laserinduzierte und thermisch induzierte Prozesse*, Dissertation, FU-Berlin, in Vorbereitung.
- [41] *Instruction Manual, UHV Evaporator EFM 3/4*, version 2.2 (Focus/Omicron 1999).
- [42] J.P.Ibe, P.P.Bey, S.L.Brandow, R.A.Brizzolara, N.A.Burnham, D.P.DiLella, K.P.Lee, C.R.K.Marrian und R.J.Colton, *On the Electrochemical Etching of Tips for Scanning Tunneling Microscopy*, J. Vac. Sci. Techn. A **4** (1990), 3570.
- [43] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, R.Oldenbourg Verlag, München, 1985.
- [44] S.D. Kevan, R.H. Gaylord, *High Resolution Photoemission Study of the Electronic Structure of the Noble Metal (111) Surfaces*, Phys. Rev. B **36** (1987),

5809.

- [45] W.Shockley, *On the Surface States Associated with a Periodic Potential*, Phys. Rev. **56** (1939), 317.
- [46] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Natrium, Ergänzungsband, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- [47] W. Hebenstreit, *Rastertunnelmikroskopie an ultradünnen NaCl Schichten auf Aluminium*, Dissertation, Technische Universität Wien, (1997).
- [48] W. Hebenstreit, J. Redinger, Z. Horozova, M. Schmid, R. Podloucky und P. Varga, *Atomic Resolution by STM on Ultra-Thin Films of Alkali Halides: Experiment and Local Density Calculations*, Surface Science, **424** (1999), L321.
- [49] J. Repp, *Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie an ultradünnen NaCl-Filmen auf hochindizierten Cu-Substratflächen und Nanostrukturierung auf atomarer Ebene von CO/Cu(211)*, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, (1999).
- [50] W. Hebenstreit, M. Schmid, J. Redinger, R. Podloucky, P. Varga, *Bulk Terminated NaCl(111) on Aluminium: A Polar Surface of an Ionic Crystal?*, Phys. Rev. Lett., **85** (2000), 5376.
- [51] J. Repp, S. Fölsch, G. Meyer und K.-H. Rieder, *Ionic Films on Vicinal Metal Surfaces: Enhanced Binding due to Charge Modulation*, Physical Review Letters, **86** (2001), 252.
- [52] Mark A. Thompson, *ArgusLab 4.0*, Planaria Software LLC, Seattle, WA, <http://www.arguslab.com>.
- [53] A.K.Rappe, C.J.Casewit, K.S.Colwell, W.A.Goddard und W.M.Skiff, *UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations*, J. Am. Chem. Soc. **114** (1992), 10024.
- [54] M.J.S.Dewar und W.Thiel, *Ground States of Molecules. 38. The MNDO Method. Approximation and Parameters*, J. Am. Chem. Soc. **99** (1977), 4899.
- [55] D.L. Beveridge, H.H. Jaffe, *The Electronic Structure and Spectra of cis- and trans-Azobenzene*, J. Am. Chem. Soc., **88** (1966).
- [56] J. Wachtveitl, S. Sporlein, H. Satzger, B. Fonrobert, C. Renner, R. Behrendt, D. Osterhelt, L. Moroder, *Ultrafast Conformational Dynamics in Cyclic Azobenzene Peptides of Increased Flexibility*, Biophys. J., **86** (2004), 2350.
- [57] G.S. Hartley, *Trans to cis Isomerization of an Azobenzene Derivative on a Cu(100) Surface*, J. Chem. Soc., **113** (1936), 633.
- [58] T.Hugel, N.B. Holland, A. Cattani, L. Moroder, M. Seitz und H.E. Gaub *Single-Molecule Optomechanical Cycle*, Science **296** (2002), 1103.
- [59] S.Monti, G.Orlandi und P.Palmieri, *Features of the Photochemically Active State*

- Surfaces of Azobenzene*, Chem. Phys. **71** (1982), 87.
- [60] B. Stankiewicz, W. Kisiel, *Electronic Structure of NaCl Adsorbed on Germanium (100)*, Surf. Sci. Lett., **262** (1992), L75.
- [61] C.A. Lucas, G.C.L. Wong, F.J. Lamelas, P.H. Fuoss, *Initial Stages in the Epitaxial Growth of NaCl on Ge(001)*, Surf. Sci., **286** (1993), 46.
- [62] U. Barjenbruch, S. Fölsch, M. Henzler, *Surface States on Epitaxial Thin Films of NaCl and KCl*, Surf. Sci., **211/212** (1989), 749.
- [63] C. Schwennicke, J. Schimmelpfennig und H. Pfnür, *Morphology of Thin NaCl Films Grown Epitaxially on Ge(100)*, Surface Science, **293** (1993), 57.
- [64] K. Glöckler, M. Sokolowski, A. Soukopp, E. Umbach, *Initial Growth of Insulating Overlayers of NaCl on Ge(100) Observed by Scanning Tunneling Microscopy with Atomic Resolution*, Phys. Rev. B, **54** (1996), 7705.
- [65] R. Bennewitz, V. Barwich, M. Bammerlin, C. Loppacher, M. Guggisberg, A. Baratoff, E. Meyer und H.-J. Güntherodt, *Ultrathin Films of NaCl on Cu(111): A LEED and Dynamic Force Microscopy Study*, Surface Science, **438** (1999), 289.
- [66] R. Bennewitz, A. S. Foster, L. N. Kantorovich, M. Bammerlin, Ch. Loppacher, S. Schär, M. Guggisberg, E. Meyer und A. L. Shluger, *Atomically Resolved Edges and Kinks of NaCl Islands on Cu(111): Experiment and Theory*, Physical Review B, **62** (2000), 2074.
- [67] J. Repp, G. Meyer, *Scanning Tunneling Microscopy of Adsorbates on Insulating Films. From the Imaging of Individual Molecular Orbitals to the Manipulation of the Charge State*, Appl. Phys. A, **85** (2006), 399-406.
- [68] J. Repp, *Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie an Adsorbaten auf Metall- und Isolatoroberflächen*, Dissertation an der FU Berlin, (2002).
- [69] J. Kramer, C. Tegenkamp, H. Pfnür, *The Growth of NaCl on Flat and Stepped Silver Surfaces*, Journal of Physics: Condensed Matter, (2003).
- [70] M. Pivetta, F. Patthey, M. Stengel, A. Baldereschi, and W.-D. Schneider, *Local Work Function Moiré Pattern on Ultrathin Ionic Films: NaCl on Ag(100)*, Phys. Rev. B, **72** (2005) 115404.
- [71] H.C. Ploigt, C. Brun, M. Pivetta, F. Patthey, and W.D. Schneider, *Local Work Function Changes Determined by Field Emission Resonances: NaCl/Ag(100)*, Phys. Rev. B, **76** (2007) 195404.
- [72] O. Jeandupeux, L. Burgi, A. Hirstein, H. Brune and K. Kern, *Thermal Damping of Quantum Interference Patterns of Surface-State Electrons*, Phys. Rev. B, **59** (1999) 15926.
- [73] J.-Y. Park, U. D. Ham, S.-J. Kahng, Y. Kuk, K. Miyake, K. Hata und H. Shigekawa, *Modification of Surface State Dispersion upon Xe Adsorption: A*

*Scanning Tunneling Microscope Study*, Phys. Rev. B, **62** (2000) R16341.

## C Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, Herr Ali Safiei, die vorliegende Diplomarbeit selbstständig und ausschließlich unter Verwendung der im Quellenverzeichnis aufgeführten Literatur- und sonstigen Informationsquellen verfasst zu haben.

Hannover, am 16.12.2008