

---

---

**Symmetrien und Manipulation  
des Ladungszustands  
von Molekülen auf NaCl-Filmen**

---

---

**Dissertation**  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
der Fakultät für Physik  
der Universität Regensburg

vorgelegt von  
**Tobias Sonnleitner**  
aus Jahrdorf  
Juni 2010

Diese Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. Jascha Repp.

Prüfungsausschuss:

Vorsitzende: Prof. Dr. Milena Grifoni  
1. Gutachter: Prof. Dr. Jascha Repp  
2. Gutachter: Prof. Dr. Christoph Strunk  
Weiterer Prüfer: Prof. Dr. Christian Back

Promotionskolloquium: 21.11.2011





Für meine Mutter,  
meinen Vater  
und meinen Bruder



# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1 Raster-Tunnel-Mikroskopie . . . . .	5
2.2 Raster-Tunnel-Spektroskopie . . . . .	7
2.3 Laterale Manipulation mit dem Raster-Tunnel-Mikroskop . . . . .	8
2.4 Experimente an Adsorbaten auf dünnen Isolatorfilmen . . . . .	10
2.5 Abbilden von Molekülen und Molekülorbitalen mit dem RTM . .	14
2.6 Inelastische Anregungen . . . . .	15
2.7 Grenzflächenzustände . . . . .	16
<b>3 Experimentelles</b>	<b>21</b>
3.1 Tieftemperatur RTM im Ultrahochvakuum . . . . .	22
3.2 Verwendete Materialien . . . . .	24
3.2.1 Substratsysteme . . . . .	24
3.2.2 Moleküle . . . . .	24
3.2.3 Probenpräparation . . . . .	25

<b>4 Symmetriebetrachtungen</b>	<b>27</b>
4.1 Symmetrie der Moleküle . . . . .	28
4.2 Symmetriereduktion durch Adsorption . . . . .	29
4.3 Symmetrie der Substrate . . . . .	31
<b>5 Diffusion von 4NCuPc auf NaCl/Cu(111)</b>	<b>35</b>
5.1 Isomeridentifikation . . . . .	38
5.2 Bestimmung der Position des Heteroatoms . . . . .	39
5.3 Tunnelstrominduzierte Diffusion . . . . .	41
5.4 Diffusion von $C_4$ -4NCuPc . . . . .	47
5.5 Diffusion von $C_2$ -4NCuPc . . . . .	52
5.6 Diffusion von $C_s$ -4NCuPc . . . . .	56
5.7 Diffusion von $C_1$ -4NCuPc . . . . .	59
<b>6 Kontrollierte Ladungsbistabilität einzelner Moleküle</b>	<b>63</b>
6.1 $dI/dV$ -Spektren von 4NCuPc . . . . .	65
6.2 Ladungsbistabilität von 4NCuPc auf NaCl(2ML)/Cu(111) . . . . .	67
6.3 Schaltvorgang durch Elektroneneinfang . . . . .	72
6.4 Voraussetzungen für Ladungsbistabilität . . . . .	78
6.5 Ladungsbistabilität von CuPc auf NaCl(2ML)/Cu(100) . . . . .	82
6.6 Modifikation der Tunnelbarriere . . . . .	85
<b>7 Zusammenfassung</b>	<b>89</b>
<b>8 Danksagung</b>	<b>93</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Im Rahmen eines Seminars während des Hauptstudiums, wurde ich erstmals auf unterschiedliche Mikroskopietechniken, insbesondere Raster-Sonden-Methoden aufmerksam. Die faszinierende Möglichkeit, Materie auf atomarer Skala abzubilden, spektroskopisch zu untersuchen und auch zu manipulieren, beeindruckte mich nachhaltig. Nachdem das Thema der Diplomarbeit ein eher anwendungsorientiertes Thema der Polymerphysik war, ergab sich im Anschluss daran die Möglichkeit, das Gebiet zu wechseln, und mittels Rastertunnelmikroskopie grundlegende Eigenschaften von Molekülen auf atomarer Skala zu untersuchen. Obwohl die Technik der Rastertunnelmikroskopie bereits über ein Vierteljahrhundert alt ist, hat sich innerhalb der letzten zehn Jahren ein gänzlich neues Feld in der Rastertunnelmikroskopie eröffnet: Rastertunnelmikroskopie an Adsorbaten auf dünnen isolierenden Filmen. Die Entkopplung von Adsorbaten von metallischen Substraten erlaubt es, dass eine Vielzahl physikalischer Phänomene in RTM-Experimenten zugänglich wurden. Spinanregungen in einzelnen Atomen [1], vibronische Niveaus in Molekülen [2], und Tautomerisationsreaktionen innerhalb von Molekülen [3] konnten beispielsweise direkt mit dem Rastertunnelmikroskop beobachtet werden. Durch die elektronische Entkopplung von Molekülen vom Metallsubstrat wurde es sogar möglich, direkt Molekülorbitale im Realraum abzubilden [4].

In dieser Arbeit wurde diese Möglichkeit ausgenutzt, um unterschiedlich symmetrische Isomere, die sich lediglich durch die Position eines einzelnen Heteroatoms innerhalb eines großen organischen Moleküls unterscheiden, anhand ihrer Or-

bitale zu identifizieren. Des Weiteren wurde der Einfluss der unterschiedlichen Molekülsymmetrien auf die Wechselwirkung mit dem Substrat anhand von Diffusionsstudien untersucht (Kapitel 5).

Die zweite grundlegende Eigenschaft von Molekülen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde, ist ihr Ladungszustand. Im Jahr 2004 konnte gezeigt werden, dass die Entkopplung von Adsorbat und Metallsubstrat es auch ermöglicht, ein einzelnes Adatom kontrolliert in zwei unterschiedliche Ladungszustände zu schalten [5]. In Kapitel 6 dieser Arbeit wird die Kontrolle über die Ladungsbistabilität von einzelnen Molekülen auf einem Isolatorfilm diskutiert. Diese Kontrolle erlaubt es, die Auswirkungen einzelner Elektronen auf die Tunnelbarriere durch ein einzelnes Molekül zu untersuchen.

# Kapitel 2

## Grundlagen

Die Entwicklung des Raster-Tunnel-Mikroskops (RTM) durch Gerd Binnig und Heinrich Rohrer, Anfang der achtziger Jahre des letzten Jahrhunderts, ermöglichte es erstmals, Oberflächen großflächig, und für einen weiten Materialbereich mit atomarer Genauigkeit im Realraum abzubilden [6]. 1985 wurde das Anwendungsbereich des RTM vom rein bildgebenden Verfahren auch auf die Tunnelspektroskopie, das Abbilden der lokalen Zustandsdichte als Funktion der Energie, erweitert [7]. Mit der Pionierarbeit von Don Eigler war es 1990 nunmehr nicht nur möglich Oberflächen mit dem RTM atomar genau abzubilden, sondern Materie auch auf dieser Skala kontrolliert zu manipulieren [8]. Im Folgenden soll nun zunächst ein Überblick über diese unterschiedlichen Einsatzmodi eines RTM gegeben werden. Sodann werden die Besonderheiten von RTM Experimenten auf dünnen isolierenden Filmen diskutiert, bevor am Ende des Kapitels kurz auf Oberflächen- und Grenzflächenzustände eingegangen wird.

Die dem RTM zu Grunde liegende Idee ist es, eine Eigenschaft von Quantenteilchen auszunützen: Die Wahrscheinlichkeit für ein quantenmechanisches Teilchen, einen klassisch verbotenen Bereich zu durchdringen, ist in einem einfachen, eindimensionalen Modell exponentiell von der Ausdehnung dieses Bereiches abhängig. Bringt man eine metallische Spitze ausreichend nahe an eine metallische Probenoberfläche, und legt eine Spannung  $U$  an diesen so entstandenen Tunnelkontakt an (Abbildung 2.1), so fließt ein Strom von Elektronen, dessen Größe ebenfalls exponentiell vom Abstand zwischen Spitze und Oberfläche abhängt. Im Fall kleiner Spannungen erhält man näherungsweise für diesen sogenannten Tunnelstrom

zwischen zwei planaren Kontakten

$$\begin{aligned} I &\propto \exp(-2\kappa s) \\ \kappa &= (2mW/\hbar^2)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \tag{2.1}$$

wobei hier  $s$  der Abstand zwischen Spitze und Probenoberfläche,  $W$  die Austrittsarbeit des verwendeten Metalls für Spitze und Probe und  $m$  die Masse des tunnelnden Elektrons ist. Bestehen Spitze und Probe aus dem gleichen Material, und verwendet man typische Werte für die Austrittsarbeit von Metallen ( $W \approx 4,5 \text{ eV}$ ), so erhält man als Faustregel, dass sich für kleine Spannungen der Tunnelstrom um den Faktor 10 ändert, wenn man den Abstand zwischen den beiden Kontakten um ein Ångström ändert. Dies ist der Grund für das hohe vertikale Auflösungsvermögen des RTM. Bewegt man eine scharfe metallische Spitze zeilenweise über eine leitende Oberfläche (siehe Abbildung 2.1 rechts) und detektiert an jedem Punkt den Tunnelstrom, so erhält man eine Abbildung der Probenoberfläche. Im Wesentlichen gibt es nun zwei unterschiedliche Abbildungsmodi mit dem RTM: Eine Möglichkeit ist, die Spitze in einem festen Abstand, parallel zur Probenoberfläche zu bewegen, die Änderung des Tunnelstroms mit der Spitzenposition aufzuzeichnen, und diese Information dann in Form eines Bildes darzustellen. Dieser Modus wird als *Modus konstanter Höhe* bezeichnet, und stellt sowohl an die thermische Stabilität, also auch an die mechanische Entkopplung des RTM von der Umgebung, hohe Anforderungen. Zudem ist dieser Modus auf Oberflächen mit geringer elektronischer und/oder geometrischer Korrugation beschränkt: An atomaren Stufenkanten wird es beispielsweise zu einer unkontrollierten Kollisionen zwischen Spitze und Probenoberfläche kommen, wenn der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche zu gering ist; andererseits, wenn der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche zu groß ist, fällt der Tunnelstrom unter die Detektionsgrenze. Die zweite, häufiger verwendete Abbildungsmöglichkeit ist der *Modus konstanten Stromes*. Hier wird eine Regelschleife verwendet, um einen vorher eingestellten Tunnelstrom konstant zu halten. Die relative Änderung der Spitzenposition über der Probenoberfläche wird hier in Form eines Bildes dargestellt. Dieser Modus ermöglicht es auch Oberflächen mit mehr Korrugation abzubilden. Dies ist der Modus in dem alle RTM Bilder in dieser Arbeit aufgezeichnet wurden.

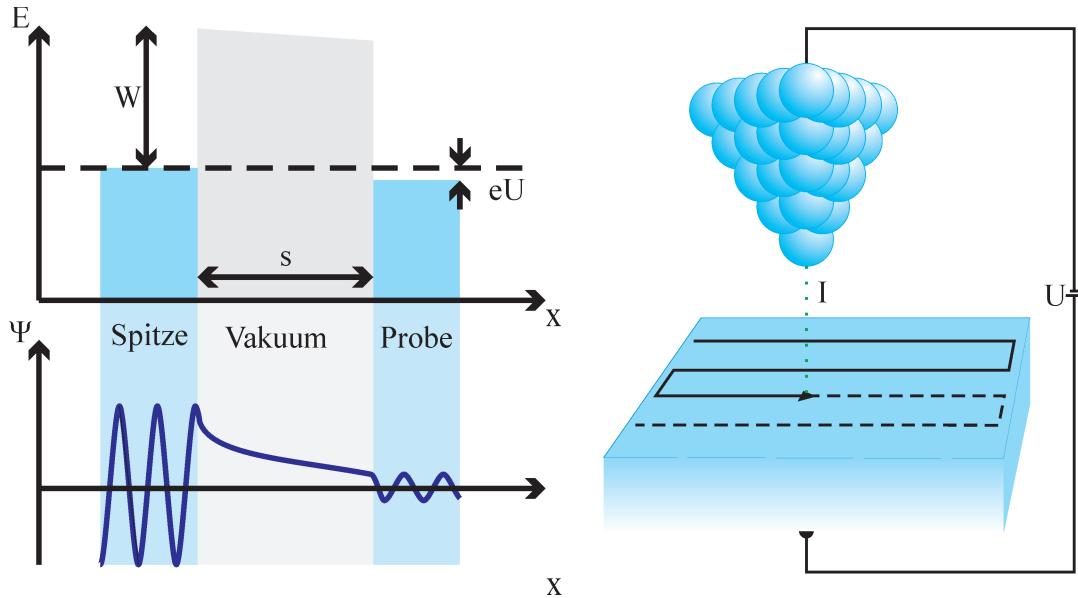


Abbildung 2.1: **Prinzip eines Raster-Tunnel-Mikroskops.** Links: Energiediagramm eines Tunnelkontakte und qualitativer Verlauf der Wellenfunktion  $\Psi$ .  $W$  ist die Austrittsarbeit des verwendeten Metalls,  $U$  die an den Kontakt angelegte Spannung. Rechts: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines RTM.

## 2.1 Raster-Tunnel-Mikroskopie

Der in Gleichung 2.1 angegebene Ausdruck beschreibt ein eindimensionales Problem; ein RTM detektiert den lokalen Tunnelstrom über einer Oberfläche als Funktion der lateralen Position der Spitzte über dieser. Der Tunnelvorgang im RTM stellt somit einen dreidimensionalen Vorgang dar. Deshalb ist es wichtig, eine Theorie zu entwickeln, die nicht auf eine Dimension beschränkt ist. 1961 entwickelte Bardeen eine Theorie, die Tunnelvorgänge in mehreren Dimensionen beschreiben kann [9] (siehe Abbildung 2.2). Zu diesem Zweck werden die beiden Seiten des Tunnelkontakte (die Barriere soll sich im Bereich  $x_a < x < x_b$  befinden) zunächst als separable Systeme betrachtet, und die Wellenfunktionen der beiden Seiten wie folgt konstruiert: Für die linke Seite soll die Wellenfunktion  $\Psi_m$  im Bereich  $x < x_a$  an die dort exakt gültige Lösung der Schrödinger-Gleichung angepasst werden und im Bereich  $x > x_b$  exponentiell abfallen. Für die rechte Seite soll die Wellenfunktion  $\Phi_n$  im Bereich  $x > x_b$  an die dort exakt gültige Lösung der Schrödinger-Gleichung angepasst werden, und im Bereich  $x < x_a$  ebenfalls expo-

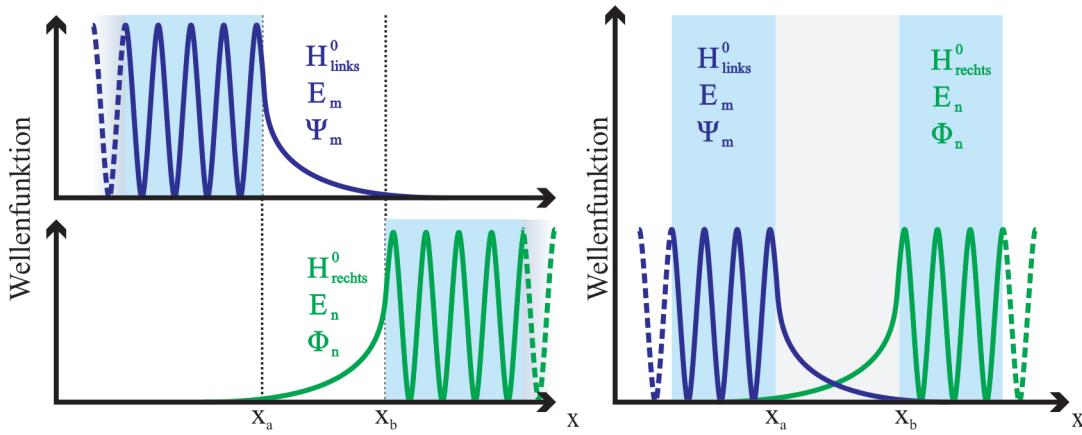


Abbildung 2.2: **Schema des Tunnelvorgangs nach Bardeen.** Links: Keine Kopplung zwischen den Kontakten. Die beiden Seiten des Kontakts lassen sich als separable Systeme beschreiben. Rechts: Schwache Kopplung zwischen den Kontakten.

nentiell abfallen. Ist nun die Kopplung zwischen den beiden Kontakten nicht Null, sondern lediglich sehr gering, so kann man den Übergang zwischen den Zuständen  $\Psi_m$  und  $\Phi_n$  berechnen. Bardeen erhielt so für das Übergangsmatrixelement [10, 11]

$$M_{mn} = \frac{-\hbar^2}{2m} \int_F (\Psi_m^* \nabla \Phi_n - \Phi_n \nabla \Psi_m^*) \cdot d\vec{A}. \quad (2.2)$$

Die Integration ist hier über eine beliebige geschlossene Fläche  $F$  innerhalb der Tunnelbarriere auszuführen. Um nun den Gesamtstrom durch die Tunnelbarriere zu erhalten, muss man noch die Energieerhaltung (Summierung über alle erlaubten Zustände links und rechts) und die Besetzungen der Zustände in den Kontakten (gegeben durch die Fermi-Verteilung  $f$  im Fall von Elektronen) berücksichtigen, sowie die gegenläufige Transmission abziehen. Damit erhält man dann für den Tunnelstrom nach Bardeen

$$\begin{aligned} I = & \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{mn} (f(E_m) [1 - f(E_n + eU)] \\ & - f(E_n + eU) [1 - f(E_m)]) \\ & \times |M_{mn}|^2 \cdot \delta(E_m - (E_n - eU)). \end{aligned} \quad (2.3)$$

Für kleine Spannungen  $U$  und tiefe Temperaturen lässt sich dies vereinfachen und man erhält für den Tunnelstrom in dieser Näherung

$$I = \frac{2\pi e^2 U}{\hbar} \sum_{mn} |M_{mn}|^2 \delta(E_m - E_F) \delta(E_n - E_F) \quad (2.4)$$

Diese Theorie wurde für das Tunneln durch dünne Oxidschichten zwischen zwei planaren Kontakten entwickelt. Tersoff und Hamann entwickelten diese Theorie 1985 dadurch für das RTM weiter, dass sie explizite Annahmen für die Wellenfunktionen von Spitze und Probenoberfläche machten [12]. Dies ist wichtig, um der lokalen Natur des Abbildungsvorgangs im RTM gerecht zu werden. Nimmt man zum einen für die Wellenfunktion des *Spitzenzustands*  $\Psi_m$  eine *Kugelwelle* an, und entwickelt die Wellenfunktion der *Probe*  $\Phi_n$  in *ebene Wellen*, so erhält man, eingesetzt in Gleichung 2.4, für den Tunnelstrom in der Näherung von Tersoff und Hamann

$$I = 32\pi^3 \hbar^{-1} e^2 U W^2 D_S(E_F) R^2 \kappa^{-4} e^{2\kappa R} \quad (2.5)$$

$$\times \underbrace{\sum_n |\Phi_n(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_n - E_F)}_{LDOS = \rho(\vec{r}_0, E_F)} \quad (2.6)$$

Hier ist  $D_S(E_F)$  die Zustandsdichte der Spitze am Fermi-Niveau,  $r_0$  die Position der Spitze,  $\kappa$  und  $W$  wie in Gleichung 2.1 erklärt,  $U$  ist die an den Kontakt angelegte Spannung und  $R$  der Krümmungsradius der Spitze. Die Summe in Gleichung 2.6 stellt die lokale Zustandsdichte  $\rho(\vec{r}_0, E_F)$  am Fermi-Niveau  $E_F$ , kurz LDOS (*local density of states*) der Probe am Ort  $\vec{r}_0$  dar, und man erhält

$$I \propto \rho(\vec{r}_0, E_F). \quad (2.7)$$

Das RTM bildet also für kleine Spannungen und bei tiefen Temperaturen die lokale Zustandsdichte der Probenoberfläche am Fermi-Niveau ab.

## 2.2 Raster-Tunnel-Spektroskopie

Wie eingangs erwähnt kann man ein RTM nicht nur bildgebend, sondern auch spektroskopisch einsetzen (Raster-Tunnel-Spektroskopie, kurz RTS). Dazu wird

der Tunnelstrom, üblicherweise bei fester Position der Spitze über der Probe, als Funktion der angelegten Tunnelspannung, respektive der Energie der tunnelnden Elektronen, aufgezeichnet. Zusätzlich kann der differentielle Leitwert  $\frac{dI}{dU}(U)$  als Funktion der angelegten Tunnelspannung aufgezeichnet werden. Für tiefe Temperaturen ist die Fermi-Verteilung in guter Näherung eine Stufenfunktion. Nimmt man zudem an, dass sich die Übergangswahrscheinlichkeiten  $M_{mn}$  aller zum Strom beitragenden Zustände in Form einer mittleren Übergangswahrscheinlichkeit  $M(E, U) = \langle |M_{mn}| \rangle$  darstellen lässt, so kann man den Tunnelstrom bei einer angelegten Spannung  $U$  als

$$I = \frac{2\pi e^2}{\hbar} \int_{E_F}^{E_F + eU} D_S(E - eU) M(E, U) D_P(E) dE \quad (2.8)$$

schreiben [11]. Hier ist  $D_S$  und  $D_P$  die Zustandsdichte von *Spitze* und *Probe*. Geht man davon aus, dass die Zustandsdichte der Spitze flach ist, sich also nur langsam als Funktion der Energie ändert, und zudem die Variation der gemittelten Übergangswahrscheinlichkeit gering ist, so erhält man im Rahmen dieser Näherungen für die Ableitung

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

Der differentielle Leitwert  $dI/dU(U_0)$  ist also proportional zur Zustandsdichte der Probe bei der Energie  $E_F + eU_0$ . Im englischen Sprachraum wird die Spannung mit dem Symbol  $V$  abgekürzt; deshalb hat sich international  $\frac{dI}{dV}$  als Bezeichnung für den differentiellen Leitwert durchgesetzt, und wird ab hier auch in dieser Arbeit verwendet. Weiterhin steht die Bezeichnung  $U$  für die Spannung.

## 2.3 Laterale Manipulation mit dem Raster-Tunnel-Mikroskop

Zusätzlich zur Möglichkeit, Materie auf atomarer Skala abzubilden und spektroskopisch zu untersuchen, gibt es bei der Verwendung eines RTM die Möglichkeit, Materie auf dieser Skala zu manipulieren. Die direkte Wechselwirkung zwischen

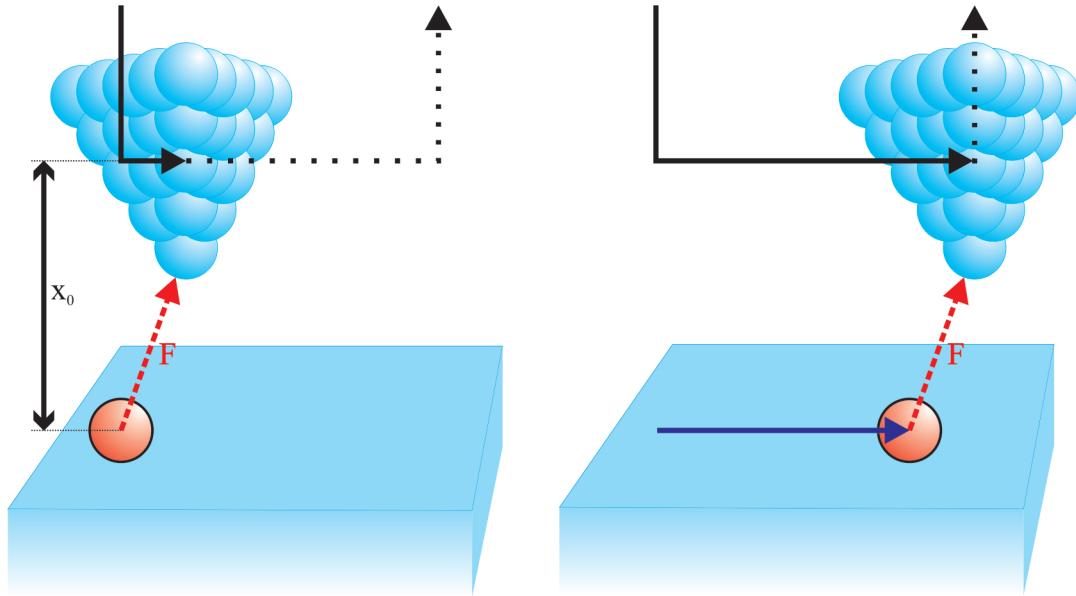


Abbildung 2.3: **Atomare Manipulation auf metallischen Substraten.**  
Links: Kontrollierte Annäherung der RTM Spitze an das Adsorbat. Ab einer Entfernung  $x_0$  reicht die Wechselwirkung  $F$  zwischen Spitz und Adsorbat, aus um das Adsorbat lateral zu manipulieren. Rechts: Daran anschließende laterale Bewegungen. Das Adsorbat folgt der RTM Spitze und verbleibt am neuen Adsorptionsplatz, sobald die Spitz wieder zurückgezogen wird. Bilder nach [8]

RTM-Spitze und Adsorbaten auf metallischen Substraten ermöglicht das Erzeugen und Studieren von künstlichen Nanostrukturen, und letztlich, ein halbes Jahrhundert nach Feynmans visionärer Rede „There's plenty of room at the bottom“, die Kontrolle über die Eigenschaften der Materie auf atomarer Skala zu erhalten. Die verwendete Manipulationstechnik beruht auf dem folgenden Prinzip: Nähert man die RTM Spitze an ein Adsorbat an, so wird die Wechselwirkung zwischen Spitz und Adsorbat größer. Ab einem bestimmten Abstand  $x_0$  (siehe Abbildung 2.3 links) ist die Wechselwirkung zwischen dem Adsorbat und der RTM Spitz groß genug, dass das Adsorbat die Diffusionsbarriere überwinden kann, jedoch noch schwach genug, um das Adsorbat nicht zu desorbieren. Wird nun die Spitz in dieser Entfernung parallel zur Oberfläche bewegt (Abbildung 2.3 rechts), so folgt das Adsorbat der lateralen Bewegung der Spitz, bis diese wieder zurückgezogen wird und das Adsorbat am neuen Adsorptionsplatz bleibt [8]. In

den letzten Jahren wurden auch andere Manipulationstechniken ersonnen, und letztlich auch auf unterschiedliche Substrate und andere Rastersondenmethoden erweitert [13, 14]. Die eben vorgestellte Technik lässt sich nicht einfach auf Adsorbate auf Isolatorfilmen anwenden: Diffusionsbarriere und Desorptionsenergie sind vergleichbar groß; auf diesen Substraten ist es wahrscheinlicher, dass das Adsorbat von der Spitze aufgepickt wird, als dass es erfolgreich lateral manipuliert wird. Die in Abschnitt 2.5 diskutierten inelastischen Anregungen bieten jedoch eine Möglichkeit, um auch auf Isolatorfilmen Adsorbate lateral zu bewegen.

## 2.4 Experimente an Adsorbaten auf dünnen Isolatorfilmen

Die Adsorption von Atomen oder auch  $\pi$ -konjugierten Molekülen auf Metallen führt aufgrund der Hybridisierung der Adsorbatzustände mit den Zuständen des Substrates zu einer Absenkung der Gesamtenergie [15]. Typische Werte für die Breite beobachteter Adsorbatzustände  $\Delta E_1$  (und somit die Kopplung der Zustände ans Metall) sind hier im Bereich von Elektronenvolt, was einer Lebensdauer von etwa  $\Delta t_1 \approx \hbar/\Delta E_1 = O(1fs)$  entspricht. Für übliche Tunnelströme von etwa 1 nA ergibt sich zudem eine Kopplung von etwa  $\Gamma = \frac{\hbar}{2} \times \frac{I}{e} \approx 10 \mu\text{eV}$  zwischen RTM Spitze und Oberfläche. Ein solches System lässt sich somit durch *eine* Tunnelbarriere beschreiben (siehe Abbildung 2.4 oben). Dünne isolierende Filme (in dieser Arbeit: Doppel- und Dreifachlagen von Natriumchlorid), die auf metallischen Substraten gewachsen werden, erhöhen durch die elektronische Entkopplung des Moleküls vom Substrat, die Lebensdauer der Adsorbatzustände beträchtlich. Detaillierte Rechnungen zeigen, dass die intrinsische Linienbreite  $\Delta E_2$  für Adsorbate auf einer Doppellage NaCl im Bereich von hundert Mikroelektronenvolt liegt. Dies entspricht einer Lebensdauer von  $\Delta t_2 \approx \hbar/\Delta E_2 = O(10ps)$  [16]. Vergleicht man dies mit der Kopplung zwischen Spitze und Molekül bei Experimenten an Adsorbaten auf Isolatorfilmen, (1 neV, entspricht üblichen Tunnelströmen von 1 pA), so wird ersichtlich wieso diese Geometrie einem Tunnelkontakt mit *zwei* Tunnelbarrieren entspricht (englisch: double barrier tunneling junction, kurz DBTJ), wie in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt. Der Bereich zwischen den beiden Tunnelbarrieren, hier das Adsorbat, wird üblicherweise als

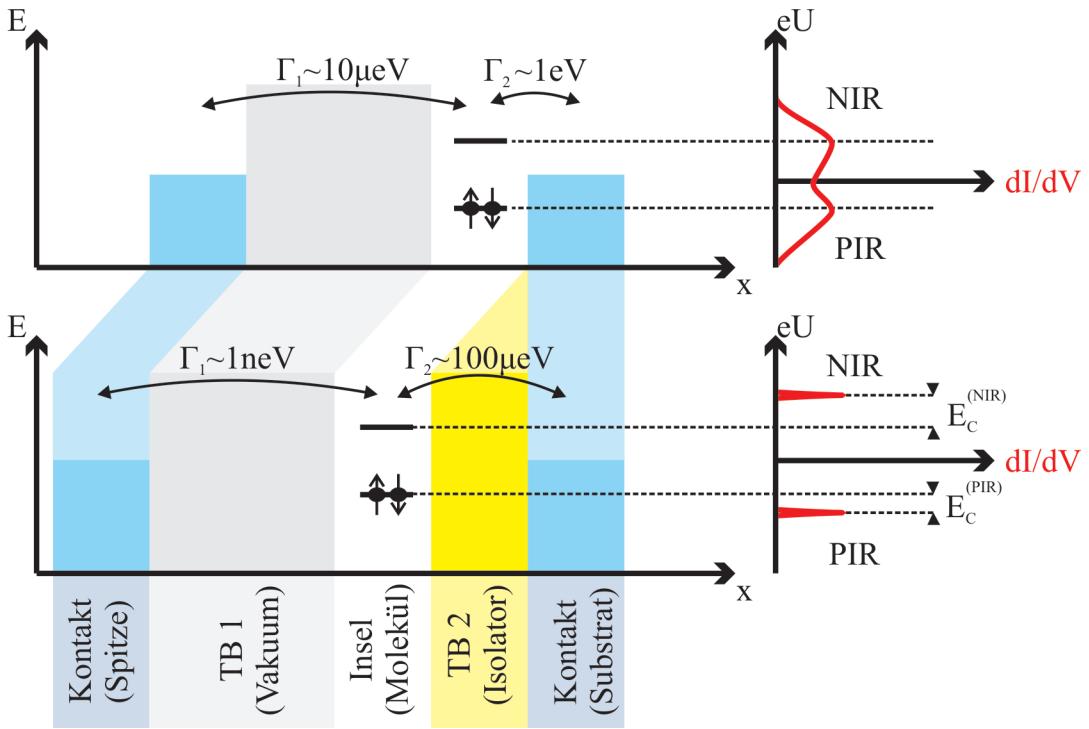


Abbildung 2.4: Energieschemata und erwartete  $\frac{dI}{dV}$ -Kurven für RTM auf metallischen Substraten und dünnen Isolatorfilmen; Coulomb Barriere. Oben: Adsorbat und Metalsubstrat sind gekoppelt. Unten: Die Entkopplung des Moleküls vom Metalsubstrat führt aufgrund der geringen Ausdehnung des Moleküls zu einer Ladeenergie  $E_C$  die groß ist im Vergleich zur thermischen Energie. Dies führt zum Phänomen der Coulombbarriere.  $\Gamma_i$  bezeichnet die jeweilige Kopplungskonstante.

*Insel* bezeichnet. Führt man Transportexperimente an Systemen durch, die durch eine DBTJ charakterisiert werden können (beispielsweise RTS), so geschieht das Folgende: Ab einer bestimmten Energie der Elektronen (respektive der an den Kontakt angelegten Spannung) wird es möglich, dass diese zuvor unbesetzte Zustände auf der Insel erreichen können, und damit die Insel temporär negativ aufladen, bevor sie weiter durch die zweite Barriere tunneln. Dies führt dazu, dass der Strom beträchtlich ansteigt, wenn diese Energieschwelle erreicht wird. Äquivalente Überlegungen gelten auch für das temporäre Entfernen eines Elektrons (positives Aufladen der Insel). Die entsprechenden elektronischen Resonanzen werden als *negative* und *positive Ionenresonanz* (kurz NIR und PIR) bezeichnet,

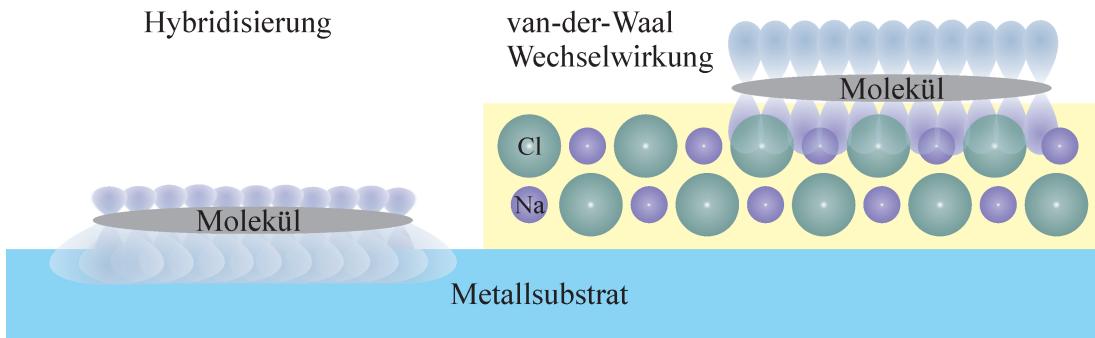


Abbildung 2.5: **Adsorption eines organischen Moleküls direkt auf einem Metall und auf einem Isolatorfilm.** Links: Die Hybridisierung der molekularen Zustände mit den Metallelektronen führt zu einer starken Kopplung. Rechts: Ist ein organisches Molekül auf einem Isolator (z.B. NaCl) adsorbiert, so kommt es zu keiner Hybridisierung dieser Zustände. Die Bindung zwischen Molekül und dem Isolator ist schwach.

und können als Peaks in  $dI/dV$ -Spektren abgebildet werden. Wie in der mesoskopischen Physik, kommt es in RTM Untersuchungen an Adsorbaten auf Isolatoren auch zu einem Phänomen, das durch die geringe Ausdehnung der Insel bedingt ist (siehe Abbildung 2.4): Je kleiner die Ausdehnung der schwach an die Kontakte gekoppelten Insel ist, desto größer wird die Energie, die man aufbringen muss, um diese aufzuladen. In einem einfachen Modell lässt sich ein derartiges System als Plattenkondensator darstellen. Um einen Kondensator der Kapazität  $K$  mit der Ladung  $q$  aufzuladen benötigt man die Energie  $E_C = q^2/2K$  (Ladeenergie). Dies führt dazu, dass man bei RTM Experimenten an Molekülen auf Isolatorfilmen in der NIR (bzw. PIR) immer die Energie des assoziierten Molekülorbitals LUMO oder HOMO und *zusätzlich* noch die jeweilige Ladungsenergie  $E_C^{NIR}$  (bzw.  $E_C^{PIR}$ ) aufbringen muss um Zustände auf der Insel zu erreichen (siehe Abbildung 2.4; HOMO und LUMO steht für das höchste besetzte Molekülorbital, beziehungsweise das niedrigste unbesetzte Molekülorbital). Für kleinere Spannungswerte ist der Transport von Elektronen durch Zustände auf der Insel blockiert (Coulomb Blockade) [17]. Aufgrund der Ausdehnung der in dieser Arbeit untersuchten Systeme ist die Coulomb Barriere beträchtlich größer als die thermische Energie bei 5 K, und vergleichbar mit dem Abstand zwischen molekularen Niveaus: Für ein großes organisches Molekül ( $\approx 2 \text{ nm} \times 2 \text{ nm}$ ), das 1 nm vom metallischen Substrat

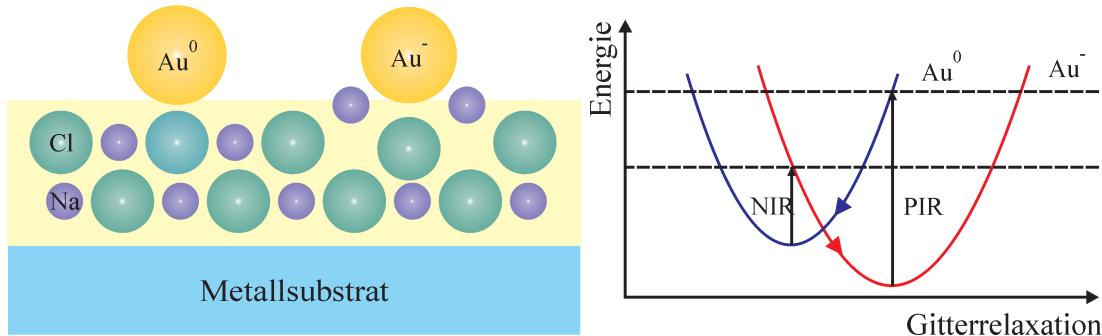


Abbildung 2.6: **Relaxationen im ionischen Isolatorfilm.** Links: Stabiler Zustand eines neutralen Gold-Adatoms auf einer Doppellege NaCl. Relaxationen im NaCl Film führen zu einer Stabilisierung des negativ geladenen Zustands des Gold-Adatoms (Ladungsbistabilität). Rechts: Frank-Condon-Bild zum Schaltvorgang zwischen den beiden Zuständen: Durch Injektion von Elektronen/Löchern (Transport durch NIR/PIR) können anionischer/neutraler Ladungszustand des Gold-Adatoms erreicht werden. Bilder nach [18].

entfernt ist (Doppellege NaCl), erhält man für die Kapazität etwa  $10^{-20} \text{ F}$ , was einer Coulomb Barriere von  $E_C = e^2/2K \approx 1 \text{ eV}$  entspricht. Deshalb muss dies bei Transportstudien an einzelnen Molekülen immer in Betracht gezogen werden. Eine weitere Konsequenz der fehlenden Hybridisierung von Molekül- und Metallsubstratzuständen ist auch, dass die Bindung von organischen Molekülen zu ionischen Isolatoren schwächer ist als die Bindung zu Metallsubstraten (siehe Abbildung 2.5). Ein solches System stellt eine Möglichkeit dar, kleine Variationen in der Wechselwirkung Molekül/Oberfläche zu untersuchen, die auf metallischen Substraten maskiert wären (siehe Kapitel 5). Eine weitere Eigenschaft des polaren Isolators NaCl ist, dass das ionische Gitter auf die Anwesenheit von geladenen Adsorbaten reagieren wird. Die resultierenden Relaxationen können, wie im Fall von einzelnen Adatomen auf einer Doppellege Natriumchlorid gezeigt wurde, zu einer Stabilisierung von unterschiedlichen Ladungszuständen dieser Adatome führen (siehe Abbildung 2.6): Injiziert man Elektronen (Transport durch die NIR des Adsorbats), so wird das Adsorbat temporär negativ aufgeladen. Ist die Verweildauer des Elektrons auf dem Adsorbat groß genug (was im Fall von Adsorbaten auf (2ML)NaCl der Fall ist), so kann das ionische Gitter auf die Anwesenheit

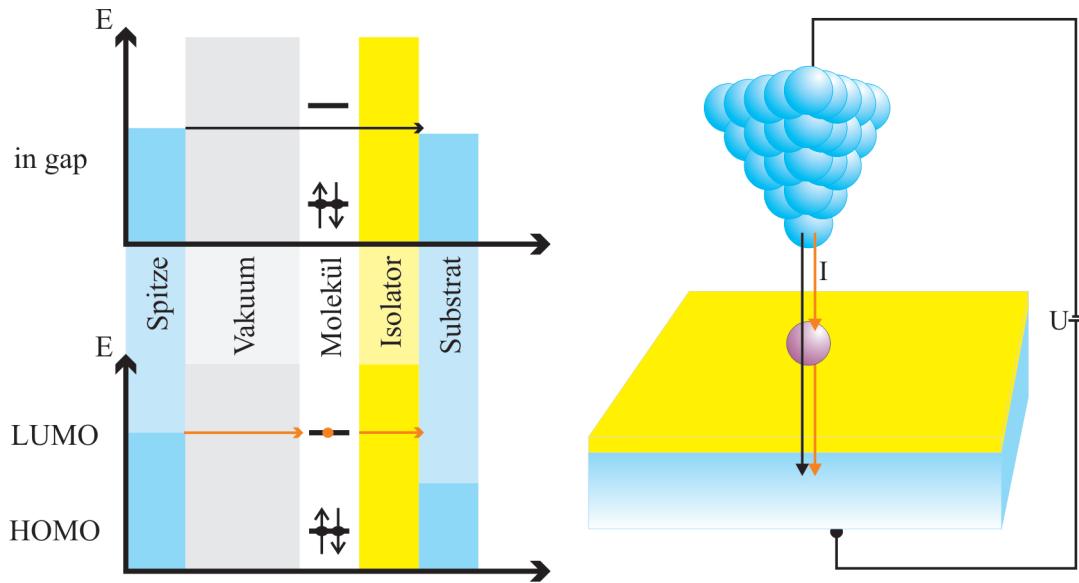


Abbildung 2.7: **Tunneln durch zwei Barrieren.** Links, oben: Direktes Tunneln durch beide Barrieren und das Adsorbat. Links, unten: Resonantes Tunneln durch einen auf dem Adsorbat lokalisierten Zustand. Rechts: Schema der unterschiedlichen Tunnelpfade.

der Ladung reagieren und den neuen Ladungszustand stabilisieren. Dieser Ladungszustand ist dann solange stabil, bis Löcher in das Adsorbat injiziert werden (Transport 脿ber die PIR des Adsorbates) und dieses damit wieder neutralisiert wird. Die Relaxationen im Film ermöglichen also eine Ladungsbistabilität von Adsorbaten auf NaCl Filmen [18]. Dies ist von zentraler Bedeutung für Kapitel 6, in dem die Ladungsbistabilität einzelner Moleküle auf NaCl-Doppelagen diskutiert wird.

## 2.5 Abbilden von Molekülen und Molek lorbita- len mit dem RTM

Je nach Energie der tunnelnden Elektronen kann man bei Experimenten an Adsorbaten auf Isolatorfilmen zwei Bereiche unterscheiden: Direktes Tunneln von der Spitze durch beide Tunnelbarrieren und das Adsorbat, oder resonanter

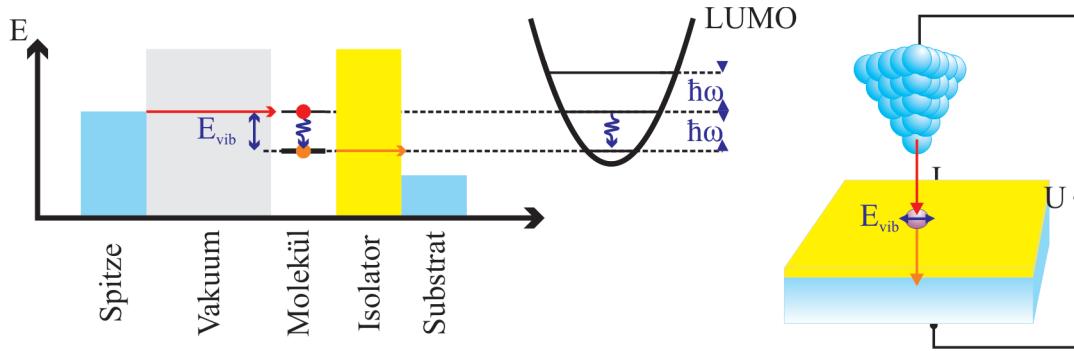


Abbildung 2.8: **Inelastische Anregungen in einer DBTJ.** Ab einer Energieschwelle oberhalb eines elektronischen Niveaus, gegeben durch die Energie der inelastischen Anregung, öffnet sich ein zusätzlicher, inelastischer Tunnelkanal. Links: Energieschema. Rechts: Schematisches Bild des Tunnelkontakte.

Transport durch Adsorbatszustände (siehe Abbildung 2.7). Im ersten Bereich kann der Kontrast in der RTM in einem einfach Bild wie folgt verstanden werden: Die lokale Tunnelbarriere, und damit bei ansonsten gleichen Parametern auch der Leitwert, ist über dem Adsorbat anders als daneben. Zwischen HOMO und LUMO (kurz *in gap*) ist der Kontrast somit an die Ausdehnung, die Geometrie des Adsorbats, beispielsweise das Kohlenstoffgerüst eines Moleküls gekoppelt. Erhöht man die an den Tunnelkontakt angelegte Spannung zu Werten von PIR oder NIR und bildet das Adsorbat ab, so gibt dieses Bild Aufschluss über die räumliche Ausdehnung dieses zusätzlichen Tunnelkanals. Der Vergleich mit Dichtefunktionalrechnungen zeigt, dass diese Bilder für  $\pi$ -konjugierte Moleküle sehr gut mit dem übereinstimmen, was man für die Molekülorbitale eines freien, in der Gasphase befindlichen Moleküls erwarten würde. Es ist also möglich, mit dem RTM Molekülorbitale, beispielsweise HOMO und LUMO im Realraum *direkt* abzubilden [16].

## 2.6 Inelastische Anregungen

Alle Betrachtungen bis hier waren auf elastischen Elektronentransport beschränkt. Generell kann allerdings der Elektronentransport nicht nur elastisch

sondern auch inelastisch erfolgen, beispielsweise durch die Anregung von Schwingungsmoden. Bereits 1966 wurden Transportexperimente an Molekülen, adsorbiert auf vergraben Oxidschichten, durchgeführt. Ab einer Energieschwelle, gegeben durch die Energie von Schwingungsmoden in den Molekülen, wurden scharfe Anstiege in der Leitfähigkeit des Kontakts beobachtet, die durch inelastischen Elektronentransport erklärt werden konnten [19]. In einer Pionierarbeit aus dem Jahr 1998 gelang es der Gruppe um Wilson Ho, diese als IETS (inelastic electron tunneling spectroscopy) bezeichnet Technik, erstmals auch auch in einem RTM Setup einzusetzen, und damit Schwingungsanregungen in *einzelnen* Molekülen zu untersuchen [20]. Die Ausbeute, eine Schwingungsmodus durch inelastisch tunnelnde Elektronen anzuregen, ist gering: etwa  $10^{-8}$  pro Elektron [21]. Eine zweite, effektivere Möglichkeit, Schwingungsmoden in Adsorbaten anzuregen, ist durch die Physik der DBTJ gegeben: Nicht nur rein elektronische Niveaus, sondern auch vibro-elektronische (vibronische) Niveaus auf der Insel, können zum Elektronentransport beitragen. Insbesondere können Elektronen in höhere Schwingungszustände innerhalb eines elektronischen Niveaus tunnellen, innerhalb dieses Niveaus relaxieren, dabei Schwingungen im Adsorbat anregen, und sodann mit verminderter Energie weiter durch die zweite Barriere tunneln (siehe Abbildung 2.8) [2]. Für Moleküle auf einer Doppellage NaCl ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron mit ausreichend großer Energie eine Schwingung in einem Molekül über einen solchen Prozess anregt von der Größenordnung 1, und damit beträchtlich höher als im Fall von IET [18]. Dies kann verwendet werden, um laterale Bewegungen von Molekülen auf Isolatorfilmen zu induzieren (siehe Kapitel 5).

## 2.7 Grenzflächenzustände

Die Existenz von Grenzflächenzuständen kann in unterschiedlichen Modellen verstanden werden. Sowohl tight-binding-Rechnungen (für Halbleiter, Tamm-Zustände), als auch Rechnungen im Modell fast-freier Elektronen (für Metalle, Shockley-Zustände) liefern die mögliche Existenz von Zuständen, die an der Oberfläche von Kristallen lokalisiert sind. Für diese Arbeit ist es ausreichend, die Voraussetzungen für die Existenz nachzuvollziehen, und sich die qualitati-

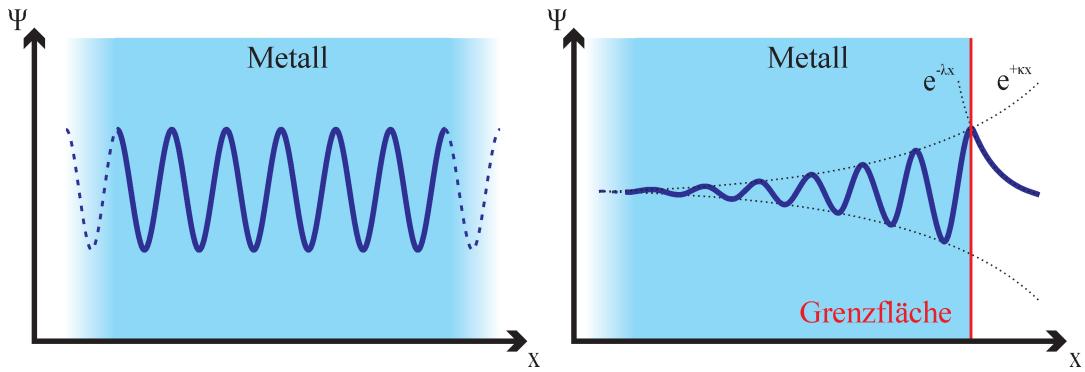


Abbildung 2.9: **Schematische Darstellung zur Entstehung eines Oberflächenzustands.** Links: Die Normierungsbedingung fordert eine periodische Wellenfunktion für einen unendlich ausgedehnten Kristall. Rechts: Der Symmetriebrech durch eine Grenzfläche erlaubt auch exponentiell wachsende Amplituden der Wellenfunktionen innerhalb des Kristalls.

ven Eigenschaften zu vergegenwärtigen. Da metallische Substrate in dieser Arbeit verwendet wurden, folgen diese Überlegungen den Betrachtungen im Modell fast-freier Elektronen. Vernachlässigt man die Elektron-Elektron Wechselwirkung so kann man die Elektronen im periodischen Potential der Ionenrümpfe eines Metalls mit Hilfe von Bloch-Funktionen

$$\Psi(\vec{x}) = u(\vec{x}) \cdot e^{i\vec{k}\vec{x}} \quad (2.9)$$

darstellen, wobei hier  $u(\vec{x})$  eine beliebige Funktion mit derselben Periodizität wie die Ionenrümpfe ist. Damit  $\Psi$  eine Wellenfunktion darstellen kann, muss  $\Psi$  normierbar sein. Deshalb muss in einem unendlich ausgedehnten Kristall der Wellenvektor  $\vec{k}$  auf rein reelle Werte beschränkt werden (siehe Abbildung 2.9 links), da sonst das Normierungsintegral divergieren würde. Besitzt der Kristall eine endliche Ausdehnung, gibt es also eine Grenzfläche (beispielsweise zum Vakuum), erlaubt es dieser Symmetriebrech, die Beschränkung auf rein reelle Wellenvektoren im Kristallvolumen aufzuheben, und somit auch exponentiell ansteigende Wellenfunktionen zuzulassen [11] (siehe Abbildung 2.9 rechts). Liegt nun die Energie eines solchen Zustands in der Bandlücke der Volumenzustände, so kann sich ein Zustand ausbilden, der an der Grenzfläche lokalisiert ist. Die (111)-Oberflächen aller Edelmetalle besitzen einen solchen Grenzflächenzustand (Oberflächenzustand) in

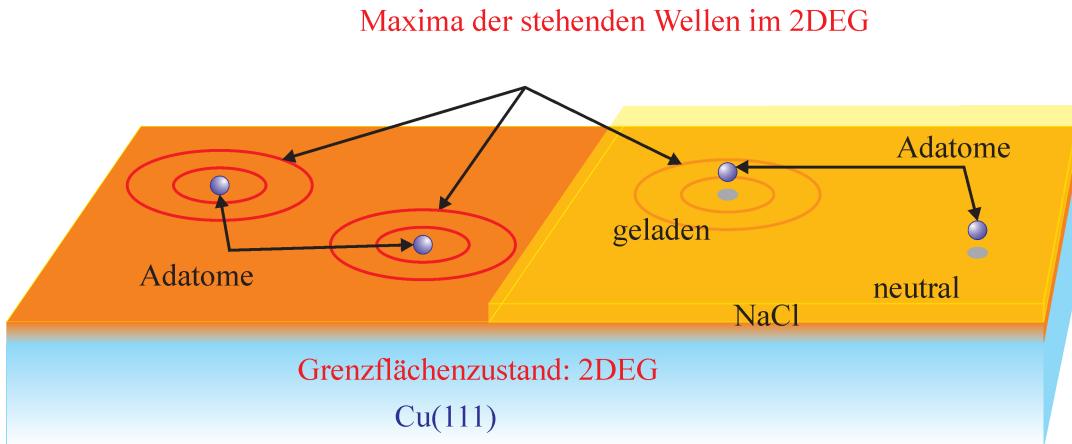


Abbildung 2.10: **Wechselwirkung der Elektronen des Grenzflächenzustands mit Adsorbaten.** Links: Adsorbate direkt auf der Metolloberfläche streuen die Elektronen des Grenzflächenzustands. Rechts: Nur geladene Adsorbate auf einer Doppelage Natriumchlorid streuen die Elektronen des Grenzflächenzustands.

der Nähe des Fermi-Niveaus, unter anderem auch Cu(111), das im Rahmen dieser Arbeit als Substrat verwendet wurde. Da die Elektronen eines solchen Zustands in ihrer Bewegung auf die Grenzfläche beschränkt, ansonsten allerdings frei sind, bilden sie ein zweidimensionales Elektronengas (2DEG). Mögliche Inhomogenitäten, wie Stufenkanten und Defekte im Kristall, oder auch einzelne Adsorbate auf der Oberfläche, führen zu einer lokalen Störung, und somit zu einer Streuung der Elektronen dieses 2DEG (siehe Abbildung 2.10). Aufgrund der großen Kohärenzlänge dieser Elektronen ergeben sich aus diesen Streuvorgängen stehende Wellen im 2DEG, die direkt mit dem Rastertunnelmikroskop abgebildet werden können [22]. Die Existenz des Grenzflächenzustands hängt kritisch von der elektronischen Struktur der Grenzfläche ab. Es ist nicht a priori klar, was geschehen wird wenn ein dünner Isolatorfilm auf die Oberfläche mit einem Oberflächenzustand aufgewachsen wird. Im Falle von NaCl(2ML)/Cu(111) wird der Oberflächenzustand zu einem Zustand, der an der Grenzfläche zwischen Kupfereinkristall und NaCl-Film lokalisiert ist. Zusätzlich zu Defekten im Metallsubstrat führen hier auch Gitterfehlstellen im NaCl-Film zur Streuung der Elektronen des Grenzflächenzustands [4]. Für Adsorbate auf diesem Isolatorfilm verhält es sich allerdings anders als für Adsorbate direkt auf der Metall-Oberfläche: Neutrale Atome auf dem NaCl-Film

sind weit genug entfernt vom 2DEG, so dass diese Adsorbate keine Streuung der Grenzflächenzustandselektronen hervorrufen. Im Gegensatz dazu führt jedoch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen einem geladenen Adatom und dem Grenzflächenzustand zu einer starken Streuung der Grenzflächenzustandselektronen [18]. Dieser Grenzflächenzustand kann somit verwendet werden, um Informationen über den Ladungszustand von einzelnen Adsorbaten auf NaCl(2ML)/Cu(111) zu erhalten. Dies kommt in Kapitel 6 in den Untersuchungen zur Ladungsbistabilität von Molekülen zum Einsatz.



# Kapitel 3

## Experimentelles

Um die Eigenschaften von einzelnen Adsorbaten mit dem RTM untersuchen zu können, müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein. Zum einen ist es wichtig, dass die Umgebung des Adsorbats wohldefiniert ist. Da die Raster-Tunnel-Mikroskopie eine lokale Methode ist, ist es zum anderen nötig, dass das untersuchte Adsorbat nicht den Bereich des Experiments verlässt (beispielsweise durch Diffusion oder thermische Drift). Eine Möglichkeit, beide Anforderungen zu erfüllen, ist, die Experimente im Ultrahochvakuum (kurz UHV;  $p < 10^{-10}$  mbar) und bei tiefen Temperaturen ( $T = 5$  K) durchzuführen. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete RTM ist ein modifiziertes, kommerziell erhältliches Tieftemperatur-Raster-Tunnel-Mikroskop der Firma SPS-Createc, das die benötigten Anforderungen für Studien an einzelnen Adsorbaten erfüllt.

In diesem Kapitel soll ein Überblick über das verwendete Messsetup gegeben werden. Der erste Abschnitt gibt einen kurzen Überblick über die verwendete Messapparatur, zusammen mit dem Ergebnis eines Testexperiments, einer Manipulationsarbeit mit dem neu aufgebauten RTM. Daran anschließend werden die verwendeten Materialen (Substratsysteme und untersuchte Moleküle) vorgestellt. Am Ende dieses Kapitels steht eine knappe Beschreibung der Probenpräparation.

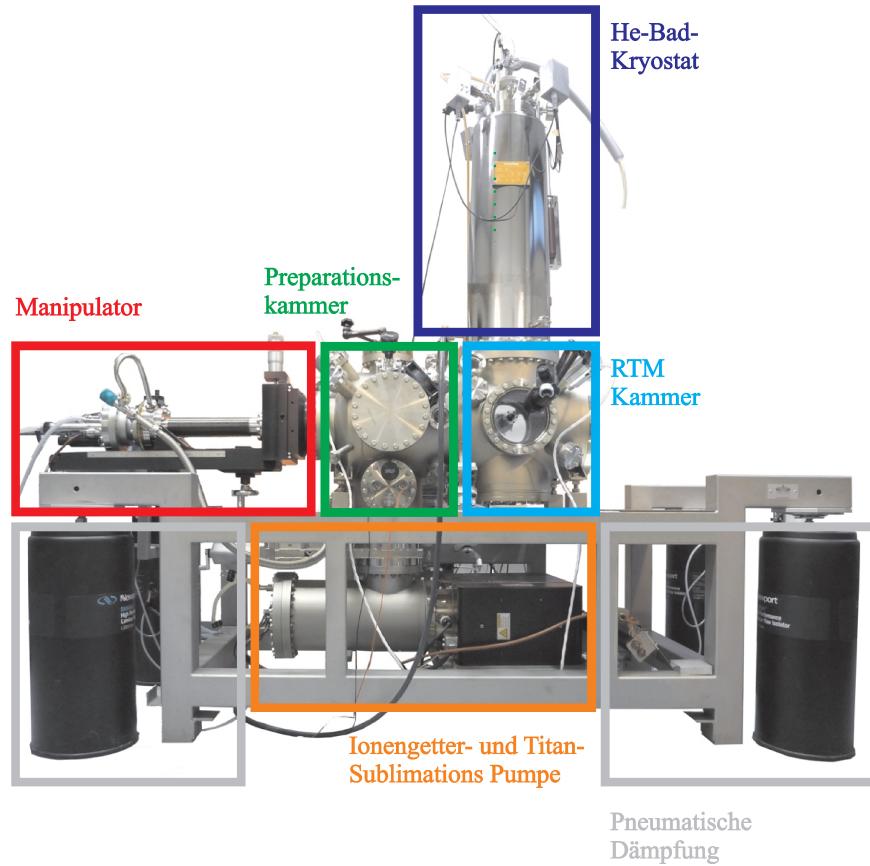


Abbildung 3.1: **Tieftemperatur Raster-Tunnel-Mikroskop System.** RTM Experimente im Ultrahochvakuum bei tiefen Temperaturen erlauben das Studieren von einzelnen Adsorbaten in einer wohldefinierten Umgebung.

### 3.1 Tieftemperatur RTM im Ultrahochvakuum

In Abbildung 3.1 ist die verwendete Messapparatur zu sehen. Im Wesentlichen besteht das System aus zwei UHV-Kammern: Preparationskammer (grün) und RTM Kammer (blau). Die beiden Kammern können bei Bedarf, beispielsweise zur Probenpräparation, durch ein Ventil getrennt werden. Über eine Kombination aus Membran-Pumpe, Turbomolekularpumpe (beide im Bild nicht sichtbar), Ionen-Getter- und Titansublimationspumpe (orange) ist es möglich, Drücke im Bereich von  $10^{-10}$  mbar zu erreichen. Das eigentliche RTM, der sogenannte *Scanner*, befindet sich in der RTM Kammer, innerhalb von Strahlungsschilden, thermisch direkt an das Helium-Bad des Kryostaten (lila) angekoppelt. Der Probentransfer

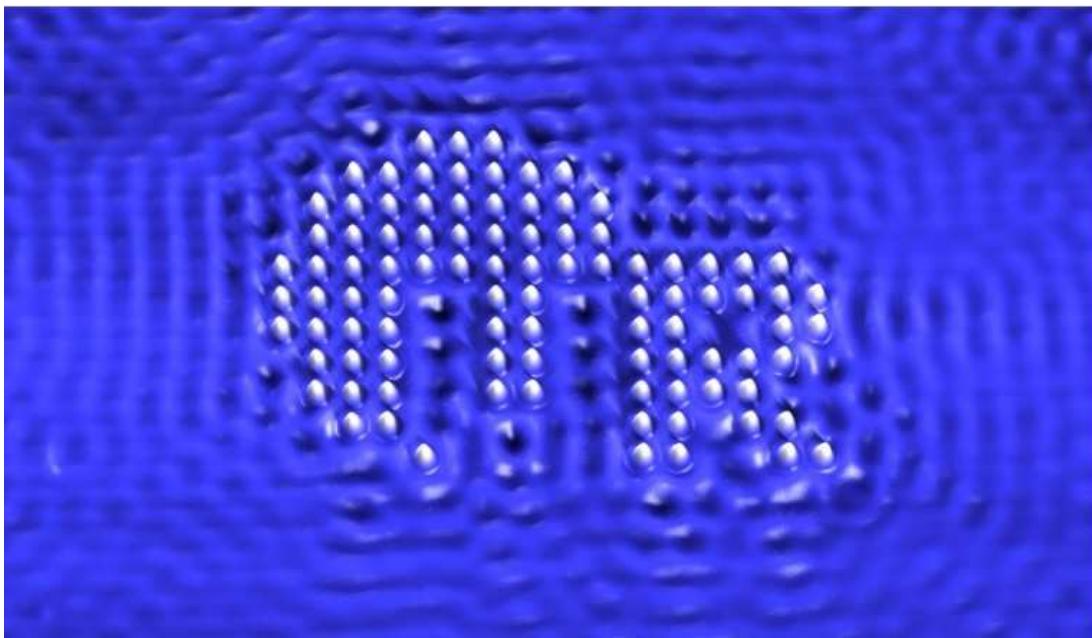


Abbildung 3.2: **Logo der Universität Regensburg**, aufgebaut aus 96 Kupferadatomen auf Cu(111). Zu erkennen sind auch die stehenden Wellen der Oberflächenzustandselektronen. Die Bilddaten wurden zur perspektischen Darstellung nachbearbeitet. Bildparameter:  $480 \text{ Å} \times 280 \text{ Å}$ ,  $I = 0.9 \text{ nA}$  bei  $U = 5 \text{ mV}$

in den Scanner erfolgt durch einen, bei Bedarf mit flüssigem Helium kühlbaren Manipulator (rot). Zur mechanischen Entkopplung des Gesamtsystem ist die gesammte Anlage auf einem separaten Fundament auf vier pneumatischen Dämpfern (grau) aufgebaut [23]. In Abbildung 3.2 ist das Ergebnis einer Manipulationsarbeit zu sehen. Diese wurde durchgeführt, um sowohl die thermische Stabilität, die mechanische Entkopplung von der Umgebung, sowie die Möglichkeit atomare Manipulation des neu aufgebauten RTM zu testen. Die Struktur wurde durch die in Kapitel 2.3 erklärte Technik aus 96 Kupferadatomen auf einer Cu(111) Oberfläche erzeugt. Die Struktur umgebend, ist das Muster der stehenden Wellen des Oberflächenzustands von Cu(111) zu sehen.

## 3.2 Verwendete Materialien

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Moleküle, Kupfer-phthalocyanin (CuPc) und ein Derivat davon, Kupfer-tetraaza-phthalocyanin (4NCuPc), untersucht. Zwei unterschiedliche Substratsysteme kamen zur Anwendung: NaCl/Cu(111) und NaCl/Cu(100). Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über die Eigenschaften dieser Materialien gegeben werden.

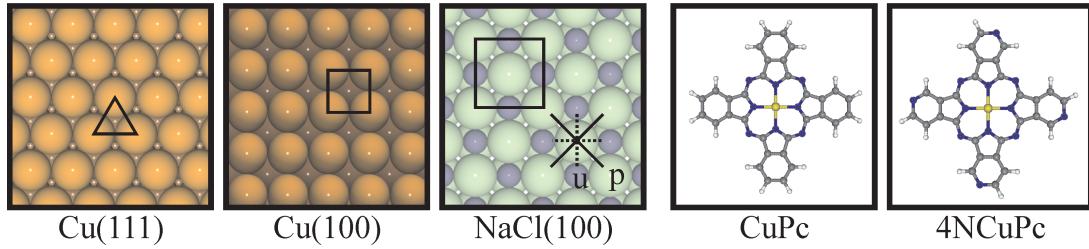
### 3.2.1 Substratsysteme

Kupfer kristallisiert in einem flächenzentrierten, kubischen Kristallgitter mit einer Gitterkonstanten von  $3,61\text{ \AA}$  bei Zimmertemperatur. Damit beträgt der Abstand zwischen nächsten Nachbarn für die verwendeten Oberflächen Cu(111) und Cu(100)  $2,55\text{ \AA}$  (siehe Abbildung 3.3 links). Für Cu(100) ist die Austrittsarbeit mit  $4,59\text{ eV}$  geringer als für die dichtgepackte Cu(111) ( $4,94\text{ eV}$ ). Das Fermi-Niveau liegt als für Cu(100) höher als für Cu(111) [24, 25]. Dies wird im Kapitel 6 Verwendung finden.

Als dünner Isolatorfilm finden Doppel- und Dreifachlagen von Natriumchlorid auf den beiden Kupferoberflächen Anwendung. Die Kochsalzstruktur ist ebenfalls das flächenzentrierte kubische Kristallgitter, allerdings mit einer zweiatomigen Basis (siehe Abbildung 3.3 Mitte). Für eine Gitterkonstante bei Zimmertemperatur von  $5,64\text{ \AA}$  ergibt sich ein Abstand zwischen zwei äquivalenten Positionen im NaCl-Gitter  $3,99\text{ \AA}$  [25]. Die ausgezeichneten Richtungen im NaCl-Kristall werden als polare (Reihen nur aus Natrium- oder Chloratomen bestehend) beziehungsweise unpolare Richtungen (Reihen in denen Natrium- und Chloratome sich abwechseln) bezeichnet.

### 3.2.2 Moleküle

CuPc und 4NCuPc bestehen jeweils aus einem kreuzförmigen organischen Molekülgerüst mit  $\pi$ -konjugiertem Elektronensystem, in dessen Zentrum ein Kupferatom sitzt (siehe in Abbildung 3.3 rechts). Das untersuchte Derivat, 4NCuPc,



**Abbildung 3.3: Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Materialien.** Von links nach rechts: Die beiden Metallsubstratoberflächen Cu(111) und Cu(100), die Oberfläche des verwendeten Isolatorfilms NaCl(100) (gestrichelte (durchgezogene) Linen geben die unpolaren (polaren) Richtungen an), sowie die beiden untersuchten Moleküle, Kupferphthalocyanine (CuPc) und Kupfertetraazaphthalocyanine (4NCuPc). Farbkodierung in den Schemata: grau: Kohlenstoff, blau: Stickstoff, weiß: Wasserstoff, grün: Chlor, violett: Natrium.

unterscheidet sich in der Struktur von CuPc lediglich an den Enden der vier Arme des Moleküls: Im Kohlenstoffgerüst dieser Moleküle wurde am Ende eines jeden Armes ein Kohlenstoffatom durch ein Stickstoffatom ersetzt. Durch diese Heteroatome wird zum einen die Symmetrie des Moleküls reduziert, und zum anderen, aufgrund der höheren Elektronegativität von Stickstoff, das Ionisationspotential dieses Moleküls im Vergleich zu CuPc erhöht. Diese Unterschiede werden in Kapitel 5 und Kapitel 6 jeweils ausgenutzt.

### 3.2.3 Probenpräparation

Zur Probenpräparation wurden Standardverfahren verwendet. Nachdem durch wiederholtes Edelgasionenbombardement und darauf folgendes Anlassen der Kupfereinkristalle saubere, defektfreie Oberflächen erzeugt wurden, können (100)-terminierte Doppellagen von NaCl auf die Kristalle aufgewachsen werden [26]. Um Diffusion zu unterbinden wurden die Adsorbate thermisch auf die bereits im Scanner befindliche, kalte Probenoberfläche deponiert [11].

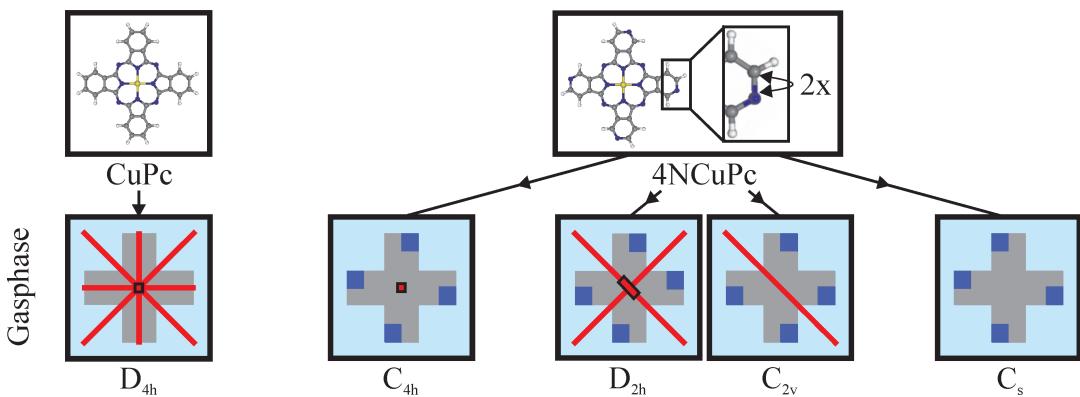


# Kapitel 4

## Symmetriebetrachtungen

Die Symmetrie unterschiedlicher Systeme hat weitreichende Auswirkungen auf die Eigenschaften dieser Systeme. Die Erhaltungsgrößen in der klassischen Mechanik, das Bloch Theorem in der Festkörperphysik oder auch die Auswahlregeln für optische Übergänge sind direkte Konsequenzen der Symmetrien der jeweiligen Systeme. Im Zentrum dieses Kapitels steht eine Diskussion die sich mit den Auswirkungen der Kombination von unterschiedlich symmetrischen Systemen beschäftigt. Dies wird anhand der Adsorption von Molekülen auf Oberflächen diskutiert. Für Details zu gruppentheoretischen Überlegungen sei auf unterschiedliche Lehrbücher verwiesen [27, 28, 29, 30].

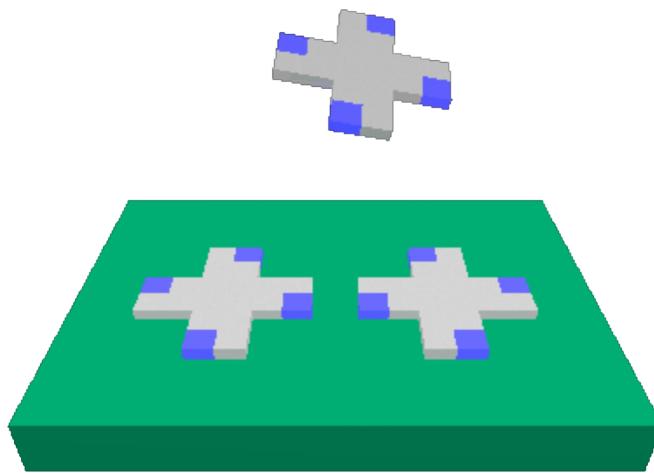
Im Rahmen dieser Arbeit ist lediglich eine kleine Anzahl unterschiedlicher Punktsymmetriegruppen relevant. Diese sind:  $C_n$ ,  $C_{nv}$ ,  $C_{nh}$ ,  $C_s$  und  $D_{nh}$  ( $n \in \mathbb{N}$ ). Hier gibt  $n$  die Ordnung der Hauptrrotationsachse, der Rotationsachse mit der höchsten Ordnung, an. Die Ausrichtung dieser Achse wird als vertikal festgelegt, und das Objekt ist invariant unter Rotation um ganzzahlige Vielfache von  $2\pi/n$  in Bezug auf diese Achse. Gibt es zusätzlich zur Hauptrrotationsachse der Ordnung  $n$  noch  $n$  zweizähligke Rotationsachsen die senkrecht zur Hauptrrotationsachse stehen, so ist der Großbuchstabe in der Symmetriebezeichnung ein  $D$  (Diedergruppe), existieren diese zusätzlichen Rotationsachsen nicht, so ist der Großbuchstabe ein  $C$  (uniaxiale Gruppe). Existieren  $n$  vertikale Symmetrieebenen so wird dies durch den Index  $v$  angezeigt. Ein Index  $h$  zeigt die Existenz einer horizontalen Symmetrieebene an.  $C_s$  wird als Abkürzung für  $C_{1h}$  verwendet.



**Abbildung 4.1: Punktsymmetriegruppen der Moleküle CuPc und 4NCuPc in der Gasphase.** Oben, links: einfaches Modell von CuPc. Oben, rechts einfaches Modell von 4NCuPc; am Ende jedes Molekülarms existieren zwei äquivalente Plätze für das Stickstoff-Heteroatom. Unten: Symmetrieschemata für CuPc und die unterschiedlichen 4NCuPc Isomere. Ein rotes Quadrat bzw. Rechteck steht für eine vier- bzw. zweizählige Rotationsachse senkrecht zur Zeichenebene. In hellblau ist eine mit der Zeichenebene zusammenfallende Symmetriebene gekennzeichnet. Durchgezogene rote Linien geben senkrecht zur Zeichenebene stehende Symmetrieebenen die mit zweizähligen Rotationsachsen zusammenfallen an.

## 4.1 Symmetrie der Moleküle

Die Symmetrie von CuPc (4NCuPc) lässt sich schematisch in Form eines Kreuzes ohne (mit) innerer Struktur darstellen (siehe Abbildung 4.1). Damit ist die Punktsymmetriegruppe von CuPc in der Gasphase  $D_{4h}$ . Für 4NCuPc ist die Symmetriebetrachtung aufwendiger. Am Ende eines jeden Molekülarms existieren zwei äquivalente Positionen für das Stickstoff-Heteroatom. Dies bedeutet, dass sich für eine feste Orientierung des Molekülgerüsts im Raum insgesamt  $2^4$  Möglichkeiten ergeben um die Heteroatome in das organische Molekülgerüst einzubauen. Diese 16 Möglichkeiten reduzieren sich auf insgesamt vier Isomere die sich in der Gasphase eindeutig anhand ihrer Symmetrie identifizieren lassen:  $C_{4h}$ ,  $D_{2h}$ ,  $C_{2v}$  und  $C_s$ .



**Abbildung 4.2: Adsorption eines Moleküls aus der Gasphase auf einer homogenen Oberfläche.** Besitzt ein Molekül eine Symmetrieebene, so ist die zugehörige Symmetrieroberfläche nicht mehr anwendbar, wenn Symmetrieebene und Oberfläche zusammenfallen. Zudem können durch die Adsorption eines Moleküls auf einer Oberfläche zwei Isomere mit unterschiedlicher Chiralität (Enantiomere) entstehen. Im Bild dargestellt ist die Entstehung der beiden Enantiomere  $C_4$  und  $C'_4$  aus dem Molekül mit der Symmetrie  $C_{4h}$  in der Gasphase.

## 4.2 Symmetriereduktion durch Adsorption

Um die Auswirkung der Adsorption eines Moleküls auf einer Einkristalloberfläche zu untersuchen ist ein Zwischenschritt, die Betrachtung der Adsorption auf einer homogenen Oberfläche, hilfreich. Die Existenz einer Oberfläche erlaubt es „Oben“ und „Unten“ einzuführen. Deshalb können lediglich Symmetrieelemente der Moleküle die Adsorption überleben, die senkrecht auf der Oberfläche stehen. Dies führt auch zu einem mit Symmetrien verwandten Phänomen, der Händigkeit (Chiralität). Wenn ein Objekt und sein Spiegelbild nicht durch Rotation und/oder Translation aufeinander abgebildet werden können (wie linke Hand und rechte Hand), so bezeichnet man dieses Objekt als chiral; die beiden Objekte haben unterschiedliche Händigkeit und werden als unterschiedliche Enantiomere bezeichnet. Chiralität ist ein in der Natur verbreitetes Phänomen: Beispielsweise sind sowohl die Aminosäuren wie auch die daraus aufgebaute Desoxyribonukleinsäure (DNS) chirale Moleküle. Interessanterweise können auch Moleküle, die in der Gasphase nicht

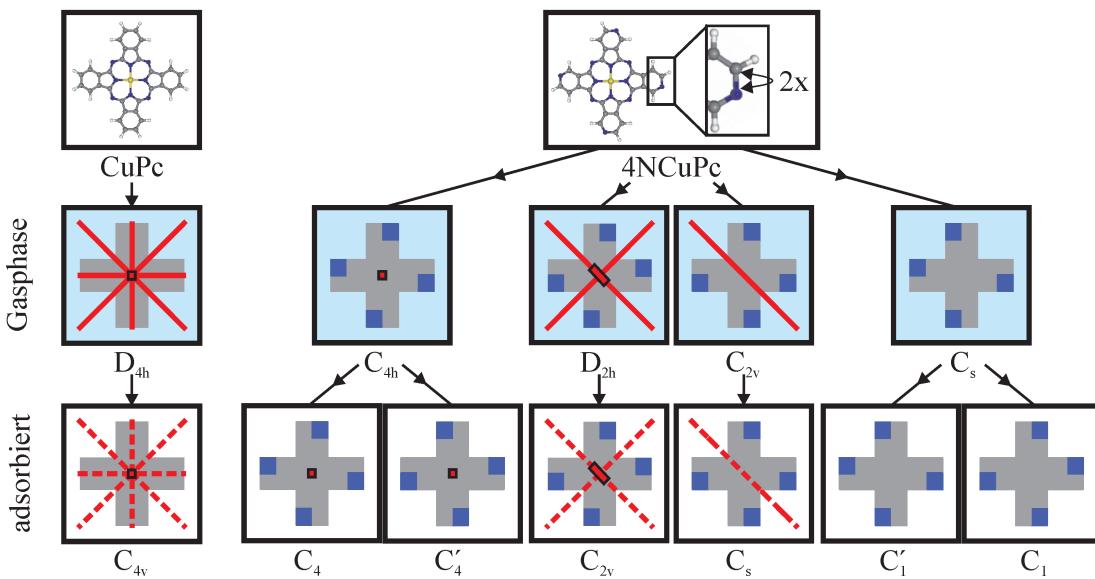
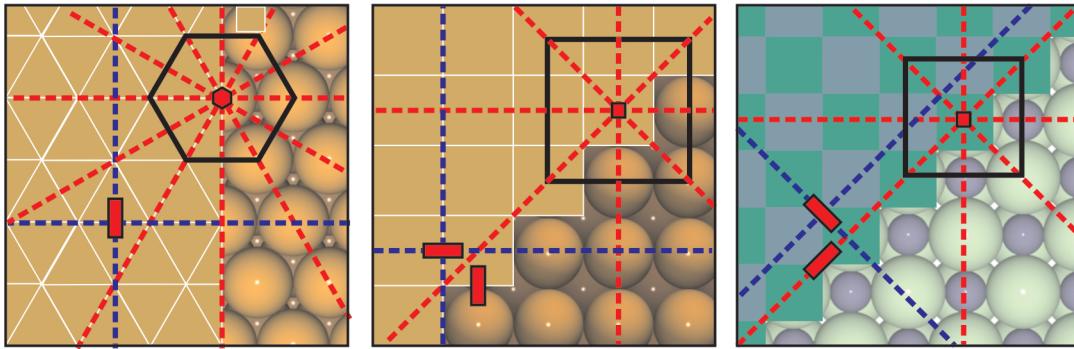


Abbildung 4.3: **Symmetriereduktion durch Adsorption von CuPc und 4NCuPc auf einer homogenen Oberfläche.** Lediglich Symmetrieelemente der Moleküle die senkrecht zu Oberfläche stehen überleben die Adsorption. Quadrate und Rechtecke stehen erneut für vier- und zweizählige Rotationsachsen; hellblau stellt Symmetrieebenen dar die in der Zeichenebene liegen; durchgezogene (unterbrochene) Linien stehen für Symmetrieebenen die (nicht) mit zweizähligen Rotationsachsen zusammenfallen. Die Isomere  $C_{4h}$  und  $C_1$  in der Gasphase sind prochiral in Bezug auf Adsorption.

chiral sind, bei Adsorption auf Oberflächen chiral werden. Moleküle aus denen, durch nur einen Schritt (z.B. chemische Reaktion oder Adsorption) zwei chirale Geschwister erzeugt werden können, bezeichnet man als *prochiral* (siehe Abbildung 4.2). Damit ein in der Gasphase nicht chirales Molekül bei Adsorption chiral wird, müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein: Zum Einen muss eine horizontale Symmetrieebene durch die Adsorption zerstört werden, und zusätzlich darf keine vertikale Symmetrieebene vorhanden sein. Diesen Überlegungen folgend ergeben sich für die Punktsymmetriegruppen der auf einer homogenen Oberfläche adsorbierten Moleküle:  $C_{4v}$  für CuPc, sowie  $C_4, C_{2v}, C_s$ , und  $C_1$  für die 4NCuPc Isomere (siehe Abbildung 4.3). Zusätzlich existieren für das  $C_4$ -symmetrische und das  $C_1$ -symmetrische Isomer noch die jeweiligen chiralen Geschwister, bezeichnet mit  $C'_4$  und  $C'_1$ . Damit wird durch Adsorption die Anzahl der erlaubten Sym-



**Abbildung 4.4: Punktsymmetrieeoperationen für die oberste Atomlage von Cu(111), Cu(100) und NaCl(100).** Ein rotes Hexagon, Quadrat und Rechteck stehen jeweils für sechsfache, vierfache und zweifache Rotationsachsen senkrecht zur Oberfläche. Gestrichelte Linien geben den Verlauf von assoziierten, senkrecht zur Oberfläche verlaufenden, Symmetrieebenen an.

metrieeoperationen für ein einzelnes 4NCuPc Molekül verringert, die Anzahl der unterscheidbaren Moleküle wird jedoch erhöht. Die Identifizierung der Moleküle anhand der Symmetrie ist nicht mehr eindeutig: adsorbiert auf einer Oberfläche ergeben sich sechs unterscheidbare 4NCuPc Moleküle (zunächst unterscheidbar anhand der Symmetrie und weitergehend durch die Chiralität), wohingegen in der Gasphase lediglich vier Isomere existieren. Die Symmetribezeichnungen der unterschiedlichen Isomere und Enantiomere werden im Folgenden zur eindeutigen Identifizierung als Präfixe für 4NCuPc verwendet.

## 4.3 Symmetrie der Substrate

Um den Einfluss der Adsorption von Molekülen auf Einkristalloberflächen auf die Symmetrie des Gesamtsystems zu untersuchen, ist es hilfreich, sich zunächst die lokal erlaubten Punktsymmetrieeoperationen für unterschiedliche Positionen auf dem Gitter, beispielsweise einen Brückenplatz oder die Position eines Atoms im Kristallgitter, zu vergegenwärtigen. Betrachtet man jeweils lediglich die oberste Atomlage, so ergibt sich für einen Brückenplatz der drei unterschiedlichen Substrate (Cu(100), Cu(111), und NaCl(100)) einheitlich die Punktsymmetriegruppe  $C_{2v}$ . Die Positionen der Atome im Kristallgitter sind die Plätze höchster Sym-

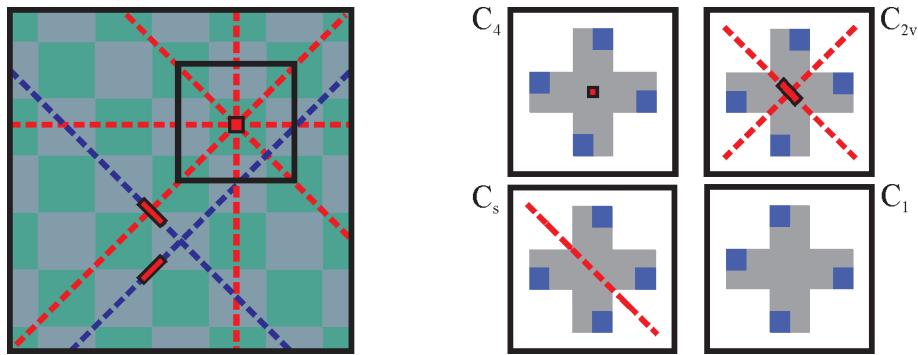


Abbildung 4.5: **Auswirkungen einer diskreten Oberflächenstruktur.** Symmetrien überleben die Kombination unterschiedlicher Systeme nur, wenn die jeweiligen Symmetrieelemente zusammenfallen. Werden Symmetrieelemente zerstört, so hat dies direkte Konsequenzen für das Auftreten entarteter Adsorptionsorientierungen

metrie. Für sie ergeben sich die Punktsymmetriegruppen  $C_{4v}$  für Cu(100) und NaCl(100) sowie  $C_{6v}$  für Cu(111) (siehe Abbildung 4.4).

Welche zusätzlichen Auswirkungen hat nun eine diskrete Oberfläche auf die Symmetrie des Gesamtsystems Molekül/Oberfläche? Damit die Symmetrien zweier unterschiedlicher Systeme die Kombination dieser beiden Systeme überleben, müssen die jeweiligen Symmetrieelemente zusammenfallen. Dies bedeutet zum Einen, dass die Punktsymmetriegruppe des Systems Molekül/Einkristalloberfläche immer eine Untergruppe der uniaxialen Gruppe ist, und zum Anderen bedeutet dies, dass der Adsorptionsplatz eines Moleküls entscheidend für das Überleben von Rotationsachsen ist. Fallen diese von Molekül und Substrat zusammen, so ist die Ordnung der Hauptrotationsachse des Gesamtsystems durch den größten gemeinsamen Teiler der Ordnungen der Rotationsachsen der getrennten Systeme gegeben. Für das Überleben von Symmetrieebenen ist der Adsorptionsplatz nicht alleine entscheidend: Zusätzlich zum Adsorptionsplatz muss noch die azimuthale Orientierung des Moleküls in Bezug auf das Substrat stimmen, damit diese Symmetrieelemente nicht durch die Adsorption zerstört werden. Welche Symmetrien, die Kombination von Substratsymmetrie und Molekülsymmetrie, überleben werden, ist damit von der *gesamten* Adsorptionsgeometrie abhängig, gegeben durch Adsorptionsplatz *und* azimuthale Orientierung. Mit Hilfe der in den vorangegangenen Abschnitten bereits verwendeten Symbole,

zur Visualisierung der unterschiedlichen Symmetrieelemente von Molekül und unterschiedlichen Adsorptionsplätzen, lässt sich auch leicht die Gesamtsymmetrie adsorbiert Moleküle - je nach Adsorptionsplatz und -winkel - bestimmen (siehe Abbildung 4.5 für die Adsorption von 4NCuPc auf NaCl(100)). Wenn Symmetrieelemente durch die Adsorption eines Moleküls auf einer Einkristalloberfläche zerstört werden, so hat dies nicht nur eine Reduktion der Symmetrie zur Folge, es hat auch direkte Konsequenzen für das Auftreten von entarteten Adsorptionsorientierungen: Führt man Symmetrioperationen entsprechend der Symmetrieelemente des Adsorptionsplatzes für das Adsorbat aus, so dürfen sich dadurch die Eigenschaften des kombinierten Systems nicht verändern. Wird durch die Adsorption eines Moleküls eine Symmetrieebene des Adsorptionsplatzes zerstört, so führt dies zu einem Paar entarteter Orientierungen, symmetrisch in Bezug auf die zerstörte Symmetrieebene. Wenn die Ordnung der Hauptrotationsachse eines Gitterplatzes durch die Adsorption eines Moleküls von  $n$  auf  $n'$  reduziert wird, so hat dies  $n/n'$  entartete Orientierungen des Moleküls für diesen Adsorptionsplatz zur Folge. Aus diesen Überlegungen folgt dann unmittelbar wie viele unterschiedliche azimuthale Winkel, für ein gegebenes Molekül pro Adsorptionsplatz, alleine aus Symmetriüberlegungen heraus zu erwarten sind. Unabhängig von den Symmetrien der unterschiedlichen Systeme kann die Energielandschaft adsorbiert Moleküle auf Oberflächen zufällig Adsorptionsorientierungen mit ähnlicher Bindungsenergie besitzen, die in Experimenten nicht zu unterscheiden sind. Dadurch kann sich die Anzahl (quasi) entarteter Adsorptionsorientierungen erhöhen. Die Existenz entarteter Adsorptionsorientierungen in der Energienlandschaft Molekül/Oberfläche hat direkte Auswirkungen auf das Diffusionsverhalten von Molekülen auf Oberflächen. Dies wird im kommenden Kapitel aufgegriffen und dort in Bezug auf die unterschiedlichen 4NCuPC Isomere diskutiert.



# Kapitel 5

## Diffusion von 4NCuPc auf NaCl/Cu(111)

Die Möglichkeit, Materie auf atomarer Skala zu untersuchen, führt fast zwangsläufig zu der Idee, die Bewegung von Adsorbaten und die Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Oberfläche zu studieren. Eine Möglichkeit, die Wechselwirkungen zwischen einem Adsorbat und einer Oberfläche direkt zu bestimmen ist der Einsatz eines Raster-*Kraft*-Mikroskops. Dies ermöglichte beispielsweise die direkte Bestimmung der Kraft, die nötig ist, um ein einzelnes Adatom auf einer Oberfläche zu bewegen [31]. Eine andere Möglichkeit, die Bewegung von Adsorbaten, und damit auch die Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Oberfläche zu studieren, sind Diffusionsstudien, durchgeführt mit dem RTM. Um Diffusionsstudien durchführen zu können, muss die Diffusionsrate vergleichbar sein mit der Zeit, die nötig ist, um ein Bild aufzuzeichnen. Die Diffusionsrate von Adsorbaten hängt exponentiell von der Temperatur ab (Arrhenius Verhalten). Bei hoher Bedeckung oder auch hohen Temperaturen sind die Wechselwirkungen zwischen den Adsorbaten nicht mehr vernachlässigbar. Deshalb ergibt sich für ein bestimmtes Adsorbat nur ein sehr enges Temperaturfenster, um Diffusionsstudien mit dem RTM durchführen zu können. Dies ist der Grund, wieso üblicherweise für diese Untersuchungen die Temperatur der Probe langsam erhöht wird, bis die Diffusionsrate ausreichend hoch ist um die Zufallsbewegung der Adsorbate untersuchen zu können. Innerhalb des letzten Vierteljahrhunderts

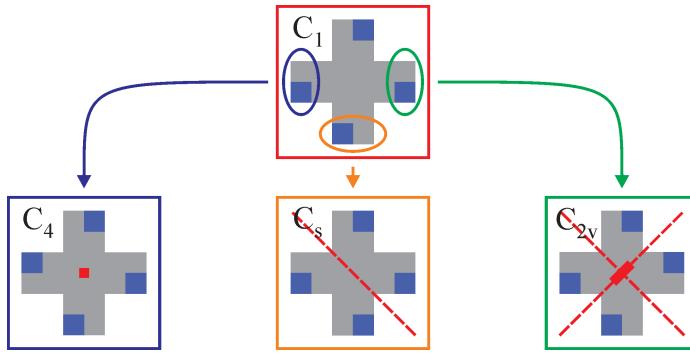


Abbildung 5.1: **Entstehung der unterschiedlichen Molekülsymmetrien.** Ausgehend vom  $C_1$ -symmetrischen Isomer lassen sich durch den Platztausch jeweils eines Stickstoffatoms mit einer benachbarten Kohlenstoff-Wasserstoff-Gruppe die anderen unterschiedlich symmetrischen Isomere erzeugen:  $C_4$  (blau),  $C_s$  (orange), und  $C_{2v}$  (grün).

wurde die Diffusion von Atomen und kleinen Molekülen auf Oberflächen intensiv mit dem RTM studiert [32, 33, 34, 35, 36]. Während beispielsweise im Fall der Diffusion von einzelnen Kohlenmonoxidmolekülen auf Cu(111) die Zufallsbewegung auf dem Oberflächengitter nicht eingeschränkt ist, können unterschiedliche Adsorbat/Substrat-Kombinationen zu einer unidirektionalen Adsorbatbewegung führen. Dafür gibt es zwei Möglichkeiten. Eine Möglichkeit ist, dass die Symmetrie der Oberfläche die Bewegung einschränkt. Dies ist beispielsweise dann der Fall, wenn die Oberfläche intrinsische Stufenkanten besitzt. Die Korrugation parallel zu den Stufenkanten ist geringer, als senkrecht dazu. Deshalb ist zu erwarten, dass die Zufallsbewegung von Adsorbaten bevorzugt entlang dieser Richtungen stattfinden wird. Dies wurde für eine Vielzahl unterschiedlicher Systeme, sowohl für Adatome als auch für Moleküle, gefunden [37, 38, 39, 40]. Der zweite, weniger offensichtliche Fall ist dadurch gegeben, dass sich ein Molekül auf einer Oberfläche mit höherer Symmetrie (beispielsweise Cu(111)) trotzdem lediglich in einer Dimension bewegt [41, 42, 43]. In solch einem Fall kann es nur die Symmetrie des Moleküls sein, die die uniaxiale Diffusion hervorruft. Wie aber lässt sich dies systematisch untersuchen? Überraschenderweise existieren überhaupt nur wenige Diffusionsstudien an größeren organischem Molekülen [36, 41, 42, 43, 39, 40]. Diese Untersuchungen sind auch deshalb von Interesse, weil auch Unterschiede in der molekularen Struktur die Energielandschaft Adsorbat/Oberfläche beeinflus-

sen werden. Da es keine Auswahlregeln, ähnlich denen für optische Übergänge, für erlaubte oder verbotene Bewegungen auf Oberflächen gibt, ist es eine *quantitative* Frage, welche Bewegungen (Translationen und Rotationen) für einzelne Adsorbate möglich sind.

Wie groß müssen die Unterschiede zwischen zwei Molekülen sein, damit die Wechselwirkung mit dem Substrat so verändert wird, dass sich auch das Diffusionsverhalten qualitativ verändert? Diese Frage wird in diesem Kapitel anhand von Diffusionsstudien an 4NCuPc auf NaCl(2ML)/Cu(111) diskutiert. Wie im vorangegangen Kapitel dargelegt, unterscheiden sich diese Moleküle lediglich durch die Position einzelner Stickstoff-Heteroatome innerhalb eines großen organischen Moleküls. Interessanterweise können alle unterschiedlich symmetrischen Isomere jeweils nur durch den Platztausch eines einzelnen Stickstoff-Heteroatoms mit einer benachbarten Kohlenstoff-Wasserstoff-Gruppe im  $C_1$ -symmetrischen Isomer erzeugt werden (siehe Abbildung 5.1). Die Ergebnisse dieses Kapitels zeigen, dass kein Einfluss der Symmetrie des Metallsubstrats auf die Bewegung der Moleküle bemerkbar ist. Deshalb wird die Struktur des Metallsubstrats nicht mit in die Betrachtungen dieses Kapitel eingeschlossen.

Zu Beginn dieses Kapitels wird die Identifikation der unterschiedlichen Isomere in RTM Experimenten diskutiert, einschließlich der Bestimmung der Heteroatomplätze innerhalb des Molekülgerüsts. Daran anschließend wird die verwendete Technik zur Studie von Diffusionseigenschaften mittels inelastischer Anregungen vorgestellt. Hieran schließt sich die Diskussion des Diffusionsverhalts der unterschiedlichen Isomere an, und stellt diese Ergebnisse in Bezug zu den theoretischen Überlegungen des vorangegangen Kapitels.

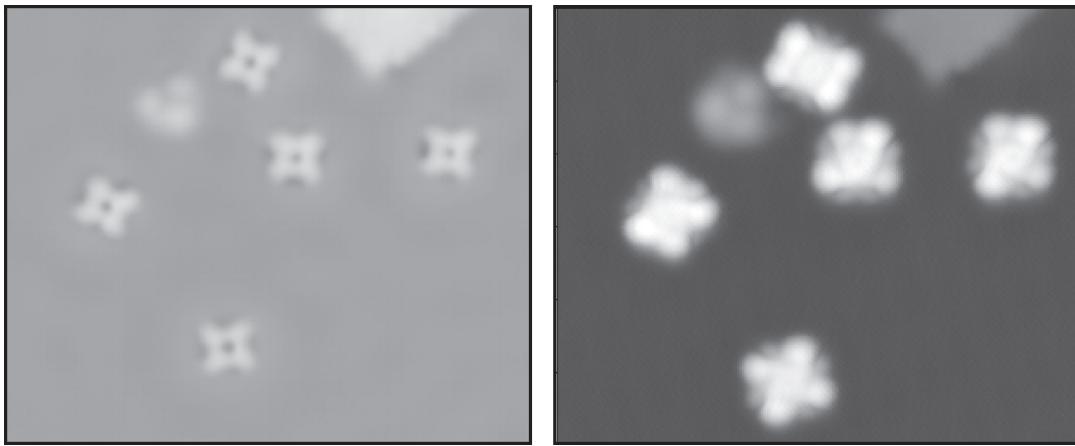
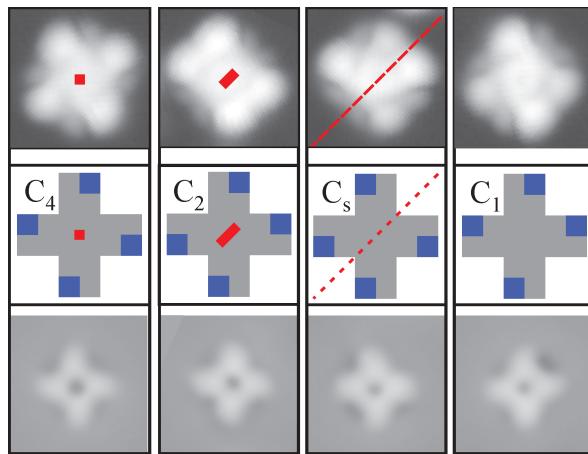


Abbildung 5.2: **Identifikation der unterschiedlichen 4NCuPc Isomere.** Fünf einzelne 4NCuPc Moleküle adsorbiert auf NaCl(2ML)/Cu(111). Am oberen Ende der Bilder ist auch ein Teil einer dritten Lage NaCl sichtbar. Die Stufenkanten geben den Verlauf der unpolaren Richtungen im Kristall an. Links: in gap Abbild der Moleküle ( $I = 2 \text{ pA}$ ,  $U = 0,1 \text{ V}$ ). Die kreuzförmige Struktur des organischen Gerüstes ist erkennbar. Rechts: Ein Abbild des LUMO zeigt die vier unterschiedlichen erwarteten Symmetrien ( $I = 1 \text{ pA}$ ,  $U = 1,6 \text{ V}$ ).

## 5.1 Isomeridentifikation

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel diskutiert, existieren von 4NCuPc vier unterschiedlich symmetrische Isomere. Nachdem die Moleküle auf die vorpräparierte Oberfläche NaCl(2ML)/Cu(111) deponiert wurden, können diese im Bereich der Bandlücke zwischen HOMO und LUMO, sowie in Resonanz, beispielsweise LUMO, abgebildet werden. In Abbildung 5.2 ist links ein in gap Bild, und rechts ein Bild, entsprechend der Energie des LUMO zu sehen. Hier sind vier unterschiedliche Symmetrien erkennbar. Diese entsprechen den im vorangegangenen Kapitel diskutierten Symmetrien von 4NCuPc. Damit ist aus den Symmetrien der Molekül-Orbitale direkt eine Identifizierung der unterschiedlichen Isomere von 4NCuPc mittels RTM möglich.

Ein RTM-Bild, das im Bereich der Lücke zwischen den Zuständen aufgezeichnet wurde, ist an die Ausdehnung des Kohlenstoffgerüsts gekoppelt und gibt Aufschluss über die Geometrie des Moleküls. Richtet man nun die in gap Bilder so durch Rotation aus, dass die Molekülarme von oben nach unten, beziehungs-



**Abbildung 5.3: Identifikation der unterschiedlichen 4NCuPc Isomere.** An jedem der vier unterschiedlichen Molekularme befindet sich jeweils ein großer und ein kleiner Bauch im Orbitalbild. Die Positionen der Stickstoffheteroatome in den Armen der unterschiedlichen Isomere ist durch die Position der kleinen Bäuche gegeben.

weise von links nach rechts orientiert sind, und führt man die gleiche Rotation auch für die Abbilder der Molekülorbitale aus (siehe Abbildung 5.3), so erkennt man, dass für jeden der vier unterschiedlichen Molekularme eines jeden Isomers jeweils ein großer und ein kleiner Bauch im Orbitalbild vorhanden ist. Die unterschiedlichen Symmetrien sind dann dadurch gegeben, wie die Reihenfolge dieser großen und kleinen Bäuche im Abbild der Orbitale ist. Interessanterweise fallen für das zweizählig symmetrische Isomer die Symmetrieebenen nicht mit den Symmetrieebenen des Substrats zusammen (Vergleiche die Orientierung der unpolaren Stufenkante der dritten Lage NaCl mit der Orientierung der Symmetrieebenen des Moleküls). Damit reduziert sich die Gesamtsymmetrie dieses Isomers, adsorbiert auf NaCl, auf  $C_2$  (Details im Abschnitt 5.5). Deshalb wird im Weiteren die Bezeichnung  $C_2\text{-}4\text{NCuPc}$  für dieses Isomer verwendet.

## 5.2 Bestimmung der Position des Heteroatoms

Die verschiedenen Symmetrien der Molekülorbitale sind durch die Positionen der Stickstoff-Heteroatome am Ende der vier Molekularme gegeben. Ihre Position ist

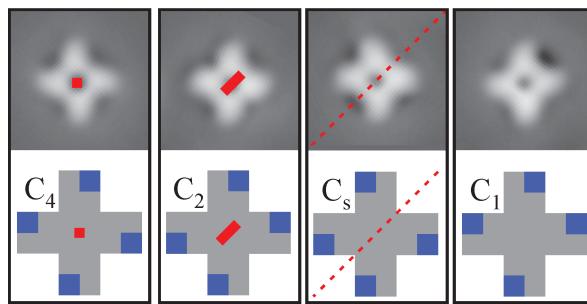


Abbildung 5.4: **Symmetrien der in gap Bilder von 4NCuPc.** Erhöht man den Kontrast in den in gap Bildern von 4NCuPc, so erkennt man auch in diesem Spannungsbereich, entfernt von elektronischen Resonanzen, die vier unterschiedlichen Symmetrien. An den Seiten der Molekülarme sind dunkle Bereiche zu erkennen, die mit der aus den LUMO Bildern bestimmten Positionen der Stickstoffatome zusammenfallen.

entweder durch die Position des kleinen Bauchs oder durch die Position des großen Bauchs im Orbitalbild gegeben. Erweitert man das Konzept der Atomradien auf Molekülorbitale, so kann anhand dieses einfachen Modells die Platzbestimmung des Stickstoff-Heteroatome vorgenommen werden: Der Atomradius von Stickstoff ist kleiner als der Atomradius von Kohlenstoff. Dies bedeutet im Besonderen, dass das  $p_z$ -Orbital des Stickstoffatoms kontrahiert ist im Vergleich zum  $p_z$ -Orbital von Kohlenstoff. Sind nun Stickstoffatome an kohlenstoff-äquivalenten Positionen in das Gerüst eines organischen Moleküls mit konjugiertem Elektronensystem eingebaut, so bedeutet dies, dass auch das molekulare  $\pi$ -Elektronensystem, das sich aus den atomaren  $p_z$ -Orbitalen zusammensetzt, die Signatur des geringeren Atomradius von Stickstoff tragen wird: Die Ausdehnung der Wellenfunktion oberhalb der Ebene, gegeben durch das Molekülgerüst, ist an den Stellen der Stickstoffatome geringer (verglichen mit der Ausdehnung oberhalb der Kohlenstoffatome). Die dem RTM zugänglichen Orbitale nahe dem Fermi-Niveau leiten sich aus diesem  $\pi$ -Elektronensystem ab. Beachtet man nun zusätzlich, dass ein RTM-Bild bei konstantem Strom Flächen konstanter Zustandsdichte abbildet, und diese dann in Form von unterschiedlichen (scheinbaren) Höhen dargestellt werden, so kann damit die Position der Stickstoff-Heteroatome am Ende der Arme von 4NCuPc vorgenommen werden: An den Stellen der Stickstoff-Heteroatome ist die scheinbare Höhe geringer; im Fall von 4NCuPc ist die Position der Stickstoffatome am

Ende der vier Molekülarme durch die kleinen Bäuche im Abbild der Orbitale gegeben. Diese einfache Erklärung wurde auch durch DFT-Rechnungen bestätigt [44].

Betrachtet man die RTM Bilder, die im Bereich der Bandlücke aufgezeichnet werden genauer, so erkennt man, dass auch in diesen Bildern die unterschiedlichen Symmetrien der vier Isomere schwach zu erkennen sind (siehe Abbildung 5.4): Auf einer Seite eines jeden Molekülarms ist ein dunkler Bereich, eine scheinbare Senke, zu erkennen. Um dies auflösen zu können ist eine sehr gute, scharfe Spalte nötig. Der Grund hierfür ist der große Abstand zwischen dem Ende der Spalte und dem Molekül, bedingt durch die kleinen Tunnelströme, die nötig sind, um Moleküle auf Isolatorfilmen ungestört abbilden zu können. Die Position der Senke fällt mit der aus den Orbitalbildern bestimmten Position der Stickstoffheteroatome zusammen. Eine mögliche Erklärung dieses Effekts kann durch die höhere Elektronegativität von Stickstoff erfolgen: Der Kontrast in einem RTM-Bild in einem Spannungsbereich weit weg von einer elektronischen Resonanz ist ein Maß für eine Variation der Tunnelbarriere. Diese ist nicht konstant und homogen über dem gesamten Molekül. Die Gesamtladung innerhalb des Moleküls ist nicht homogen verteilt, und ist im Vergleich zum Kohlenstoff an den Stellen der Stickstoffatome höher. Damit ist in einem einfachen Bild die Tunnelbarriere höher und der Leitwert geringer, und somit die scheinbare Höhe in RTM Bildern an der Stelle der Stickstoffe *niedriger*, als an der Stelle der Kohlenstoffe. Für die in gap Bilder hat dies im Fall von 4NCuPc zwei Auswirkungen: Zum einen kann anhand dieser Erklärung die (scheinbare) Senke in der Mitte der Isomere erklärt werden (8 Stickstoff Atome dort führen zu einer Erhöhung der Tunnelbarriere) und zum anderen führt dies dazu, dass die kreuzförmige Struktur, die man für 4NCuPc erwarten würde, durch die Stickstoffatome am Ende eines jeden der vier Molekülarme, deformiert wird.

## 5.3 Tunnelstrominduzierte Diffusion

Die Elektronen des Tunnelstroms können, wie in Kapitel 2 diskutiert, Schwingungsmoden in Adsorbaten anregen. Dies liefert eine Möglichkeit, Moleküle auf Isolatorfilmen lateral zu bewegen, und wird in diesem Kapitel verwendet, um die

Zufallsbewegung von 4NCuPc zu untersuchen. Die verwendete Technik ist in Abbildung 5.5 für  $C_4$ -4NCuPc dargestellt: Die RTM Spitze wird über der Mitte des Moleküls positioniert (rotes Kreuz in Abbildung 5.5 links). Anschließend wird die Regelschleife unterbrochen. Für den Abstand zwischen Spitze und Molekül wurde für die unterschiedlichen Isomere ein Tunnelwiderstand von  $8 \cdot 10^{11} \Omega$  (entsprechend  $1,5 \text{ pA}$  bei  $1,2 \text{ V}$ ) verwendet. Dies entspricht resonantem Tunneln durch das niedrigste unbesetzte Molekülorbital für alle Isomere. Für diesen Abstand wurde dann die Spannung kontinuierlich zu einem Wert größer als  $-2,5 \text{ V}$  geändert und für diesen Wert konstant gehalten. Dies entspricht Werten unterhalb des höchsten besetzten Molekülorbitals für alle Isomere, so dass für alle Isomere die Anregung von Schwingungsmoden erreicht wird. (Details zur elektronischen Struktur sind in Kapitel 6 bei der Diskussion der  $dI/dV$ -Spektren zu finden, und sind hier für die Diffusionsstudien nicht nötig.) Während des gesamten Manipulationsvorgangs wird der durch den Tunnelkontakt fließende Strom als Funktion der Zeit aufgezeichnet (Abbildung 5.5 Mitte). Nach einem erfolgten Diffusionschritt liegt das Molekül nicht mehr mittig unter der RTM Spitze, und damit sinkt der Leitwert des Tunnelkontaktes. Deshalb kann eine erfolgreiche laterale Bewegung des Moleküls anhand eines abrupten Rückgangs des Tunnelstroms in der aufgezeichneten Strom-Zeit-Kurve erkannt werden (siehe Abbildung 5.5, Pfeil in der Strom-Zeit-Kurve). Ein Bild das nach der lateralen Bewegung aufgezeichnet wird zeigt, dass sich sowohl Adsorptionsplatz als auch die azimuthale Orientierung geändert haben (siehe Abbildung 5.5 rechts). Position und Orientierung des zweiten Moleküls haben sich durch den beschriebenen Vorgang nicht geändert. Somit kann dieses Molekül als Markierung zur relativen Platzbestimmung verwendet werden. Da die Spitze zur inelastischen Anregung über der Mitte des Moleküls positioniert wurde, ist kein Einfluss der Spaltenposition auf die Zufallsbewegung des Moleküls zu erwarten. Somit stellt die vorgestellte Technik eine Möglichkeit dar, die zufällige Bewegung von einzelnen Molekülen - Schritt für Schritt - in einer kontrollierten Art zu untersuchen. Abweichungen von einer isotropen Bewegungen des Moleküls sind damit direkt durch die Wechselwirkungen zwischen Molekül und Oberfläche gegeben und ermöglichen die Untersuchung der Unterschiede in der Wechselwirkung zwischen 4NCuPc und der Oberfläche. Wird eine Vielzahl an Diffusionsschritten aufgezeichnet, so kann die aus den inelastischen Anregungen resultierende Diffusionssequenz als Film dargestellt werden.

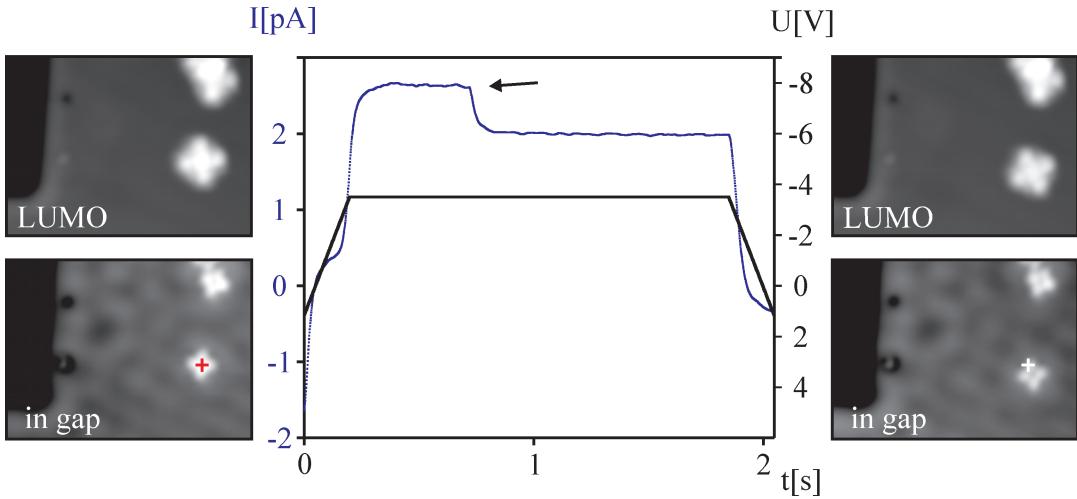


Abbildung 5.5: **Tunnelstrominduzierter Diffusionsschritt.** Links: zwei einzelne 4NCuPc Moleküle. Mit einem roten Kreuz ist die Position markiert, an der die inelastische Anregung durchgeführt wurde. Mitte: Strom-Zeit-Kurve. Bei festem Abstand zwischen Molekül und RTM Spitze (gegeben durch  $I = 1,5 \text{ pA}$  bei  $U = 1,2 \text{ V}$ ) wird die an den Tunnelkontakt angelegt Spannung zu einem Wert von  $U = -3,5 \text{ V}$  verändert und bei dieser Spannung konstant gehalten. Nach kurzer Zeit wird in der Strom-Zeit-Kurve ein abrupter Rückgang (Pfeil) im Tunnelstrom beobachtet . Dies ist das Zeichen für einen erfolgreichen Diffusionsschritt. Rechts: Ein darauf folgendes Bild zeigt die Auswirkungen der Manipulation: Sowohl der Ort (erkenntlich am in gap Bild, die ursprüngliche Position ist durch ein weißes Kreuz markiert), als auch die Orientierung des Moleküls haben sich verändert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Diffusionsfilme für alle unterschiedlichen Isomere erstellt, und damit deren Diffusionsverhalten untersucht. In den folgenden Abschnitten sind immer zur Illustration der Bewegung des Moleküls einzelne, aufeinanderfolgende Bilder aus diesen Filmen dargestellt. Um nun vollständige Informationen über die einzelnen Diffusionsschritte zu erhalten, werden sowohl die (zunächst relative) Position des diffundierenden 4NCuPc in Bezug auf eine Markierung (gegeben durch ein zweites 4NCuPc), sowie die azimuthale Orientierung des Moleküls in Bezug auf eine Hochsymmetrierichtung im NaCl-Film (gegeben durch die unpolaren Stufenkanten) für jeden einzelnen Diffusionsschritt bestimmt (siehe Abbildung 5.6). Da die in gap Bilder der Isomere  $C_2$ -4NCuPC,  $C_s$ -4NCuPc und  $C_1$ -4NCuPc durch die unterschiedlichen Positionen der Stick-

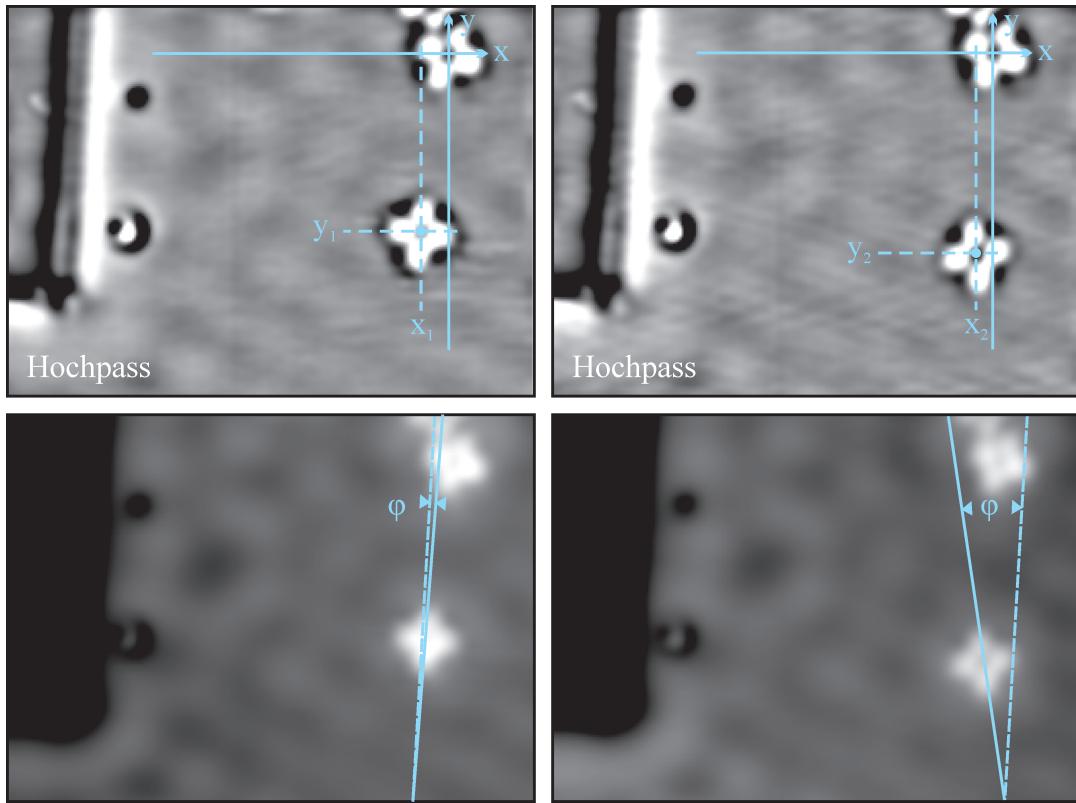
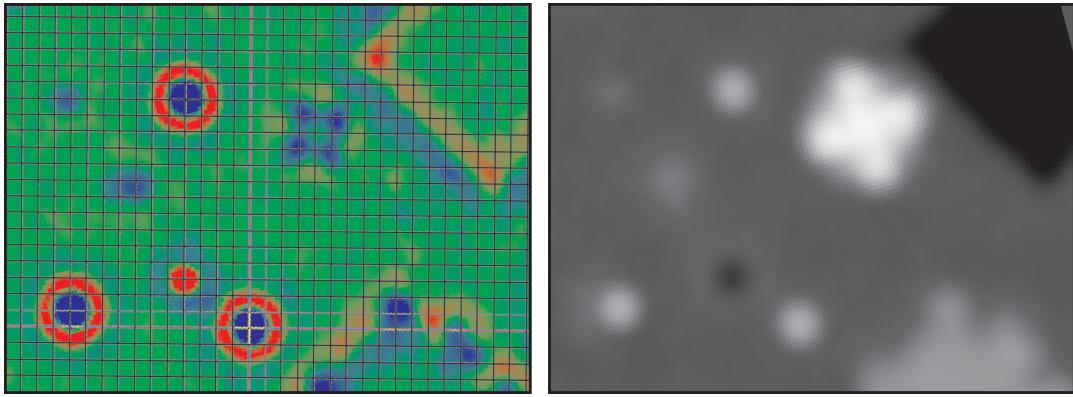


Abbildung 5.6: **Bestimmung von Diffusionsmuster und azimuthale Orientierung.** In gap Bilder vor (links) und nach (rechts) einem Diffusionsschritt. Oben: Hochpassgefiltert (Laplace). Platzbestimmung in Bezug auf die Markierung, gegeben durch ein anderes 4NCuPc Molekül. Unten: Die Bestimmung des azimuthalen Winkels in Bezug auf die unpolare Richtung im NaCl Gitter (gestrichelte Linien). Für  $C_4$ -4NCuPc wurden hierfür die in gap Bilder verwendet.

stoffatome keine rechtwinkligen Kreuze darstellen, wurde zur Bestimmung der Orientierung dieser Moleküle die Orientierung des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals verwendet, und daraus dann die Orientierung des Kohlenstoffgerüsts in Bezug auf das Kochsalzgitter bestimmt. Die Orientierung von  $C_4$  wurde anhand des in gap Bildes bestimmt. Für die Platzbestimmung der Moleküle wurden die Bilder hochpassgefiltert (Laplace-Filter; entspricht der Krümmung des ungefilterten Bildes) und an die Senke in der Mitte des Moleküls eine 2D-Gauskurve gefügt. Um die Genauigkeit dieser Methode zu bestimmen wurde wie folgt vorgegangen: Die Platzbestimmung von  $C_1$ -4NCuPc ist auf Grund der geringsten



**Abbildung 5.7: Platzbestimmung durch koadsorbierte Goldatome.** Links: Hochpassgefiltertes (Laplace) in gap Abbild. Ausgehend von der Ausrichtung der unpolaren Richtung, gegeben durch die Stufenkante der NaCl Insel (oben rechts) wird ein quadratisches Gitter ( $4 \text{ \AA}$  Gitterkonstante entsprechend dem Chlor-Chlor Abstand in NaCl) an die Plätze der Goldadatome (blaue Kreise) bestmöglich angepasst. Goldatome adsorbieren oberhalb von Chloratomen. Damit ergibt sich für das im Bild sichtbare  $C_4\text{-}4\text{NCuPc}$  ebenfalls Chlor als Adsorptionsplatz. Rechts: Isomeridentifikation anhand des LUMO.

Symmetrie aller Isomere die ungenaueste. Zeichnet man mehrere Bilder derselben Moleküle auf, zwischen denen sie sich nicht bewegt haben, so erhält man als Standardabweichung in der Platzbestimmung  $0,4 \text{ \AA}$ . Damit ist die Genauigkeit (mehr als 0,95 aller Realisierungen) der relativen Platzbestimmung für alle Isomere besser als  $0,8 \text{ \AA}$ . Diese Art der Platzbestimmung liefert keinen absoluten Adsorptionsplatz. Dies ist für Adsorbate auf NaCl Filmen nicht einfach möglich. Bei üblichen Tunnelströmen, um das NaCl-Gitter atomar aufzulösen ist es nicht möglich, Adsorbate ungestört mit dem RTM abzubilden. In vorangegangen Studien wurde der Adsorptionsplatz von einzelnen Goldadatomen auf NaCl-Filmen als über Chlor bestimmt [5]. Dies kann verwendet werden um den Adsorptionsplatz von Molekülen durch Koadsorption zu bestimmen (siehe Abbildung 5.7): Zur Platzbestimmung wurde zunächst die Ausrichtung der unpolaren Richtung des NaCl-Gitters anhand der unpolaren Stufenkanten bestimmt. Hiervon ausgehend, wurde die bestmögliche Anpassung eines quadratischen Gitters (Gitterkonstante  $4 \text{ \AA}$ , entsprechend dem Chlor-Chlor Abstand in NaCl) an die Adsorptionsplätze der Goldatome vorgenommen. Somit sind durch die Gitterplätze in Abbildung

5.7 die Plätze der Chloratome im NaCl-Gitter gegeben. Die Position der Mitte des Moleküls (gegeben durch die scheinbare Senke in der Mitte) auf diesem Gitter ergibt dann den Adsorptionsplatz des Moleküls (im vorliegenden Fall ergibt sich eine Adsorption oberhalb von Chlor). Für die unterschiedlichen Moleküle ergeben sich verschiedene Adsorptionsplätze und auch unterschiedliche Anzahlen von Adsorptionsplätzen je NaCl-Einheitszelle (siehe folgende Abschnitte). Dieses Wissen, zusammen mit der eben beschriebenen Art der Platzbestimmung, erlaubt eine eindeutige Platzbestimmung während der Diffusion.

## 5.4 Diffusion von $C_4$ -4NCuPc

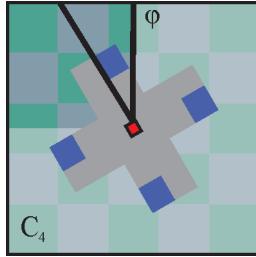


Abbildung 5.8: **Adsorption von  $C_4$ -4NCuPc auf einem Platz höchster Symmetrie.** Aufgrund der vierzähligen Symmetrie von Substrat und Molekül ergibt sich je Platz höchster Symmetrie lediglich ein beobachtbarer azimuthaler Winkel.

Wie am Ende des vorangegangenen Kapitels erwähnt, hat die Reduktion der Symmetrie eines kombinierten Systems unter die Symmetrie der Teilsysteme (beispielsweise des Substrats) das Auftreten von entarteten Adsorptionsorientierungen für ein gegebenes Molekül zur Folge. Ist beispielsweise  $C_4$ -4NCuPc auf einem Platz höchster Symmetrie adsorbiert, so kann man eine Rotation des Substrats um Vielfache von  $\pi/2$  ausführen, ohne dass sich die Eigenschaften des Systems verändern. Dies würde vier äquivalente Adsorptionsorientierungen des Moleküls in Bezug auf das Kochsalzgitter, und damit entartete Adsorptionsgeometrien ergeben. Da für  $C_4$ -4NCuPc ebenfalls Rotationen um  $\pi/2$  Symmetrieeoperationen darstellen, sind diese vier Orientierungen allerdings ununterscheidbar (im Unterschied zu  $C_1$ -4NCuPc, siehe Abschnitt 5.7). Deshalb kann es für die Adsorption von  $C_4$ -4NCuPc auf einem Platz höchster Symmetrie lediglich einen beobachtbaren Adsorptionswinkel im Intervall  $[0, \pi/2]$  geben (siehe Abbildung 5.8). Für die beiden unterschiedlichen Plätze höchster Symmetrie (Chlor und Natrium) wird es jedoch jeweils einen zugehörigen azimuthalen Winkel geben.

In Abbildung 5.9 ist eine Auswahl aufeinander folgender Diffusionsschritte von  $C_4$ -4NCuPc, zusammen mit dem Histogramm der auftretenden Orientierungen während der gesamten Sequenz zu sehen. Verwendet man das im oberen Bildbereich sichtbare Molekül als Markierung, so erhält man das in Abbildung 5.10 dargestellte Diffusionsmuster. Wie aus diesem Muster ersichtlich, führt  $C_4$ -4NCuPc eine zweidimensionale Zufallsbewegung auf einem quadratischen Gitter mit zwei

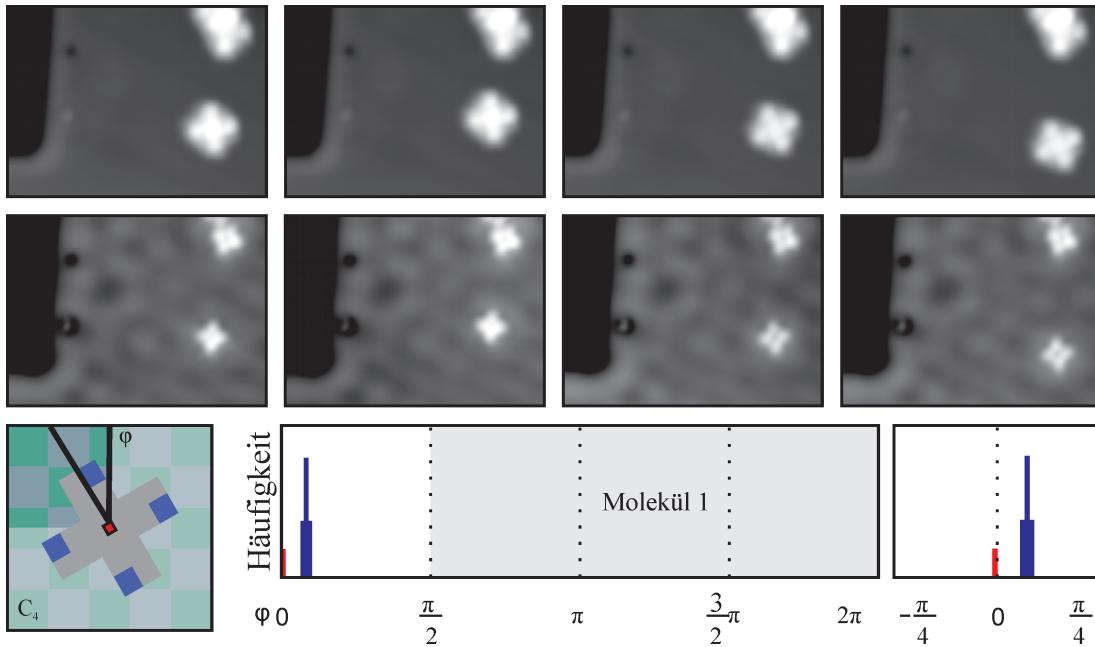


Abbildung 5.9: **Diffusionssequenz von  $C_4$ -4NCuPc.** Oben: Serie aufeinanderfolgender Diffusionsschritte von links nach rechts (LUMO Bilder ( $I = 5 \text{ pA}$ ,  $U = 1,2 \text{ V}$ ) und in gap Bilder ( $I = 5 \text{ pA}$ ,  $U = 0,1 \text{ V}$ )). Unten: Histogramm der in der gesamten Sequenz (37 Schritte) auftretenden Orientierungen. Die Farbkodierung entspricht einer Adsorption oberhalb von Natrium (rot), beziehungsweise oberhalb von Chlor (blau).

Adsorptionsplätzen je NaCl-Einheitszelle aus. Somit könnten sowohl die beiden Brückenplätze als auch die beiden Plätze höchster Symmetrie die beiden Adsorptionsplätze darstellen. Zeichnet man zusätzlich zum Ort noch die jeweilige Orientierung des Moleküls auf, so erkennt man dass es je äquivalentem Adsorptionsplatz *genau eine* azimuthale Ausrichtung des Moleküls gibt:  $0^\circ$  respektive  $13^\circ$  in Bezug auf die unpolaren Richtungen im NaCl (Farbkodierung in Abbildung 5.9). Die beiden Brückenplätze können durch eine Rotation um  $\pi/2$  um eine Achse durch einen Platz höchster Symmetrie ineinander überführt werden. Deshalb müssten sich für eine Adsorption oberhalb der beiden Brückenplätze, die beiden beobachteten Winkel um  $\pi/2$  unterscheiden. Dies ist nicht der Fall für  $C_4$ -4NCuPc. Deshalb muss es sich bei den beiden Adsorptionsplätzen um die beiden Plätze höchster Symmetrie (oberhalb von Natrium bzw Chlor) handeln. Die

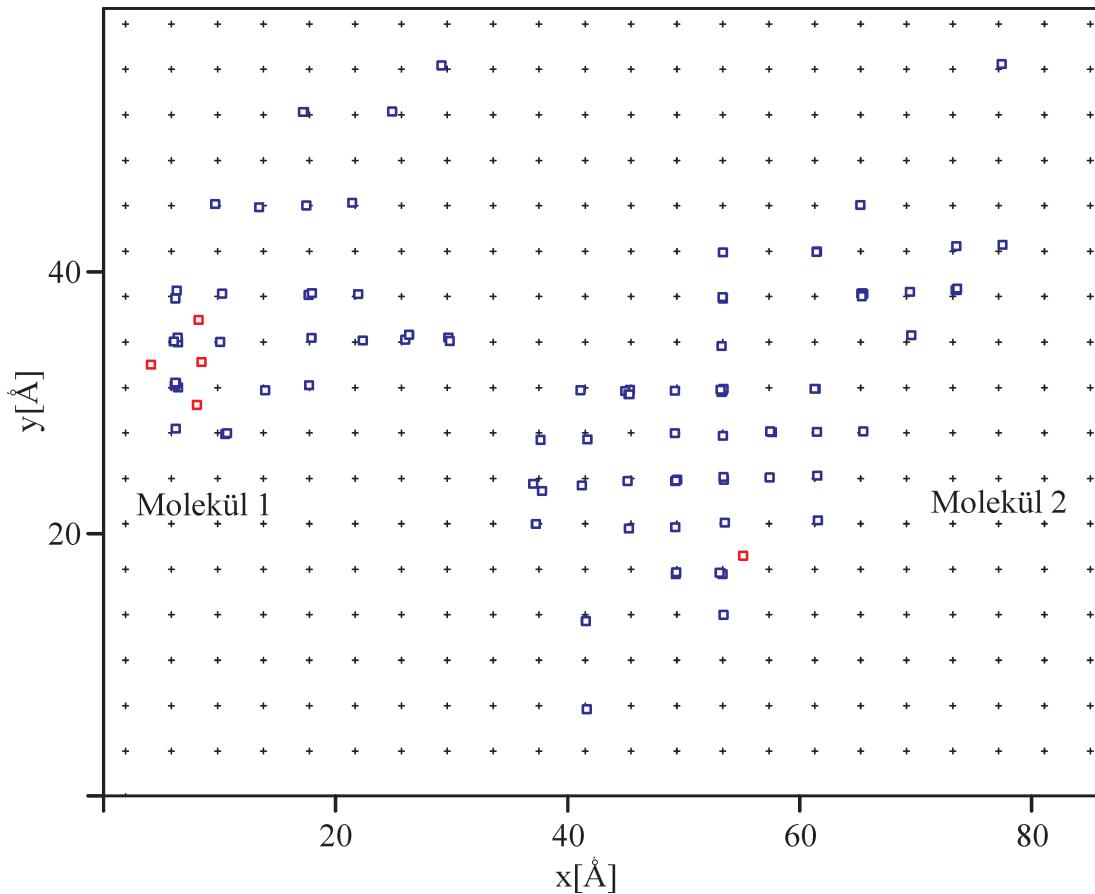


Abbildung 5.10: **Diffusionsmuster für  $C_4$ -4NCuPc.** Diffusionsmuster von zwei  $C_4$ -4NCuPc. Molekül 1 ist das in Abbildung 5.8 dargestellte. Farbkodierung, entsprechend unterschiedlicher azimuthaler Orientierungen gemäß Abbildung 5.9. Schwarze Kreuze geben die Plätze von Chloratomen im Kristallgitter an.

Platzbestimmung mittels koadsorbiert Goldatome lieferte eine Adsorption des Moleküls mit dem Zentralatom oberhalb von Chlor für eine Orientierung unter  $13^\circ$  in Bezug auf die unpolaren Richtungen. Damit ergibt sich der Adsorptionsplatz für eine Orientierung von  $0^\circ$  in Bezug auf die unpolare Richtung als oberhalb von Natrium, in Übereinstimmung mit den vorangegangenen Überlegungen. Zu Beginn der Sequenz ist  $C_4$ -4NCuPc (Molekül 1 in Abbildung 5.10) über Natrium adsorbiert. Die ersten 5 Schritte der Zufallsbewegung finden ausschließlich auf dem quadratischen Gitter der Natriumatome statt. In Schritt 6 änderte sich Adsorptionsplatz und Orientierung einmalig. Für die restlichen 31 Schritte der

Sequenz blieb erneut Orientierung und Adsorptionsplatz je Einheitszelle gleich. Dieses Verhalten wurde auch für mehrere  $C_4$ -4NCuPc verifiziert. In einer Diffusionssequenz für ein anderes  $C_4$ -4NCuPc Molekül (Molekül 2 in Abbildung 5.10) ist zusätzlich zu erkennen, dass die Adsorption über Natrium auch durch Diffusion erreichbar ist und nicht nur die native Geometrie direkt nach Adsorption darstellt. Lediglich ein einzelner Diffusionsschritt innerhalb dieser Sequenz endete auf Natrium. Daraus lassen sich zwei unterschiedliche Schlussfolgerungen ziehen: Insgesamt ergab sich für die beiden Diffusionsmuster ein Verhältnis der Adsorptionsplätze von 6 : 102 für *Natrium* : *Chlor*. Das Verhältnis der relativen Häufigkeiten der unterschiedlichen Adsorptionsplätze bedeutet, dass die Gesamtenergie für eine Adsorption von  $C_4$ -4NCuPc über Chlor niedriger ist, als über Natrium. Dies bedeutet auch, dass die Adsorption über Natrium einen metastabilen Zustand darstellt. Zum anderen ist die Translation für  $C_4$ -4NCuPc wahrscheinlicher als die Rotation. Dies wiederum bedeutet, dass die Barriere für Rotation in der Energielandschaft Molekül/Oberfläche größer ist als die Barriere für Translation. In der Gasphase ist  $C_{4h}$ -4NCuPc prochiral in Bezug auf Adsorption. Das bedeutet, dass es zwei unterschiedliche Enantiomere  $C_4$ -4NCuPc und  $C'_4$ -4NCuPc auf der Oberfläche geben muss. Die beiden Enantiomere werden durch eine Spiegelung an einer Ebene, senkrecht zur Oberfläche ineinander überführt. Somit muss sich eine spiegelsymmetrische Winkelverteilung für  $C_4$ -4NCuPc und  $C'_4$ -4NCuPc in Bezug auf die Hochsymmetrierichtungen ergeben. Untersucht man die auftretenden Orientierungen der beiden Enantiomere findet man auch diese theoretische Vorhersage bestätigt (siehe Abbildung 5.11).

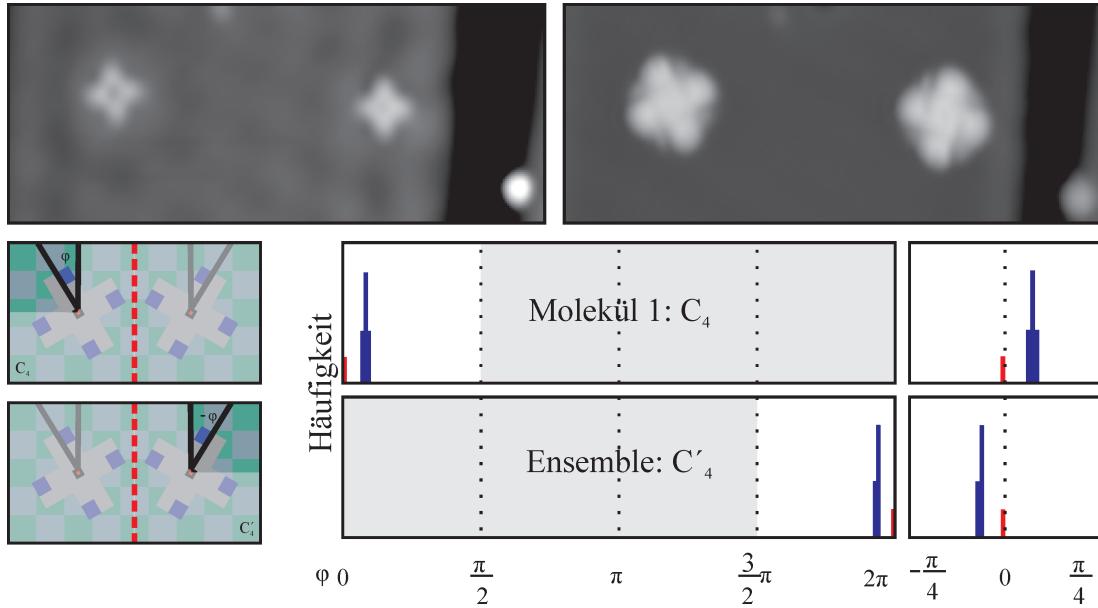


Abbildung 5.11: **Adsorptionsorientierungen der unterschiedlichen Enantiomere  $C_4$ -4NCuPc und  $C'_4$ -4NCuPc.** Eine Spiegelung an einer Symmetrieebene von NaCl führt  $C_4$ -4NCuPc in  $C'_4$ -4NCuPc über. Oben, links: In gap Bild der beiden Enantiomere ( $I = 5 \text{ pA}$ ,  $U = 0, 1 \text{ V}$ ). Oben, rechts: Identifikation der unterschiedlichen Enantiomere anhand des LUMO ( $I = 8 \text{ pA}$ ,  $U = 1, 2 \text{ V}$ ). Unten: Histogramm der Orientierungen der beiden Enantiomere in Bezug auf die unpolare Richtung. Für die unterschiedlichen Enantiomere ergibt sich eine symmetrische Winkelverteilung. Dargestellt ist die Winkelverteilung des in der Diffusionssequenz am Anfang des Kapitels diskutierten Moleküls für  $C_4$ -4NCuPc, sowie die Häufigkeiten der beobachteten Orientierungen für eine Ensemble von 9  $C'_4$ -4NCuPc

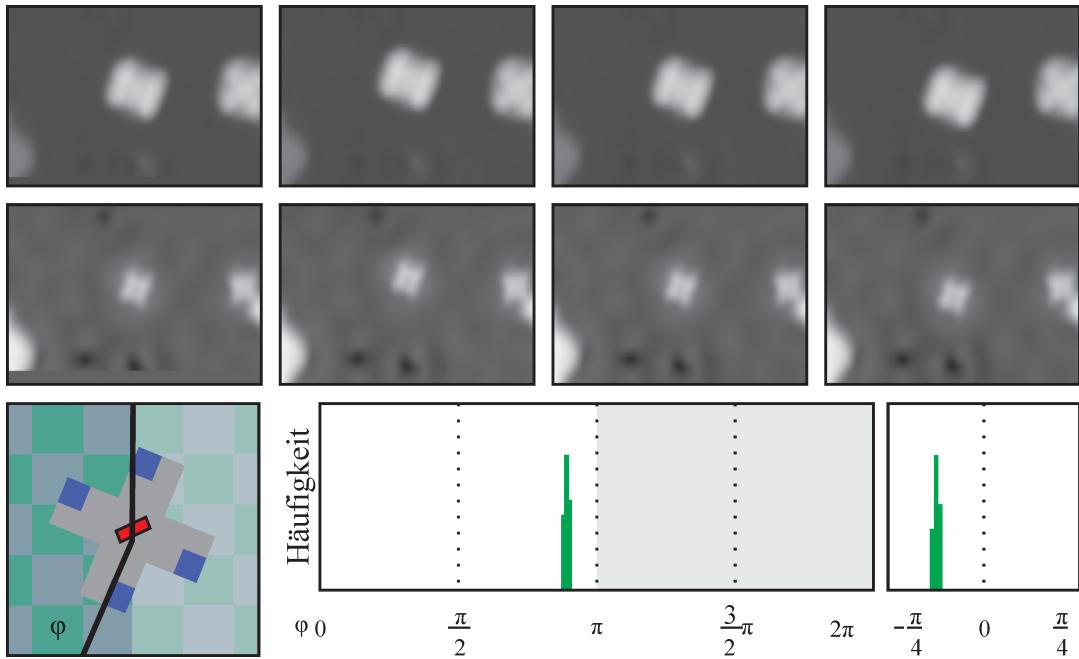


Abbildung 5.12: **Diffusionssequenz von  $C_2$ -4NCuPc.** Oben: Serie aufeinanderfolgender Diffusionsschritte von links nach rechts (LUMO Bilder ( $I = 5 \text{ pA}$ ,  $U = 1,2 \text{ V}$ ) und in gap Bilder ( $I = 5 \text{ pA}$ ,  $U = 0,1 \text{ V}$ )). Unten: Histogramm der in der gesamten Sequenz (19 Schritte) auftretenden Orientierungen. Innerhalb der gesamten Sequenz hat sich die Orientierung ( $22^\circ$  in Bezug auf die unpolare Richtung) nicht geändert.

## 5.5 Diffusion von $C_2$ -4NCuPc

Das Diffusionsverhalten von  $C_2$ -4NCuPc ist *qualitativ* verschieden vom Diffusionsverhalten von  $C_4$ -4NCuPc. Eine Serie von aufeinanderfolgenden Diffusionsschritten zusammen mit den in der gesamten Sequenz auftretenden Winkeln ist in Abbildung 5.12, das resultierende Diffusionsmuster in Abbildung 5.13 zu sehen. Für dieses Isomer ergibt sich eine rein *eindimensionale* Zufallsbewegung; das Molekül bewegt sich lediglich entlang einer Geraden von äquivalenten Gitterplätzen parallel zu polaren Richtung im NaCl-Gitter. Während der Diffusion nimmt dieses Molekül auch lediglich einen Adsorptionsplatz innerhalb der NaCl-Einheitszelle ein. Zusammen mit der Platzbestimmung durch koadsorbierte Goldatome ergibt

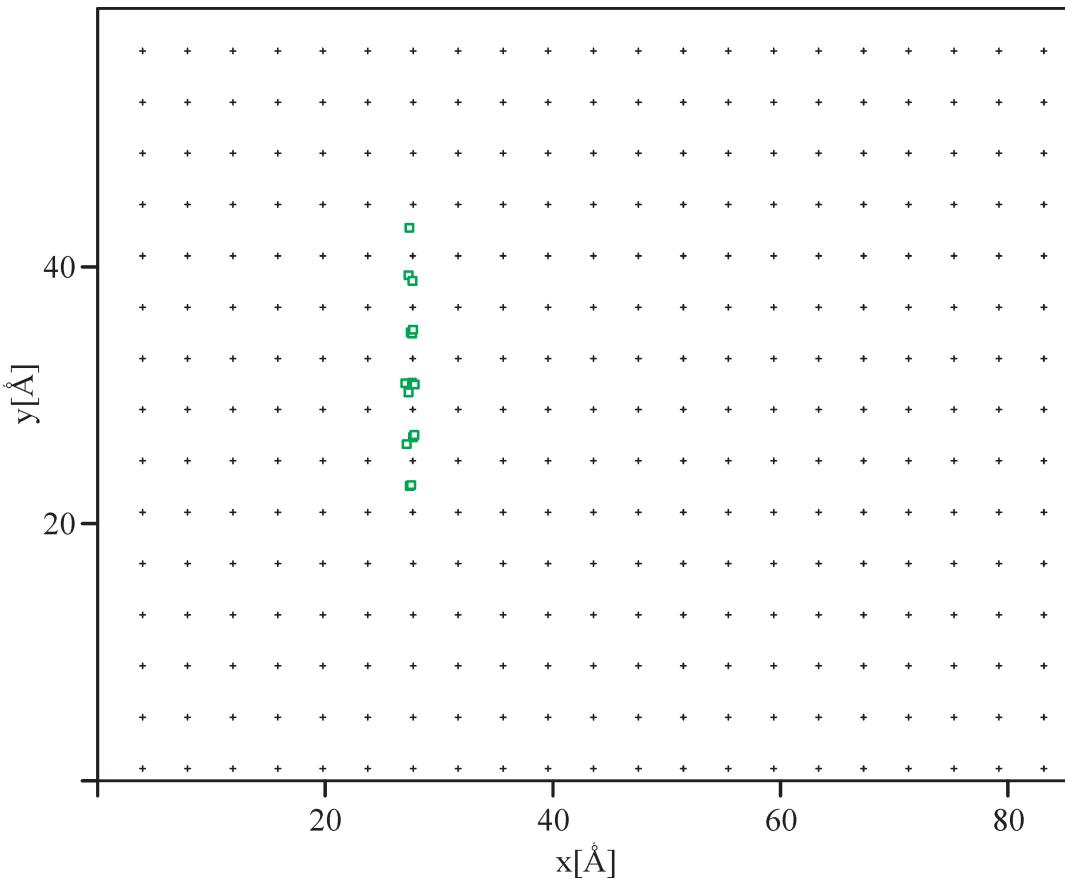


Abbildung 5.13: **Diffusionsmuster für  $C_2$ -4NCuPc.** Die Zufallsbewegung von  $C_2$ -4NCuPc ist eindimensional. Für  $C_2$ -4NCuPc ergibt sich ein Adsorptionsplatz je NaCl Einheitszelle, gegeben durch einen der beiden nicht äquivalenten Brückenplätze. Schwarze Kreuze geben die Plätze von Chloratomen im Kristallgitter an.

sich ein Brückenplatz für das Zentrum von  $C_2$ -4NCuPc.  $C_2$ -4NCuPc stellt den interessanten Fall dar, dass die Symmetrieebenen von Substrat und Molekül nicht zusammenfallen (siehe Histogramm in Abbildung 5.12 und 5.14).

Die Adsorption unter einem Winkel auf einem Brückenplatz zerstört die beiden Symmetrieebenen dieses Platzes. Eine Anwendung der assoziierten Symmetrieeoperationen ergeben für einen Brückenplatz ein Paar von azimuthalen Orientierungen, symmetrisch in Bezug auf die Hochsymmetrierichtungen. Eine Rotation des NaCl-Gitters um  $\pi/2$  führt einen Brückenplatz in den zweiten nicht-äquivalenten Brückenplatz über. Damit ergeben sich insgesamt *vier* unterscheidbare, entar-

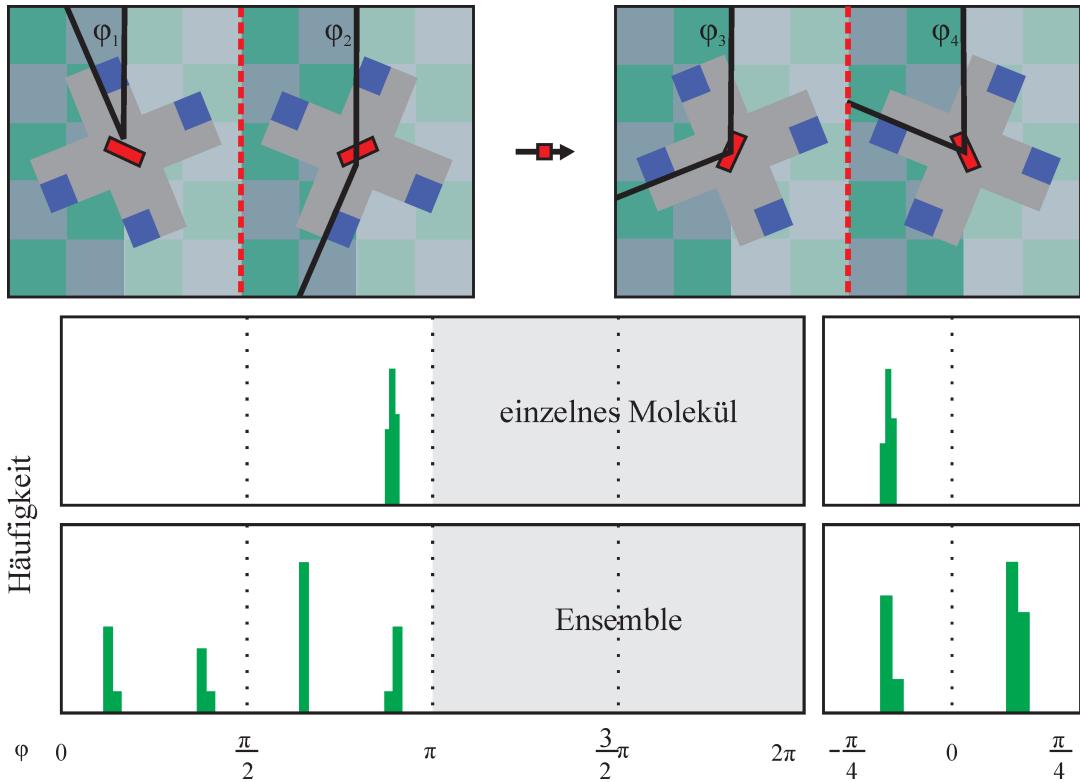


Abbildung 5.14: **Azimuthale Orientierungen unterschiedlicher  $C_2$ -4NCuPc Moleküle.** Obwohl für ein einzelnes Molekül lediglich eine azimuthale Orientierung gefunden wurde, sind die anderen erwarteten Orientierungen für ein Ensemble an Molek lern beobachtbar.

tete Adsorptionsorientierungen für  $C_2$ -4NCuPc. Innerhalb der Diffusionssequenz wurde jedoch lediglich eine Orientierung und keine Änderung in der Orientierung von  $C_2$ -4NCuPc gefunden. Wird allerdings nicht nur ein einzelnes Molekül untersucht, sondern ein *Ensemble* von  $C_2$ -4NCuPc, so werden alle vier erwarteten Orientierungen beobachtet (siehe Abbildung 5.14). Um von einem Brückenplatz auf einen nicht  quivalenten Brückenplatz zu wechseln, wäre eine Rotation des Moleküls nötig. Die Barriere für Rotation ist im Fall von  $C_2$ -4NCuPc wesentlich höher, als die Barriere für Translation, da keine Rotation innerhalb mehrerer Diffusionssequenzen beobachtet wurde. Somit ist der Platzwechsel zwischen den beiden nicht  quivalenten Brückenplätzen nicht möglich. Zudem sind die Richtungen, gegeben durch die beiden Symmetrieebenen des Br ckenplatzes (die polaren Richtungen im NaCl-Gitter) nicht  quivalent. Beides zusammen führt somit zur

beobachteten, rein eindimensionalen Zufallsbewegung.

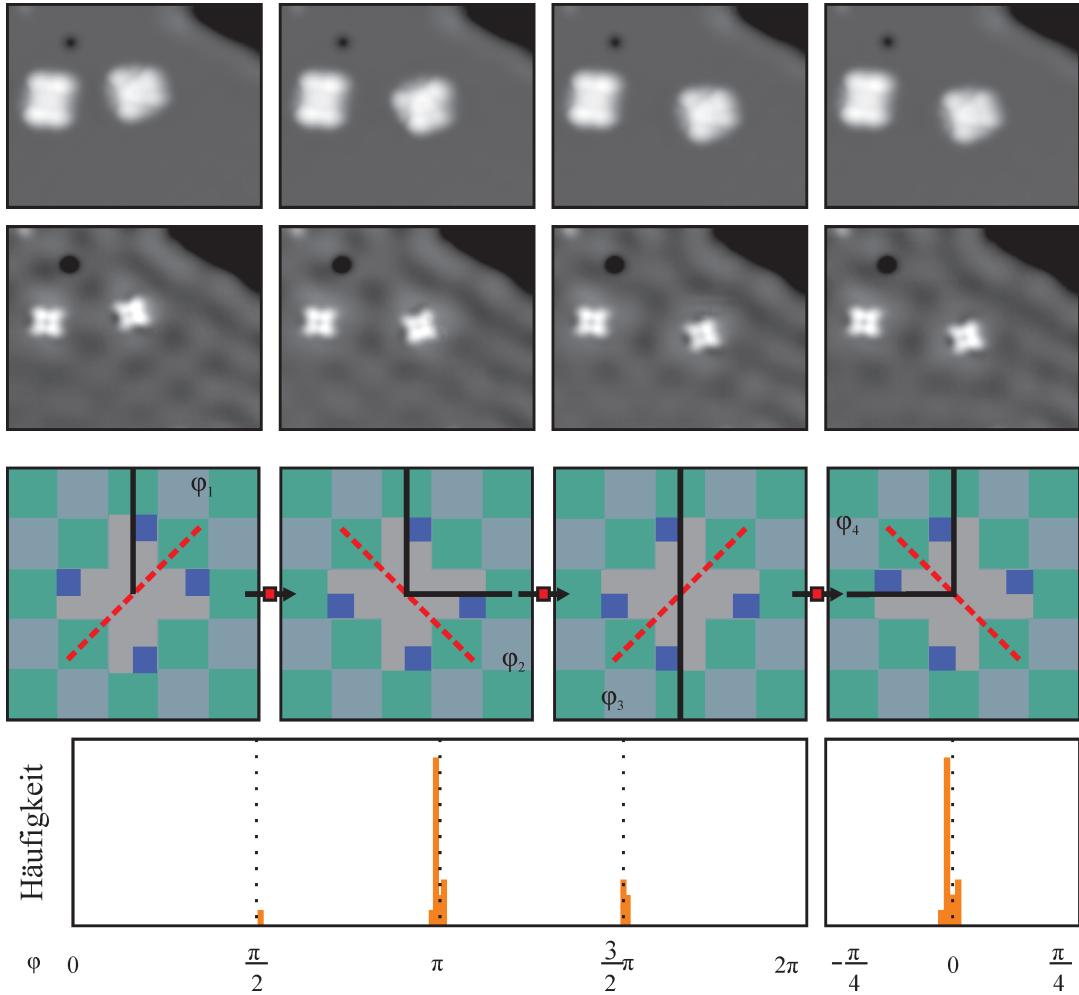


Abbildung 5.15: **Diffusion von  $C_s$ -4NCuPc.** Oben: Serie aufeinanderfolgender Diffusionsschritte (LUMO Bilder ( $I = 5 \text{ pA}$ ,  $U = 1, 2 \text{ V}$ ) und in gap Bilder ( $I = 5 \text{ pA}$ ,  $U = 0, 1 \text{ V}$ )). Mitte: Adsorption von  $C_s$ -4NCuPc auf einem Hochsymmetrieplatz. Unten: Histogramm der erwarteten azimuthalen Orientierungen.

## 5.6 Diffusion von $C_s$ -4NCuPc

Für  $C_s$ -4NCuPc ergibt sich erneut ein *qualitativ* unterschiedliches Diffusionsverhalten. Ein Ausschnitt aus der Diffusionssequenz ist in Abbildung 5.15 zusammen mit einem Schema der möglichen Orientierungen für einen Platz höchster Symmetrie und dem Histogramm der auftretenden Orientierungen dargestellt.

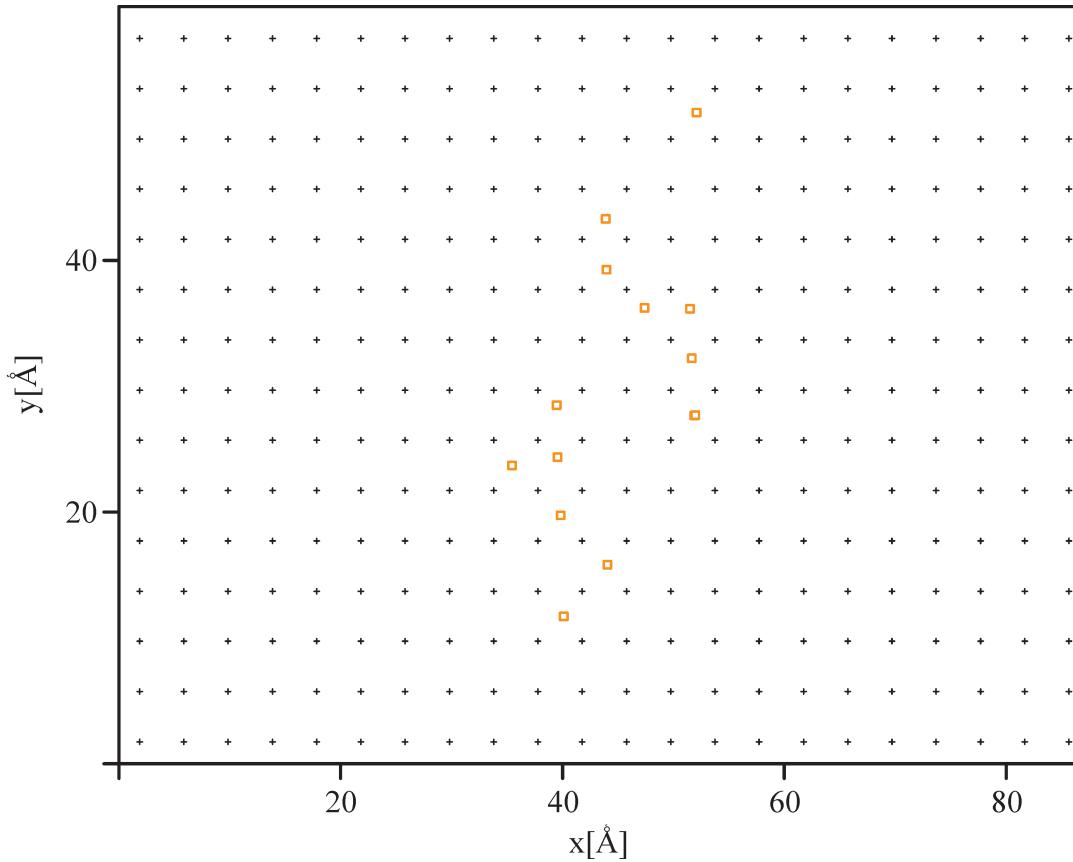


Abbildung 5.16: **Diffusionsmuster für  $C_s$ -4NCuPc.** Die Zufallsbewegung von  $C_s$ -4NCuPc findet auf einem quadratischen Gitter mit einem Adsorptionsplatz je Einheitszelle (Natrium) statt. Schwarze Kreuze geben die Plätze von Chloratomen im Kristallgitter an.

Das resultierende Diffusionsmuster ist in Abbildung 5.16 zu sehen.  $C_s$ -4NCuPc führt wie auch  $C_4$ -4NCuPc eine Zufallsbewegung auf einem quadratischen Gitter aus (siehe Abbildung 5.16). Im Gegensatz zu  $C_4$ -4NCuPc existiert für  $C_s$ -4NCuPc allerdings lediglich *ein* Adsorptionsplatz pro Einheitszelle. Im Fall von  $C_s$ -4NCuPc fällt eine Symmetrieebene des Molekül mit einer Symmetrieebene des NaCl-Gitters zusammen (siehe Abbildung 5.15 Mitte); die Arme des Moleküls orientieren sich parallel zu den unpolaren Richtungen im Kristall; es ergeben sich vier unterscheidbare, jeweils um  $\pi/2$  zueinander gedrehte Adsorptionsorientierungen für *einen* Adsorptionsplatz je Einheitszelle. Dies bedeutet, dass dies ein Platz höchster Symmetrie sein muss. Durch koadsorbierte Goldatome wurde

dieser, in Übereinstimmung mit den Symmetrieüberlegungen, als über Natrium bestimmt. Im Fall von  $C_s$ -4NCuPc fällt eine Symmetrieebene des Molekül mit einer Symmetrieebene des NaCl-Gitters zusammen (siehe Abbildung 5.15 Mitte); die Arme des Moleküls orientieren sich parallel zu den unpolaren Richtung im Kristall. Durch die Adsorption auf einem Platz höchster Symmetrie werden damit drei Symmetrieebenen des Substrats zerstört. Zusätzlich wird die Ordnung der Hauptrotationsachse von vier auf eins reduziert. Dies führt zu den vier unterscheidbaren, entarteten Orientierungen die durch die unpolaren Richtungen im Kristall gegeben sind. Innerhalb von 13 Diffusionsschritten änderte sich die Orientierung von  $C_s$ -4NCuPc fünf mal (siehe auch Diffusionssequenz in 5.15). Im Gegensatz zu den  $C_4$ -4NCuPc und  $C_2$ -4NCuPc ist somit die Rotationsbarriere vergleichbar mit der Translationsbarriere für  $C_s$ -4NCuPc.

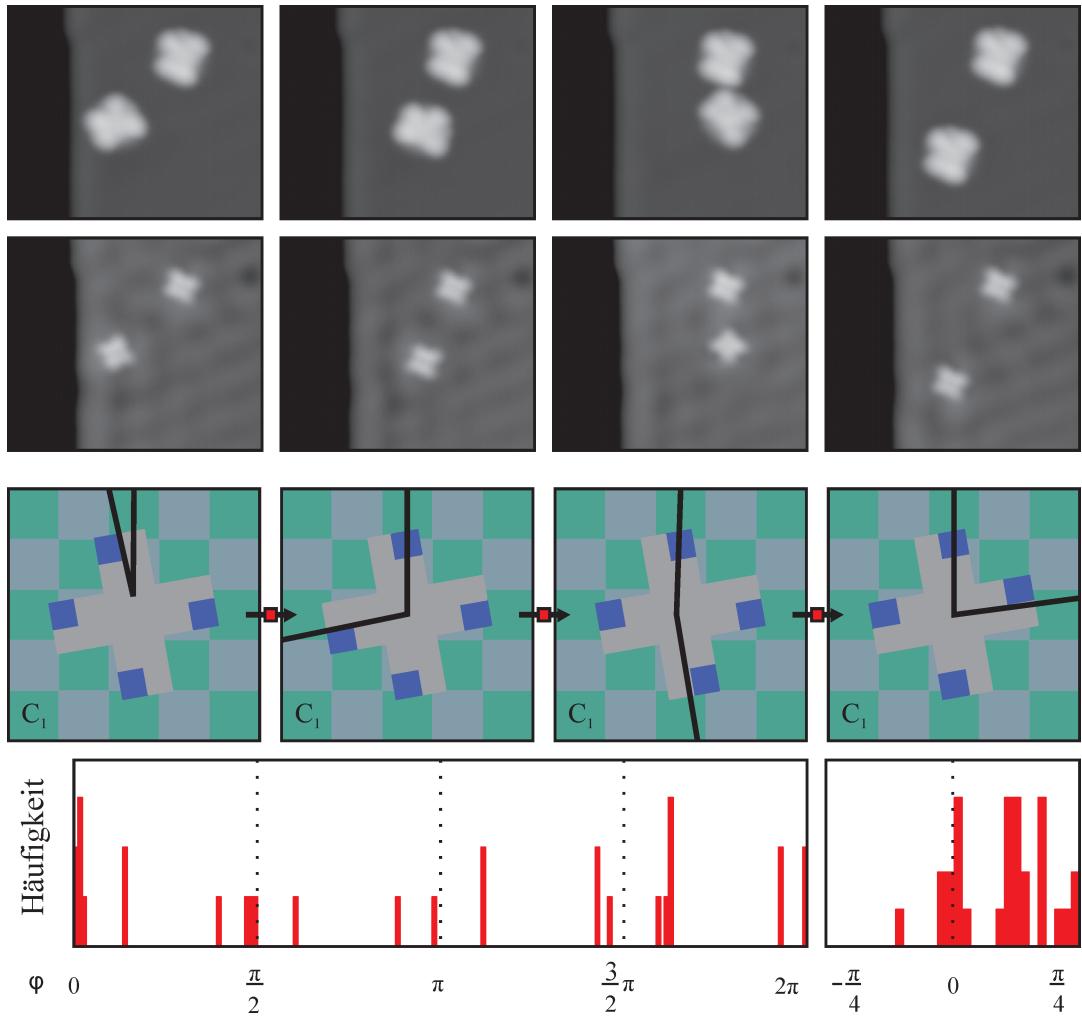


Abbildung 5.17: **Diffusion von  $C_s$ -4NCuPc.** Oben: Serie aufeinanderfolgender Diffusionsschritte (LUMO Bilder ( $I = 5 \text{ pA}$ ,  $U = 1, 2 \text{ V}$ ) und in gap Bilder ( $I = 5 \text{ pA}$ ,  $U = 0, 1 \text{ V}$ )). Mitte: Adsorption von  $C_s$ -4NCuPc auf einem Hochsymmetrieplatz. Unten: Histogramm der azimuthalen Orientierungen.

## 5.7 Diffusion von $C_1$ -4NCuPc

Durch die Adsorption von  $C_1$ -4NCuPc werden unabhängig vom Adsorptionsplatz alle Symmetrieelemente des Substrats, mit Ausnahmen der identischen Abbildung, sowie der Rotation um  $2\pi$  zerstört. Damit stellt  $C_1$ -4NCuPc den Fall der

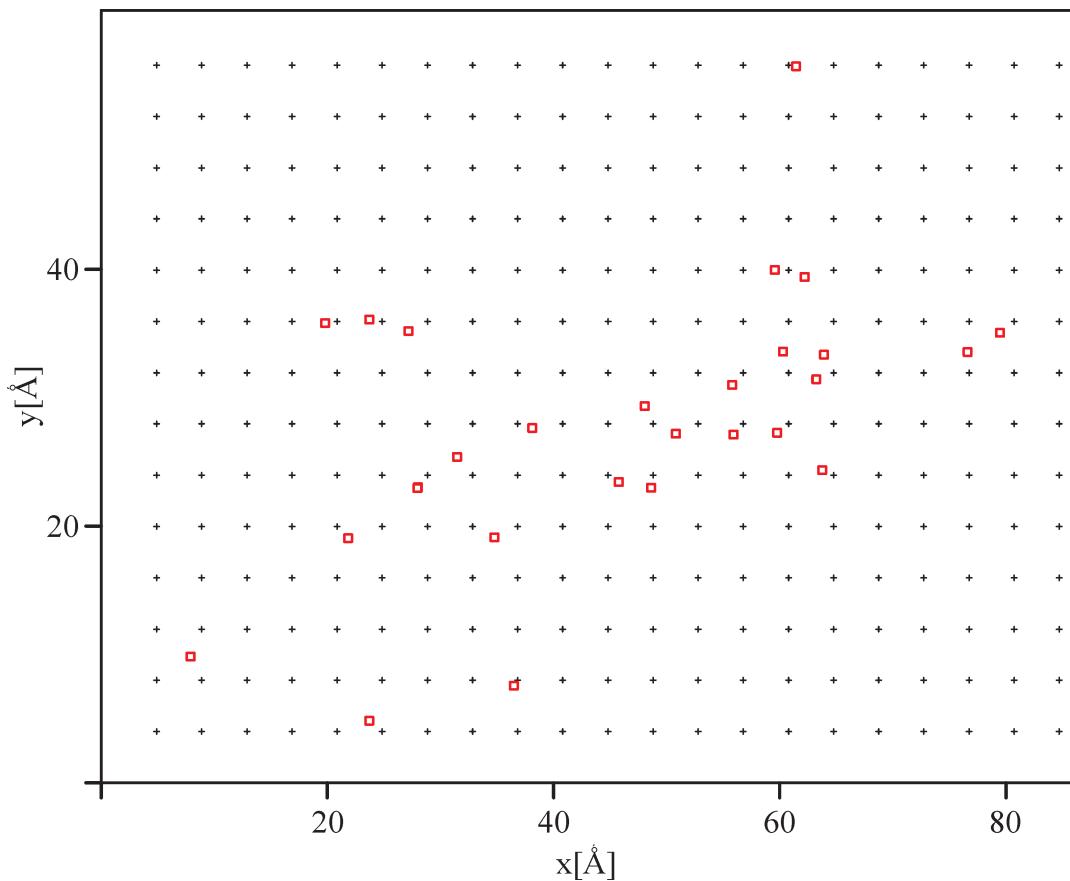


Abbildung 5.18: **Diffusionsverhalten von  $C_1$ -4NCuPc - Diffusionsmuster.**  
Im Gegensatz zu allen anderen Isomeren ist für  $C_1$ -4NCuPc das Gitter im Diffusionsmuster nicht leicht zu erkennen. Schwarze Kreuze entsprechen äquivalenten Adsorptionsplätzen.

niedrigst möglichen Gesamtsymmetrie eines adsorbierten Moleküls auf einer Ein-kristalloberfläche dar. Für die Adsorption auf einem Platz höchster Symmetrie führt die Reduzierung der Ordnung der Hauptrotationsachse von vier auf eins zusammen mit der Zerstörung von vier Symmetrieebenen zu insgesamt jeweils vier entarteten, *unterscheidbaren* Adsorptionsorientierungen (im Gegensatz zu  $C_4$ -4NCuPc) für die beiden Enantiomere  $C_1$ -4NCuPc und  $C_{4'}$ -4NCuPc. Im Histogramm der auftreten Orientierungen sind jedoch mehr als die erwarteten Orientierungen zu sehen (siehe Abbildung 5.17). Keine ausgezeichneten Orientierungen sind erkennbar. Diese komplexe Struktur der beobachteten azimuthalen Ori-

tierungen spiegelt sich auch im Diffusionsmuster (siehe Abbildung 5.18) wieder. Es gibt eine Vielzahl von unterschiedlichen Adsorptionsplätzen je Einheitszelle. Im Gegensatz zu allen anderen Isomeren ist hier das Gitter auf dem die Diffusion von  $C_1$ -4NCuPc stattfindet nicht leicht zu erkennen. Die Vielzahl von Orientierungen und Adsorptionsplätzen zusammen bedeutet, dass  $C_1$ -4NCuPc den letzten verbleibenden Fall darstellt, der in den Symmetrieverlegungen des vorangegangenen Kapitels diskutiert wurde. Für  $C_1$ -4NCuPc ergeben sich nicht nur die vier unterscheidbaren, exakt entarteten Adsorptionsorientierungen, zusätzlich sind noch andere Orientierungen vorhanden die in der Bindungsenergie vergleichbar sind, und innerhalb der tunnelstrominduzierten Diffusion zugänglich sind. Dies wiederum bedeutet für die Energielandschaft von  $C_1$ -4NCuPc, dass es nicht nur eine Vielzahl unterschiedlicher Geometrien mit ähnlicher Bindungsenergie gibt, sondern dass zusätzlich noch die Barrieren zwischen diesen Adsorptionskonfigurationen in der Potentiallandschaft  $C_1$ -4NCuPc/NaCl(2ML)/Cu(111) gering sind.



# Kapitel 6

## Kontrollierte Ladungsbistabilität einzelner Moleküle

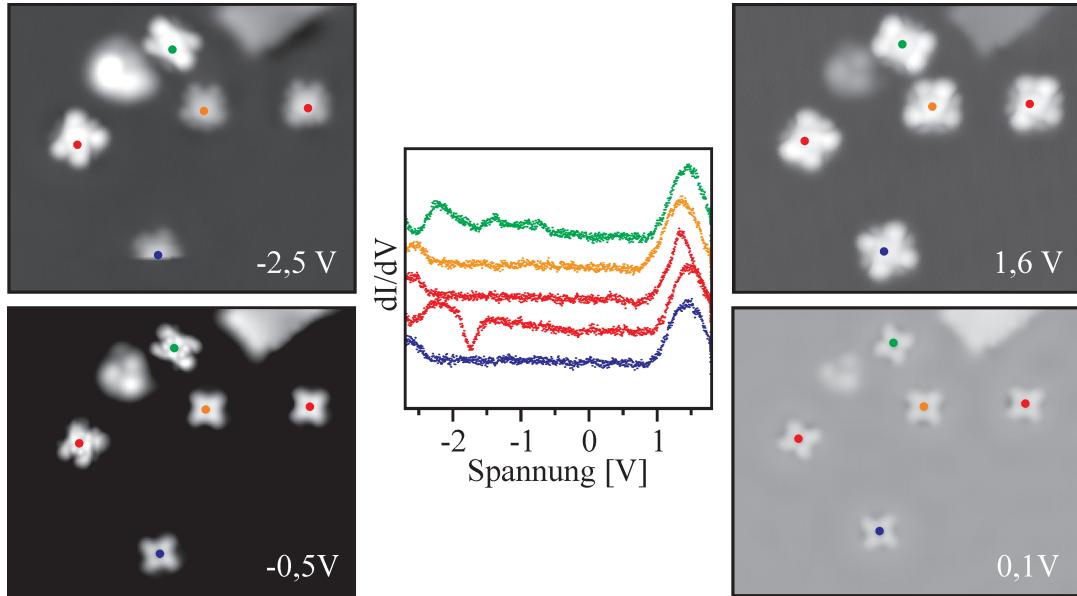
In RTM Experimenten ist es nicht nur möglich, die laterale Position von Adsorbaten zu ändern, auch die Eigenschaften eines Adsorbats auf einem festen Adsorptionsplatz können in RTM Experimenten manipuliert werden. Dies betrifft beispielsweise die elektronischen Eigenschaften eines Adsorbats, die durch seinen Ladungszustand maßgeblich beeinflusst werden. Die Manipulation des Ladungszustands kann beispielsweise durch das elektrische Feld geschehen, das im Tunnelkontakt durch das Anliegen der Tunnelspannung entsteht, und wurde beispielsweise für einzelne, oberflächennahe Dotieratome in Halbleitern beobachtet [45]. Auch in RTM Experimenten an Molekülen auf Isolatorfilmen ist von dieser Art der Manipulation des Ladungszustands berichtet worden [46]. Abhängig von der Position der RTM Spitze oberhalb ausgewählter Bereiche eines einzelnen Moleküls wurde ein temporäres Laden des Moleküls beobachtet, solange sich die Spitze oberhalb dieser Bereiche befand. In diesen Experimenten wird ein Zustand der sich nahe am Fermi-Niveau befindet durch das elektrische Feld über dieses geschoben, was zu einer Änderung des Ladungszustands führt. Ohne das elektrische Feld bleibt der neue Ladungszustand hier nicht stabil.

Eine zweite Möglichkeit, den Ladungszustand von Adsorbaten zu ändern ist dann gegeben, wenn sich nicht nur ein Zustand in der Nähe des Fermi-Niveaus befindet, sondern zusätzlich noch Relaxationen existieren, die es ermöglichen, beide

Zustände zu stabilisieren, sodass diese auch in Abwesenheit der RTM Spitze stabil sind (Ladungsbistabilität). Dies wurde zuerst für einzelne Goldadatome auf einer Doppellage Natriumchlorid auf Cu(111) gezeigt [18]. Hier sind Relaxationen im NaCl-Film für die Stabilisierung der beiden Ladungszustände ( $Au^0$  und  $Au^-$ ) verantwortlich. In Folgeexperimenten konnte gezeigt werden, dass durch die geeignete Substratwahl unterschiedliche Ladungszustände von Silberadatomen erreicht werden können ( $Ag^0$  und  $Ag^+$  für NaCl(2ML)/Cu(111), sowie  $Ag^+$ ,  $Ag^0$  und  $Ag^-$  für NaCl(2ML)/Cu(100)) [47]. Im Gegensatz zu den eingangs diskutierten Ladevorgängen sind die in diesen Studien beschriebenen Schaltvorgänge nicht durch das elektrische Feld, sondern durch die Elektronen des Tunnelstroms verursacht (siehe auch Kapitel 2).

In einer Studie wurde ebenfalls Ladungsbistabilität für Moleküle, adsorbiert auf ausgewählten Adsorptionsplätzen auf einem  $Al_2O_3$ -Film beobachtet [48]. In RTS in dieser Studie wurden Hysteresekurven sowohl in Strom-Spannungs-Kurven, als auch in  $dI/dV$ -Spektren an diesen Molekülen beobachtet. Diese konnten durch zwei unterschiedliche Ladungszustände erklärt werden. In dieser Studie erfolgte die Identifizierung und Zuweisung der unterschiedlichen Ladungszustände durch den Vergleich von Orbitalbildern mit den Ergebnissen von Dichtefunktionalrechnungen. Es gab keinen direkten experimentellen Nachweis für unterschiedliche Ladungszustände des untersuchten Moleküls.

Die zusätzlichen Elektronen können sich in Molekülen, im Gegensatz zu einzelnen Metallatomen, auch in delokalisierten Zuständen befinden. Damit sind die erwarteten Relaxationen (im Molekül und/oder Substrat) geringer. Sind diese noch ausreichend, um unterschiedliche Ladungszustände zu stabilisieren? Ist der berichtete Fall von Ladungsbistabilität in Molekülen eine spezielle Eigenschaft des dort untersuchten Systems, oder ist es generell möglich, wie auch für einzelne Adatome, gezielt Ladungsbistabilität zu erreichen? Ist es möglich, einen direkten Beweis für die Änderung des Ladungszustandes eines Moleküls zu erhalten? Diese Fragen werden anhand von Studien an CuPc und 4NCuPc im Rahmen dieses Kapitels diskutiert. Zu Beginn des Kapitels steht eine kurze Diskussion der  $dI/dV$ -Spektren der im vorangegangen Kapitel eingeführten 4NCuPc Isomere. Im Anschluss daran wird die Ladungsbistabilität von 4NCuPc/NaCl(2ML)/Cu(111) anhand von  $C_4$ -4NCuPc diskutiert. Daran schließt sich eine Diskussion an, wie man gezielt ein System von Substrat und Molekül wählen kann, das Ladungs-



**Abbildung 6.1: 4NCuPc:  $dI/dV$ -Spektren und Orbitale nahe dem Fermi-Niveau.** Mitte:  $dI/dV$ -Spektren der vier unterschiedlichen Isomere. Die Spektren wurden an den im in gap Bild (unten rechts) markierten Stellen aufgezeichnet, und zur Klarheit vertikal verschoben. Die Isomeridentifikation wurde anhand des LUMO vorgenommen (oben rechts). Links: Bilder entsprechend der Resonanzen auf der negativen Spannungsseite.  $U$  wie in den Bildern angegeben.

bistabilität zeigt. Dies wird anhand von CuPc/NaCl(2ML)/Cu(100) diskutiert.

## 6.1 $dI/dV$ -Spektren von 4NCuPc

Aufgrund der Symmetrien der unterschiedlichen 4NCuPc Isomere ist nicht nur deren Wechselwirkung mit dem Substrat, sondern auch deren elektronische Struktur verschieden. In Abbildung 6.1 sind  $dI/dV$ -Spektren für alle 4NCuPc Isomere auf einer Doppellage Natriumchlorid ( $\text{NaCl}(2\text{ML})$ ) zu sehen. Auf der positiven Spannungsseite ist der Verlauf aller Spektren ähnlich. Für alle ergibt sich hier als einzige Resonanz die Position des LUMO bei 1,2 V. Auf der negativen Spannungsseite hingegen gibt es qualitative Unterschiede. Im Spektrum von  $C_2$ -4NCuPc ist die erste Resonanz bereits bei  $-0,5$  V, verglichen mit  $-2,5$  V für alle anderen Iso-

mere.  $C_2$ -4NCuPc ist das einzige 4NCuPc Isomer, für das keine Ladungsbistabilität beobachtet wurde. Deshalb wird in den  $dI/dV$ -Spektren *ein* Ladungszustand dieses Moleküls abgebildet. Alle anderen Isomere zeigen Ladungsbistabilität (siehe weiter unten). Diese Ladungsbistabilität ist auf einen Bereich zwischen  $-0,4\text{ V}$  und  $+0,4\text{ V}$  beschränkt. Ausserhalb dieses Bereiches ist jeweils nur ein Ladungszustand stabil. Deshalb werden für die Isomere  $C_4$ -4NCuPc,  $C_s$ -4NCuPc und  $C_1$ -4NCuPc für unterschiedliche Spannungspolaritäten ausserhalb dieses Bereichs unterschiedliche Ladungszustände dieser Moleküle in den  $dI/dV$ -Spektren abgebildet. Das ist der Grund für die größere Lücke zwischen den ersten abbildbaren Resonanzen dieser Isomere, verglichen mit der Lücke zwischen den Resonanzen für  $C_2$ -4NCuPc. Diese große Lücke zwischen den Zuständen ist auch der Grund dafür, wieso Spannungswerte größer als  $-2,5\text{ V}$  verwendet werden müssen, um für alle Isomere, die für die Diffusionsstudien des vorangehenden Kapitels nötigen inelastischen Anregungen zu erreichen. Im Folgenden wird nun die Ladungsbistabilität anhand von  $C_4$ -4NCuPc diskutiert.  $C_s$ -4NCuPc und  $C_1$ -4NCuPc verhalten sich ähnlich.

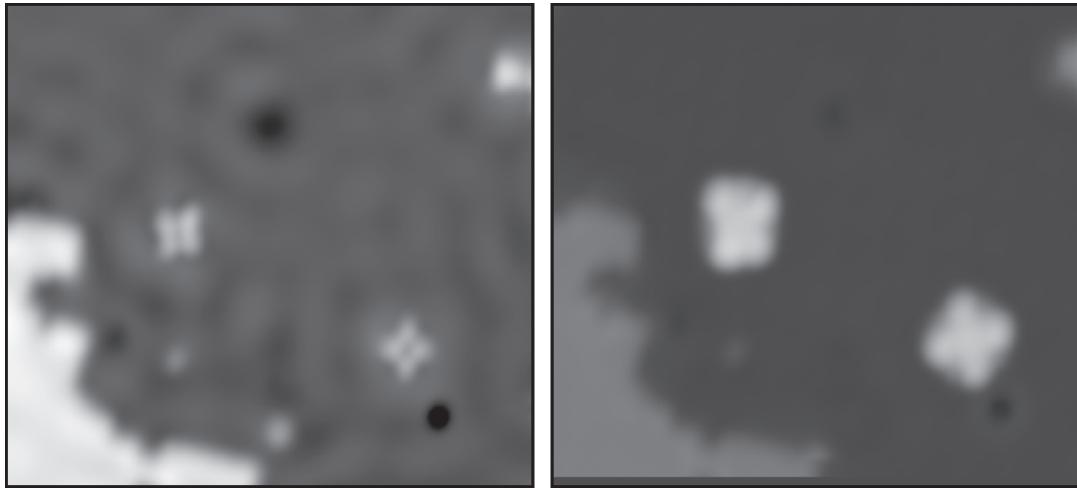


Abbildung 6.2: **Zwei einzelne 4NCuPc auf NaCl(2ML)/Cu(111).** Links: in gap Bild ( $I = 1 \text{ pA}$ ,  $U = 20 \text{ mV}$ ). Rechts: Abbild des LUMO ( $I = 5 \text{ pA}$ ,  $U = 1,2 \text{ V}$ ). Im in gap Abbild ist zusätzlich zu den einzelnen Molekülen und dem Beginn einer dritten Lage NaCl (unten Links) noch das Muster der stehenden Wellen im Grenzflächenzustand zu erkennen.

## 6.2 Ladungsbistabilität von 4NCuPc auf NaCl(2ML)/Cu(111)

In Abbildung 6.2 sind zwei einzelne 4NCuPc zu sehen. Zusätzlich zur kreuzförmigen Struktur der beiden Moleküle, ist im in gap Bild auch ein komplexes Streumuster der Grenzflächenzustandselektronen zu erkennen. Aufgrund der großen Kohärenzlänge dieser Wellen ist das Streumuster im abgebildeten Bereich auch von Streuzentren ausserhalb mitbestimmt.

Zeichnet man im Zentrum von  $C_4$ -4NCuPC ein  $I(V)$ -Spektrum im in gap Bereich auf, so ergibt sich eine Hysterese in der Strom-Spannungs-Kurve (Abbildung 6.3 rechts): Beginnt man bei einem Spannungswert von  $-0,4 \text{ V}$  und erhöht die an den Tunnelkontakt angelegte Spannung kontinuierlich, so kommt es bei  $+0,15 \text{ V}$  zu einem abrupten Rückgang des Absolutwertes des durch den Kontakt fließenden Stroms. Verändert man anschließend erneut die an den Kontakt angelegte Spannung kontinuierlich in Richtung negativer Spannungswerte, so verändert sich erneut der Strom kontinuierlich, bis schließlich ein abrupter Anstieg des Abso-

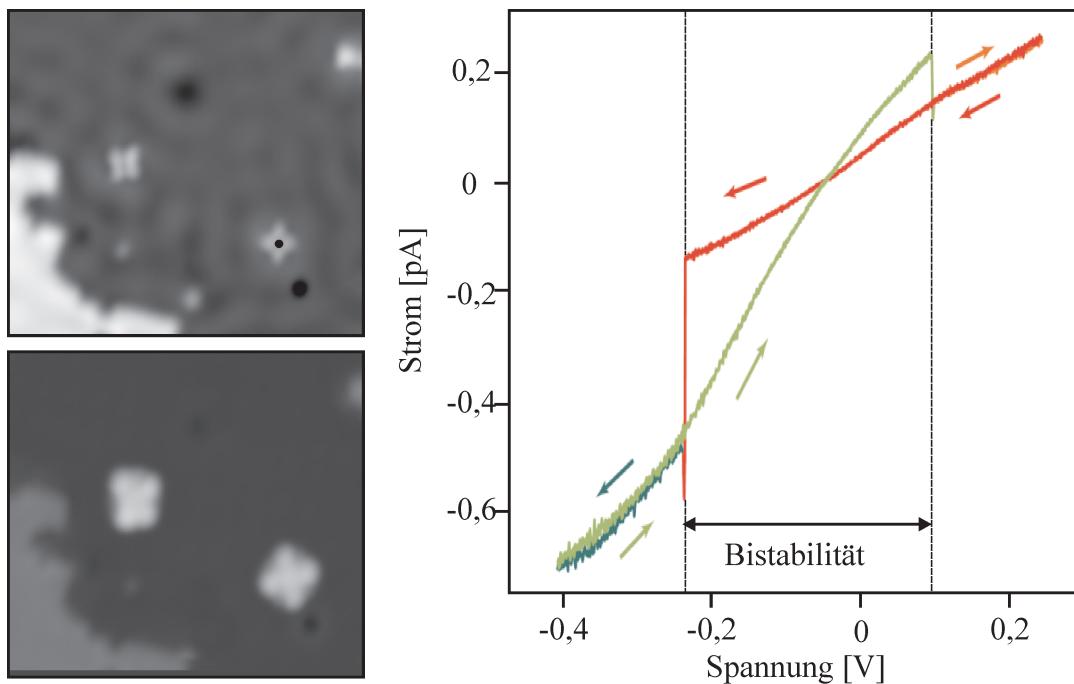


Abbildung 6.3: **Hysterese im  $I(V)$ -Spektrum.** Links: in gap Bild (oben) und Isomeridentifikation anhand des LUMO (unten). Rechts:  $I(V)$ -Spektrum, Ort gekennzeichnet durch den Punkt im in gap Bild. Die Hysterese besteht aus zwei Zuständen mit unterschiedlichem Leitwert (rot und grün). Zwischen  $-0,2\text{ V}$  und  $+0,15\text{ V}$  sind beide Zustände stabil. Die Pfeile geben die Richtung an, in der die Hysterese durchlaufen wurde. Satte Farben zeigen die Spannungsänderung in Richtung negativer Spannungswerte an.

lutwertes des Tunnelstroms bei einer an den Kontakt angelegten Spannung von  $-0,2\text{ V}$  stattfindet. Die beiden Äste der Hysteresekurve unterscheiden sich durch die Steigung, gegeben durch den Leitwert des Tunnelkontakte. Durch eine elektronische Resonanz (beispielsweise HOMO oder LUMO) ändert sich der Leitwert um mehrere Größenordnungen [4]. Verglichen damit ist die Leitwertänderung innerhalb dieser Hysteresekurven gering; deshalb sind keine Anzeichen einer Hysterese in den  $dI/dV$ -Spektren in Abbildung 6.1 zu erkennen.

Ein  $I(V)$ -Spektrum neben dem Molekül zeigt keine Hysterese. Deshalb müssen die beiden Äste der Hysteresekurve mit zwei Zuständen (mit unterschiedlichem Leitwert) des adsorbierten Moleküls verbunden sein. Im Bereich zwischen  $-0,2\text{ V}$  und  $+0,15\text{ V}$  sind die beiden Zustände mit unterschiedlichem Leitwert stabil. Deshalb

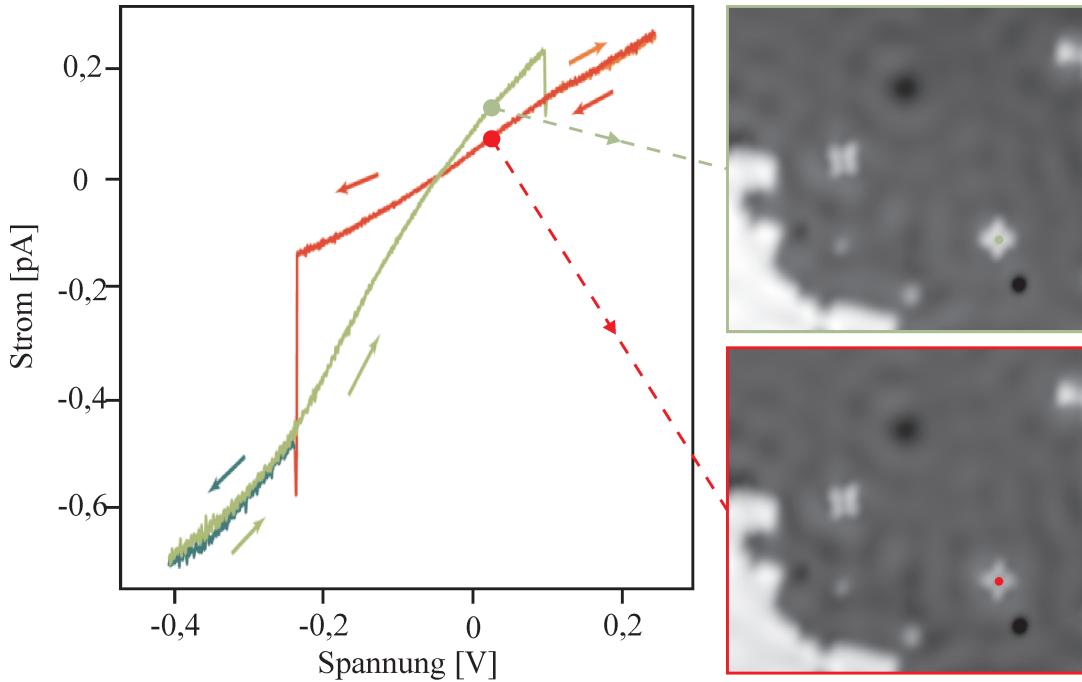


Abbildung 6.4: **Kontrollierter Schaltvorgang.** Links: I(V)-Spektrum zum kontrollierten Schaltvorgang. Die Markierungen auf den Hystereseästen entsprechen den Zuständen des manipulierten Moleküls in den beiden Bildern. Rechts: in gap Bild der beiden Zustände mit unterschiedlichem Leitwert ( $I = 1 \text{ pA}$ ,  $U = 20 \text{ mV}$ ). Farbrahmen entsprechend der beiden Äste der Hysteresekurve.

lässt sich  $C_4\text{-}4\text{NCuPc}$  in diesem Spannungsbereich in *beiden* Zuständen abbilden (siehe Abbildung 6.4): Zunächst wird das Molekül im Zustand mit geringem Leitwert abgebildet (rot umrahmtes Bild, entsprechend der Markierung auf dem roten Ast der Hysteresekurve). Daran anschließend wird die RTM-Spitze über der Mitte des Moleküls positioniert und die Regelschleife unterbrochen. Dann wird die Spannung kontinuierlich zu negativeren Werten verändert. Nachdem der Sprung im Leitwert beobachtet wurde, wird die Spannung, auf dem zweiten (grünen) Ast der Hysterese, zurück zum Ausgangswert gefahren (siehe Pfeile in Abbildung 6.4). Das Molekül befindet sich nun im Zustand mit hohem Leitwert. Im Anschluss wird erneut ein Bild mit denselben Parametern aufgezeichnet, wie vor dem Manipulationsschritt (grün umrahmtes Bild, entsprechend der Markierung auf dem grünen Ast der Hysteresekurve). Sowohl Adsorptionsplatz als auch azimuthale Orientierung des manipulierten Moleküls haben sich durch diesen Manipulationsvorgang

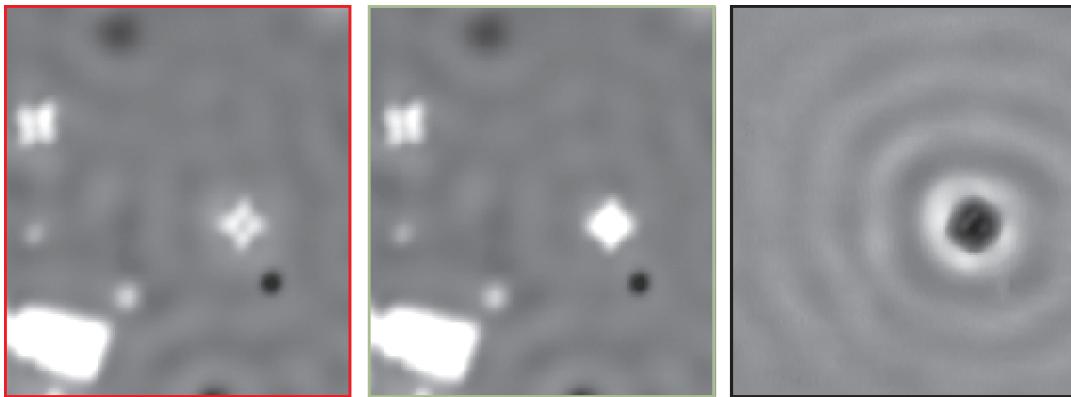


Abbildung 6.5: **Effekt der Manipulation: Differenzbild.** Mit Hilfe des nicht manipulierten Moleküls wurde eine Driftkorrektur durchgeführt und anschließend die beiden Bilder voneinander subtrahiert. Links: In gap Bild von  $C_6$ -4NCuPc im Zustand mit geringem Leitwert. Mitte: in gap Bild von  $C_6$ -4NCuPc im Zustand mit hohem Leitwert. (jeweils:  $I = 1 \text{ pA}$ ,  $U = 20 \text{ mV}$ ) Rechts: Differenzbild (Bild des Zustands „hoher Leitwert“ subtrahiert vom Bild des Zustands „geringer Leitwert“). Zusätzlich zur veränderten scheinbaren Höhe des Moleküls sind hier leicht deformierte konzentrische Ringe im Streumuster um die Adsorbatsposition zu erkennen.

nicht geändert. Aufgrund der unterschiedlichen Leitwerte der Zustände ergeben sich unterschiedliche scheinbare Höhen des Moleküls: Der Zustand mit höherem Leitwert (grün) erscheint höher im RTM Bild als der Zustand mit geringerem Leitwert (rot) (siehe Abbildung 6.5). Der Unterschied zwischen den beiden Bildern ist allerdings nicht nur auf die unterschiedliche scheinbare Höhe des Moleküls beschränkt, auch das Muster der stehenden Wellen des Grenzflächenzustands von NaCl(2ML)/Cu(111) hat sich durch die Manipulation geändert. Um ausschließlich die Auswirkungen des Manipulationsprozesses zu visualisieren kann folgende Technik angewendet werden: Verwendet man das unverändert erscheinende Molekül (oben links in Abbildung 6.5) als Markierung, so kann man die beiden Bilder aneinander ausrichten und anschließend voneinander subtrahieren. Im resultierenden Differenzbild sind lediglich die Unterschiede zwischen den beiden aufgezeichneten RTM Bildern sichtbar (siehe Abbildung 6.5). Alle Bildbestandteile der einzelnen in gap Bilder (Adsorbate, die dritte Lage NaCl) mit Ausnahme des manipulierten Moleküls sind hier nicht sichtbar. Das manipulierte Molekül ist als

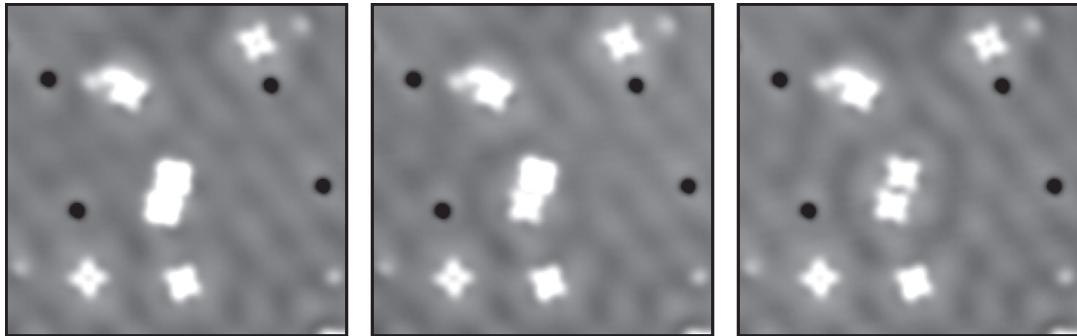


Abbildung 6.6: 4NCuPc Moleküle im Zustand „geringer Leitwert“ streuen die Grenzflächenzustandselektronen. Links: Die mittleren beiden Moleküle befinden sich im Zustand mit hohem Leitwert. Das Streumuster des Grenzflächenzustands wird nicht durch die Anwesenheit der Moleküle beeinflusst. Mitte: Das untere der beiden mittigen Moleküle im Zustand „geringer Leitwert“. Rechts: Beide Moleküle im Zustand „geringer Leitwert“. Befinden sich die einzelnen Moleküle im Zustand „geringer Leitwert“, bilden sich konzentrische Ringe im Streumuster der Grenzflächenzustandselektronen um die jeweiligen Adsorptionsplätze. (jeweils  $I = 1 \text{ pA}$ ,  $U = -50 \text{ mV}$ )

Senke (entsprechend der Subtraktion einer großen von einer kleinen scheinbaren Höhe) zu erkennen. Zusätzlich sind leicht deformierte konzentrische Ringe um die Position des Moleküls zu erkennen. Die Ringe im Differenzbild zeigen direkt eine Änderung im Streubild der Grenzflächenzustandselektronen an. Dies bedeutet, dass entweder beide Zustände die Grenzflächenzustandselektronen streuen, und einer der beiden eine stärkere Streuung hervorruft, oder dass *nur einer* der beiden Adsorbatzustände die Grenzflächenzustandselektronen streut. Wie in Kapitel 2 diskutiert, streuen lediglich geladene Adsorbate auf einer Doppelage NaCl die Grenzflächenzustandselektronen. Ein Vergleich von Streumustern in einer Vielzahl von Bildern erlaubt es, Klarheit über die Streeueigenschaften der beiden Zustände zu erlangen: Eine Serie solcher Bilder, in denen zwei nahe beieinander liegende Moleküle in den unterschiedlichen Zuständen zu sehen sind, ist in Abbildung 6.6 zu sehen: Zunächst erscheint das Streumuster der Grenzflächenzustandselektronen unkorreliert zu den Adsorptionsplätzen der beiden Moleküle in der Mitte der Bilder (Zustand mit hohem Leitwert). Dies ändert sich, wenn die beiden Moleküle im Zustand mit geringerem Leitwert sind: Um die Adsorptionsplätze der

Moleküle im Zustand mit geringem Leitwert befinden sich konzentrische Ringe im Streubild. Dies bedeutet, dass die Moleküle im Zustand „geringer Leitwert“ die Grenzflächenzustandselektronen streuen, und somit einen geladenen Zustand darstellen. Sind die Moleküle im Zustand mit höherem Leitwert, so streuen diese die Grenzflächenzustandselektronen nicht. Ein Fingerabdruck für positiv geladene Adsorbate auf einer Doppellage NaCl ist ein gebundener Zustand der Grenzflächenzustandselektronen. Dieser ist erkennbar an einer elektronischen Resonanz in  $dI/dV$ -Spektren bei  $-0,25\text{ V}$  [47]. Ein positiver Ladungszustand, der an der Ladungsbistabilität beteiligt ist, kann anhand der Hysteresekurven (siehe Abbildungen 6.4 bzw. 6.5) ausgeschlossen werden: Wenn ein positiver Ladungszustand beteiligt wäre, so wäre dieser auf der negativen Spannungsseite (Injektion von Löchern in das Molekül) stabil. Damit ist der *grüne* Ast in der Hysterese entscheidend. Im gesamten Spannungsbereich bis  $-0,4\text{ V}$  ist kein Anzeichen für die Resonanz aufgrund einer Lokalisierung des Grenzflächenzustands erkennbar. Das Fehlen dieser Signatur, zusammen mit dem Streuverhalten der beiden Zustände bedeutet, dass es sich um den neutralen Ladungszustand handelt, wenn das Molekül im Zustand mit hohem Leitwert ist, beziehungsweise um den anionischen Zustand im Fall des Zustands mit geringem Leitwert. Diese Zuweisung ist auch konsistent mit dem höheren (geringeren) Leitwert des neutralen (geladenen) Zustands: Durch die Anwesenheit eines zusätzlichen Elektrons auf einem Molekül im Tunnelkontakt des RTM wird in einem einfachen Bild die Tunnelbarriere erhöht, und somit der Leitwert des Tunnelkontakte gesenkt, was die geringere scheinbare Höhe des Anios im Vergleich zum neutralen Molekül zur Folge hat.

### 6.3 Schaltvorgang durch Elektroneneinfang

Wie bereits in Kapitel 2 diskutiert führt die hohe Verweildauer der Elektronen in einem Adsorbat auf einer Doppellage Natriumchlorid dazu, dass für jedes einzelne Elektron das auf dem Adsorbat lokalisiert, das ionische Gitter reagieren kann. Ist der Energiegewinn durch diese Relaxation groß genug, so wird das Adsorbat negativ aufgeladen, und das Elektron wird durch die Relaxationen auf der Insel eingefangen. Das erste Elektron, das den entsprechenden Zustand auf dem Adsorbat erreicht, schaltet das Adsorbat vom neutralen in den anionischen Zustand.

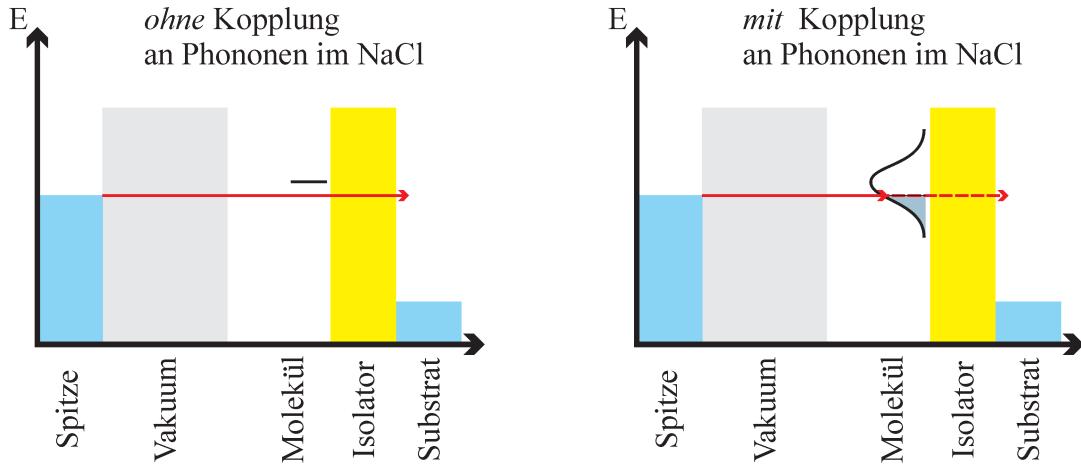


Abbildung 6.7: Niveauverbreiterung durch die Kopplung an Phononen im NaCl-Film. Links: Ohne Kopplung an die Phononen im NaCl-Film wäre die Linienbreite der Zustände durch deren Lebensdauer bestimmt (siehe Kapitel 2). Rechts: Durch die Kopplung elektronische Niveaus an Phononen im NaCl-Film ergibt sich eine gaussförmige Verbreiterung der Niveaus [4]

Dies wurde für unterschiedliche Adatome auf einer Doppel Lage Natriumchlorid gezeigt [5, 47]. Durch die Kopplung von Adsorbatniveaus an Phononen im NaCl-Film ergibt sich eine gaussförmige Verbreiterung der elektronischen Niveaus (siehe Abbildung 6.7) [4, 16]. Für den Stromfluß durch einen gaußverbreiteten Zustand (Breite  $\Gamma$ ) bei einer Energie  $eU_0$  oberhalb des Fermi-Niveaus ergibt sich für eine an den Tunnelkontakt angelegte Spannung  $U$ :

$$I \propto \int_0^U e^{-\frac{(U'-U_0)^2}{\Gamma^2}} dU' \quad (6.1)$$

Dies gibt ebenfalls die Wahrscheinlichkeit an, dass ein einzelnes Elektron nicht durch beide Tunnelbarrieren und das Molekül tunneln, sondern auf dem Molekül lokalisiert. Erfolgt nun der Schaltvorgang zwischen den beiden Ladungszuständen von 4NCuPc ebenfalls durch Elektroneneinfang, wie im Fall der Gold- und Silberadatome, und ist  $eU_0$  die Energie des LUMO des neutralen Moleküls, so gibt Gl. 6.1 die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Elektron der Energie  $eU$  beim Transport von der Spitze zur Probenoberfläche auf dem neutralen Molekül lokalisiert, dort den Schaltvorgang verursacht, und somit gefangen wird. Für eine feste Spannung ist es nur eine Frage der Zeit, bis ein Elektron den Schaltvor-

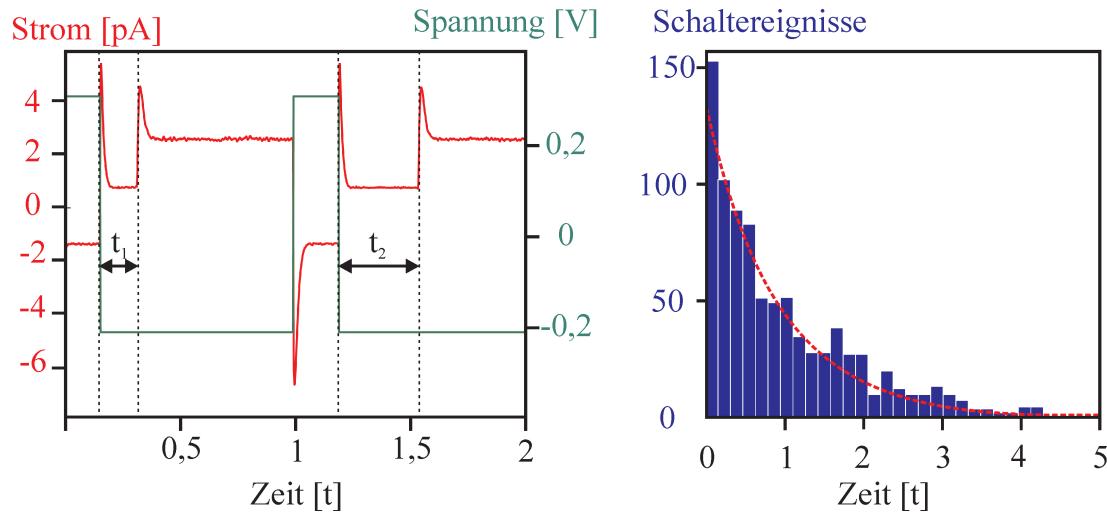


Abbildung 6.8: **Statistische Analyse des Schaltvorgangs.** Links: Zur Zeit  $t = 0$  wird das Molekül in den Zustand mit niedrigem Leitwert durch einen Puls mit  $+0,2\text{ V}$  geschaltet. Nach  $0,25\text{ s}$  wird ein Schaltpuls von  $-0,2\text{ V}$  angelegt. Nach der Zeit  $t_1$  schaltet das Molekül in den Zustand mit höherem Leitwert. Nach  $1\text{ s}$  beginnt dann die nächste Schaltsequenz. Rechts: Histogramm der beobachteten Schaltereignisse als Funktion der Zeit (Schaltpuls  $U = 0,14\text{ V}$ ,  $I = 5\text{ pA}$ ). Rote gestrichelte Linie: Exponentieller Fit des Histogramms

gang auslöst. In Abbildung 6.8 ist eine statistische Analyse des Schaltverhaltens für eine feste Schaltspannung dargestellt. Das Histogramm der Schalthäufigkeit (Abbildung 6.8 rechts) pro Zeiteinheit wird durch einen exponentiellen Fit gut beschrieben (rote gestrichelte Kurve). Dies ist jedoch kein Ausschlusskriterium für den Einfluss des elektrischen Feldes auf den Schaltvorgang. Um einen feldinduzierten von einem strominduzierten Prozess abzugrenzen, kann man wie folgt vorgehen: Ist der Grund für den Schaltvorgang das elektrische Feld und nicht der Fluss von Elektronen, so muss es möglich sein, das Moleköl von einem in den anderen Ladungszustand zu schalten, ohne dass Elektronen durch den Tunnelkontakt fließen. Dies ist in einem RTM-Setup nicht einfach prüfbar. Man kann jedoch durch folgendes Vorgehen den Einfluss des elektrischen Feldes ausschließen (siehe Abbildung 6.9): Man stellt Strom  $I_0$  und Spannung  $U_0$  so ein, dass man für einen Abstand zwischen Moleköl und RTM-Spitze  $z_0$  eine durchschnittliche Schaltrate von  $1/\text{s}$  erreicht. Sodann wird die RTM-Spitze um  $\Delta z$  vom Startpunkt

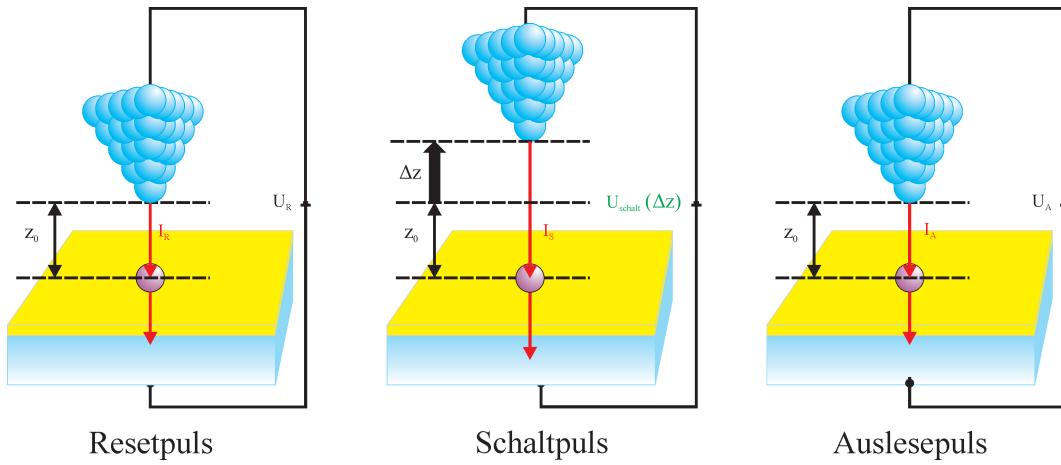


Abbildung 6.9: **Schematische Vorgehensweise, um einen tunnelstrominduzierten Schaltvorgang von einem feldinduzierten abzugrenzen.** Links: Präparation des Molekül durch den Spannungspuls in den Zustand mit hohem Leitwert (Resetpuls). Mitte: Schaltpuls. Rechts: Ein Prüfpuls, entsprechend Spannungswerten im bistabilen Bereich, untersucht, ob ein erfolgreicher Schaltvorgang erfolgt ist. Eine Serie von 10 Pulssequenzen ist in Abbildung 6.10 dargestellt.

$z_0$  zurückgezogen, und die Spannung im Anschluss so eingestellt, dass erneut eine Schaltrate von 1/s erreicht wird. Das elektrische Feld am Ort des Moleküls hängt näherungsweise linear von der an den Kontakt angelegten Spannung ab, und ist näherungsweise indirekt proportional zum Abstand zwischen Spalte und Molekül. Ist nun das elektrische Feld die Ursache für den Schaltvorgang zwischen den beiden Ladungszuständen, so kann man für steigenden Abstand zwischen RTM-Spitze und Molekül durch Erhöhen der an den Kontakt anliegenden Spannung das elektrische Feld am Ort des Moleküls, und damit auch die Schaltrate, konstant halten. Wird der Schaltvorgang durch die Elektronen des Tunnelstroms ausgelöst, so gibt es einen maximalen Abstand für den man noch eine Schaltrate von 1/s erreichen kann.

Um die nötige Spannung für eine Schaltrate von 1/s für unterschiedliche Abstände  $z_0 + \Delta z$  zu bestimmen, wurde eine Sequenz von Reset-, Schalt- und Auslesepuls verwendet (siehe Abbildung 6.19). Eine Schaltrate  $\lambda = 1/s$  entspricht einer Halbwertszeit von  $\tau = \ln(2)$  s. Der Resetpuls  $U_R$  präpariert das Molekül immer in den neutralen Zustand mit hohem Leitwert. Anschließend wird die Spalte um  $\Delta z$  zurückgezogen und für die Zeit  $\tau$  eine Spannung  $U_{schalt}$  an den Tunnelkon-

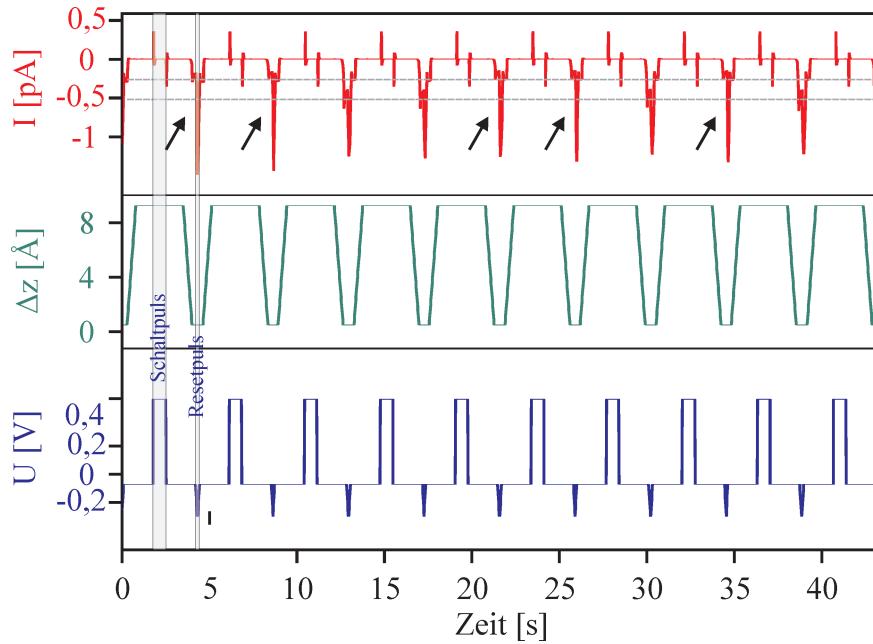


Abbildung 6.10: **Serie von zehn Pulssequenzen, um einen tunnelstrominduzierten Schaltvorgang von einem feldinduzierten abzugrenzen.** Oben:  $I(t)$ -Kurve; die schwarzen Pfeile zeigen erfolgreiche Schaltvorgänge vom Zustand „hoher Leitwert“ in den Zustand „niedriger Leitwert“ an. Mitte: vertikale Position  $\Delta z(t)$  der RTM Spitze über dem Molekül. Unten:  $U(t)$ -Kurve.

takt angelegt (Schaltpuls). Um zu prüfen, ob ein Schaltvorgang erfolgt ist, wird die Spitze erneut an das Moleköl angenähert und mit einer Spannung in der bistabilen Region ( $U_A$ ) der Leitwert, und damit der Ladungszustand des Moleküls bestimmt (Auslesepuls). Um die Spannung  $U_{schalt}$  zu bestimmen wird die beschriebene Sequenz insgesamt 20 mal durchgeführt. Hat sich der Ladungszustand des Moleküls in der Hälfte aller Fälle durch den Schaltpuls geändert, so ergibt sich eine Schaltrate von 1/s. In Abbildung 6.10 ist zur Veranschaulichung eine Serie von 10 aufeinanderfolgenden Pulssequenzen zu sehen. Die schwarzen Pfeile zeigen einen erfolgreichen Schaltvorgang vom Zustand mit hohem Leitwert in den Zustand mit niedrigem Leitwert an. Die Stromspitzen in der  $I(t)$ -Kurve sind durch die schnellen Änderungen der an den Kontakt angelegten Spannung (Reset- und Schaltpuls) bedingt, beeinträchtigen allerdings nicht die eindeutige Identifizierung der erfolgreichen Schaltvorgänge.

Führt man dieses Experiment für eine Reihe von unterschiedlichen Abständen

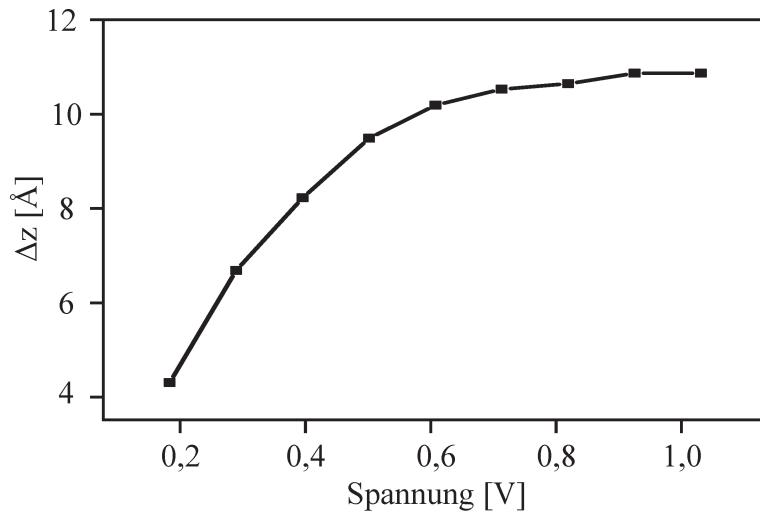


Abbildung 6.11: **Tunnelstrominduzierter Schaltvorgang.** Zeichnet man die relative Spitzenposition über dem Molekül als Funktion der an den Tunnelkontakt angelegten Spannung für eine Schaltrate von  $1/\text{s}$  auf, so flacht diese Kurve ab. Größere Abstände zwischen Spitze und Molekül lassen sich nicht mehr durch eine höhere Spannung kompensieren um die Rate konstant zu halten.

$$z_o = z(I_0, U_0) - 0,31 \text{ \AA}, \text{ mit } U_0 = 75 \text{ mV}, I_0 = 1 \text{ pA}$$

zwischen Spitze und Molekül aus, so erhält man als Ergebnis die in Abbildung 6.11 dargestellte Abhängigkeit der Schaltspannung vom Abstand zwischen Spitze und Molekül, für eine konstante Schaltrate von etwa  $1/\text{s}$ . Wird die RTM Spitze weiter als  $10,4 \text{ \AA}$  vom Startpunkt  $z_0$  aus zurückgezogen, so kann man durch ein weiteres Erhöhen der an den Kontakt angelegten Spannung die Schaltrate *nicht* mehr konstant halten, die Kurve flacht ab. Es handelt sich also nicht um einen durch das elektrische Feld verursachten Schaltvorgang. Wie auch für einzelne Adatome auf Doppelstellen von Natriumchlorid, so sind auch hier die Elektronen des Tunnelstroms verantwortlich für den Schaltvorgang zwischen den beiden stabilen Ladungszuständen.

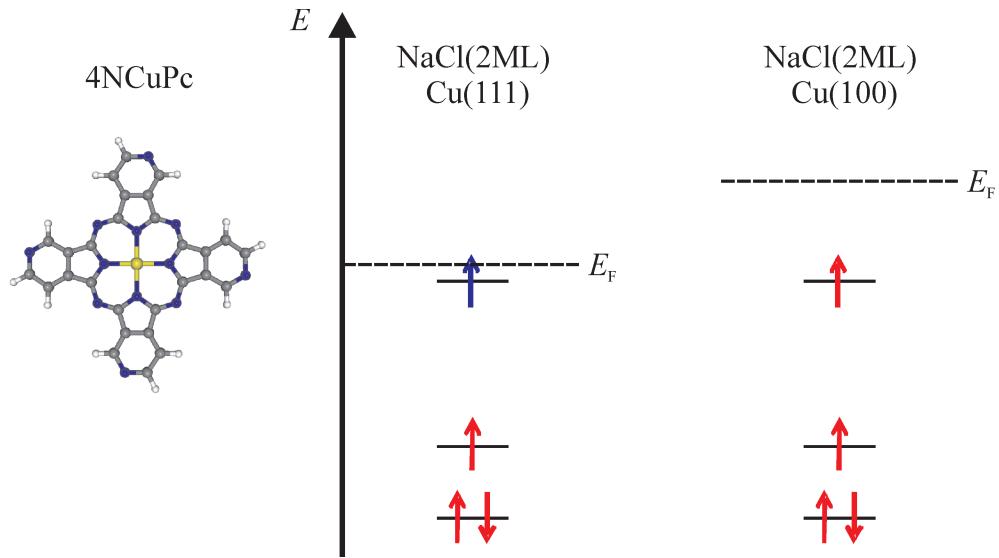


Abbildung 6.12: **Kontrolle über den Ladungszustand eines Moleküls durch Substratselektion.** Schema zur qualitativen Ausrichtung molekularer Niveaus von  $C_4\text{-}4\text{NCuPC}$  in Bezug auf die Fermi-Niveaus der verwendeten Substrate. Für  $\text{NaCl}(2\text{ML})/\text{Cu}(100)$  liegt das Fermi-Niveau höher als für  $\text{NaCl}(2\text{ML})/\text{Cu}(111)$ . Dies hat ein permanentes Laden dieses Moleküls auf dieser Oberfläche zur Folge. Aufgrund der hohen Ladeenergie des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals entstehen zwei einfach besetzte Molekülorbitale.

## 6.4 Voraussetzungen für Ladungsbistabilität

In einem einfachen Ein-Teilchen-Bild sind zwei Anforderungen zu erfüllen, damit es zur Ladungsbistabilität von Molekülen auf Isolatorfilmen kommen kann: Zum einen muss sich ein Molekülorbital ausreichend nahe am Fermi-Niveau des Substratsystems befinden, und zum anderen müssen noch Relaxationen (im Molekül und/oder Substrat) vorhanden sein, die es ermöglichen die unterschiedlichen Ladungszustände zu stabilisieren und das Molekülorbital, im Ein-Teilchen-Bild, über (oder unter) das Fermi-Niveau zu schieben. Ist  $4\text{NCuPc}$  auf  $\text{NaCl}(2\text{ML})/\text{Cu}(111)$  adsorbiert, so ist das niedrigste unbesetzte Molekülorbital ausreichend nahe am Fermi-Niveau. Nachdem Elektronen (Löcher) in das Molekül injiziert wurden, stabilisieren die Relaxationen im NaCl-Film und/oder im Molekül den anionischen (neutralen) Ladungszustand.

Das Fermi-Niveau für  $\text{Cu}(100)$  ist um 0,35 eV höher, als für  $\text{Cu}(111)$ . Die-

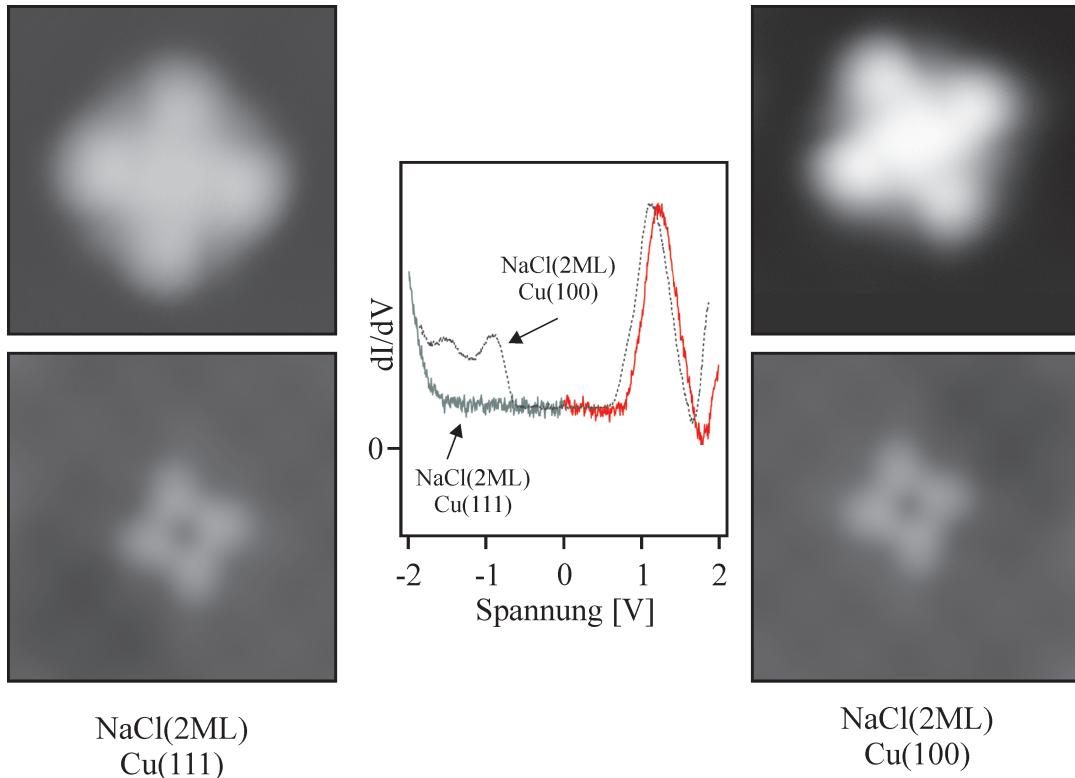


Abbildung 6.13: Vergleich von  $dI/dV$ -Spektren von  $C_4\text{-}4\text{NCuPc}$  jeweils auf einer Doppelage  $\text{NaCl}$  auf  $\text{Cu}(111)$  und auf  $\text{Cu}(100)$ . Qualitativ ähnlicher Verlauf der Spektren für positive Spannungen, qualitativ verschiedener Verlauf der Spektren für negative Spannungen. Auf der positiven Spannungsseite wird für beide Substrate des Anion untersucht. In gap Bild und Orbitalbild entsprechend der NIR auf beiden Substraten.

ses Verhältnis der Fermi-Niveaus ist auch für die mit einem  $\text{NaCl}$ -Film bedeckten Oberflächen gegeben [16, 47]. Das bedeutet, dass das Molekülorbital, das an der Ladungsbistabilität von  $4\text{NCuPc}$  auf  $\text{NaCl}(2\text{ML})/\text{Cu}(111)$  beteiligt ist im Fall von  $4\text{NCuPc}/\text{NaCl}(2\text{ML})/\text{Cu}(100)$  unterhalb des Fermi-Niveaus von  $\text{NaCl}(2\text{ML})/\text{Cu}(100)$  liegen wird.  $C_4\text{-}4\text{NCuPc}$  wird auf dieser Oberfläche permanent negativ geladen (siehe Abbildung 6.12). In Abbildung 6.13 ist ein Vergleich der  $dI/dV$ -Spektren von  $C_4\text{-}4\text{NCuPc}$  auf beiden Substratsystemen gegeben. Auf der positiven Spannungsseite werden auf *beiden* Substraten die Zustände des Anions untersucht. Beide Spektren verlaufen gleich, lediglich eine laterale Verschiebung der Position der NIR, gegeben durch die geringere Aus-

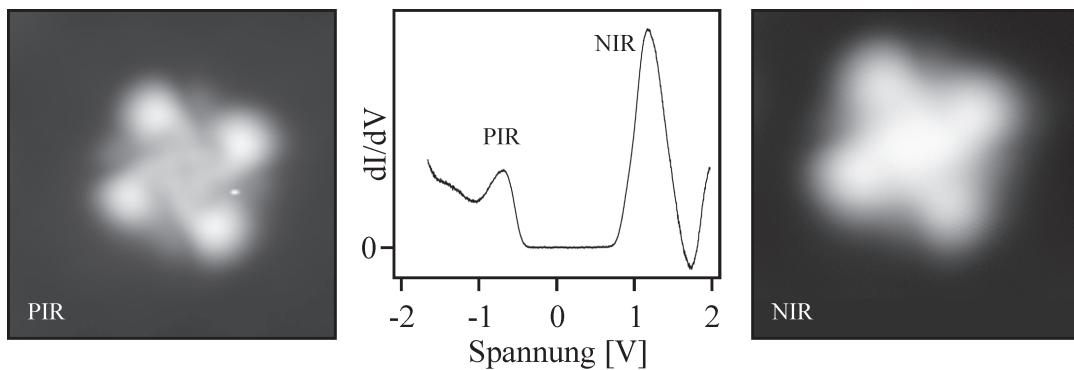


Abbildung 6.14: **NIR und PIR von  $C_4\text{-}4\text{NCuPc}$  auf  $\text{NaCl}(2\text{ML})/\text{Cu}(100)$ .**  
Links: Bild, entsprechen der PIR ( $U = -0,7\text{ V}$ ,  $I = 1\text{ pA}$ ). Mitte:  $dI/dV$ -Spektrum. Rechts: Bild entsprechend der NIR ( $U = 1,1\text{ V}$ ,  $I = 1\text{ pA}$ ). NIR und PIR entsprechen demselben Molekülorbital. NIR und PIR auf diesem Substrat entsprechen Elektronen- bzw. Löchertransport durch ein einfach besetzte Molekülorbital von  $C_4\text{-}4\text{NCuPc}$ .

trittsarbeit auf  $\text{NaCl}/\text{Cu}(100)$ , ist erkennbar. RTM Bilder entsprechend der NIR auf beiden Substraten zeigen, dass es sich um das gleiche Orbital handelt (siehe Abbildung 6.13 links und rechts). Auf der negativen Spannungsseite wird auf  $\text{NaCl}(2\text{ML})/\text{Cu}(100)$  ebenfalls das Anion untersucht. Im Gegensatz dazu wird auf  $\text{NaCl}(2\text{ML})/\text{Cu}(111)$  auf der negativen Spannungsseite das neutrale Molekül untersucht. Deshalb sind die Spektren auf der negativen Spannungsseite für die beiden Moleküle *qualitativ* verschieden. Dies alles zusammen mit der Beobachtung, dass es keine Strom-Spannungs-Hysterese für  $C_4\text{-}4\text{NCuPc}/\text{NaCl}(2\text{ML})/\text{Cu}(100)$  gibt, unterstützt die erfolgte Zuweisung der beiden unterschiedlichen Ladungszustände von  $C_4\text{-}4\text{NCuPc}/\text{NaCl}(2\text{ML})/\text{Cu}(111)$ .

Da  $C_4\text{-}4\text{NCuPc}$  auf  $\text{NaCl}(2\text{ML})/\text{Cu}(100)$  permanent geladen ist, ist es möglich auch das höchste besetzte Molekülorbital des Anions von  $C_4\text{-}4\text{NCuPc}$  abzubilden - was auf  $\text{NaCl}(2\text{ML})/\text{Cu}(111)$  nicht möglich ist. Kupfer besitzt eine ungerade Anzahl von Elektronen. Deshalb besitzt auch  $C_4\text{-}4\text{NCuPc}$  eine ungerade Anzahl von Elektronen, und das höchste besetzte Molekülorbital von  $C_4\text{-}4\text{NCuPc}$  ist ein einfach besetztes Molekülorbital. DFT Rechnungen zeigen, dass dieses einfach besetzte Molekülorbital auf dem Zentralatom in  $4\text{NCuPc}$  lokalisiert ist [44]. Bildet man für  $C_4\text{-}4\text{NCuPc}$  das zu PIR und NIR gehörige Orbital ab (siehe Abbildung 6.14), so erkennt man, dass es sich beide Male um dasselbe Orbital handelt. Es ist

*nicht* auf dem zentralen Metallatom lokalisiert, sondern über das gesamte Molekül ausgedehnt. Sowohl Elektronen als auch Löchertransport ist durch dieses Orbital möglich. Somit muss es sich um ein einfach besetztes Molekülorbital handeln. Dies bedeutet, dass es im Anion von  $C_4\text{-}4\text{NCuPc}$  *zwei einfach besetzte Molekülorbitale* gibt. Der Grund hierfür ist die Coulomb Blockade: Die Ladeenergie für den hoch lokalisierten Zustand auf dem Zentralatom ist so groß, dass es energetisch günstiger ist, dass ein zweites einfach besetztes Molekülorbital entsteht. Aufgrund der ausgedehnten, nicht radialsymmetrischen Ladungsverteilung des zusätzlichen Elektrons ist hiermit auch die Form der leicht deformierten konzentrischen Ringe im Differenzbild in Abbildung 6.5 verständlich.

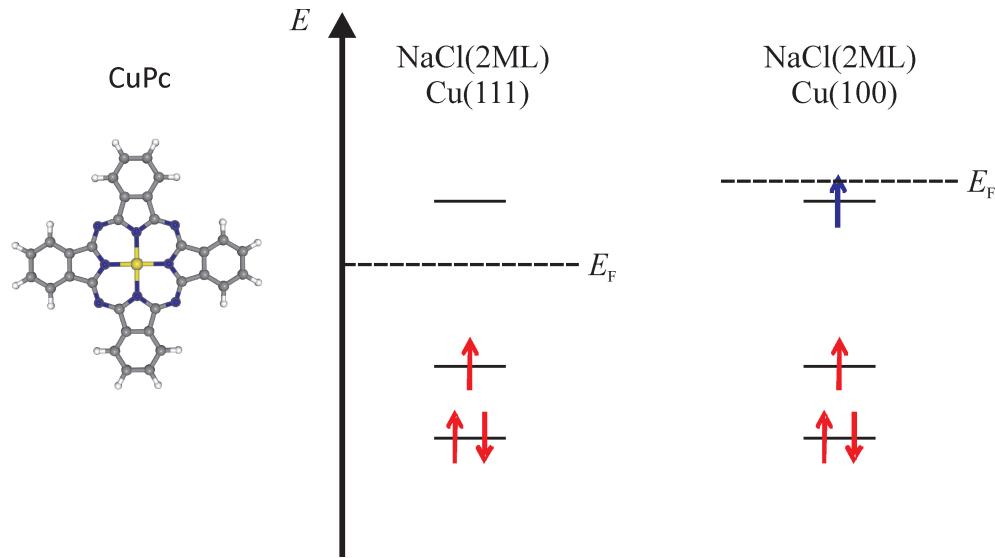


Abbildung 6.15: **Kontrolle der Ladungsbistabilität.** Qualitatives Energieschema der Molekülorbitale von CuPc für die Adsorption auf NaCl(2ML)/Cu(111) (links) und die Adsorption auf NaCl(2ML)/Cu(100) (rechts). Auf NaCl(2ML)/Cu(100) liegt das LUMO ausreichend nahe am Fermi-Niveau, sodass sich für dieses System Ladungsbistabilität ergibt. Wie für  $C_4\text{-}4\text{NCuPc}$  ergeben sich im Anion von CuPc zwei einfach besetzte Molekülorbitale.

## 6.5 Ladungsbistabilität von CuPc auf NaCl(2ML)/Cu(100)

Die passende Auswahl von Substrat und Molekül ermöglicht es nicht nur, gezielt unterschiedliche *stabile* Ladungszustände eines Moleküls zu untersuchen, sie kann auch verwendet werden um gezielt ein System Molekül/Substrat zu erzeugen, das Ladungsbistabilität zeigt (siehe Abbildung 6.15): Durch die hohe Elektronegativität der zusätzlichen Stickstoff-Heteroatome in 4NCuPc, im Vergleich zu CuPc, wird das Ionisationspotential erhöht, und alle Molekülorbitale zu niedrigeren Energien verschoben, so auch HOMO und LUMO. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass HOMO und LUMO von CuPc energetisch höher liegen, als bei 4NCuPc; dies führt dazu, dass für CuPc/NaCl(2ML)/Cu(111) keine Ladungsbistabilität beobachtet wird [49]. Durch den Wechsel des Metallsubstrates zu

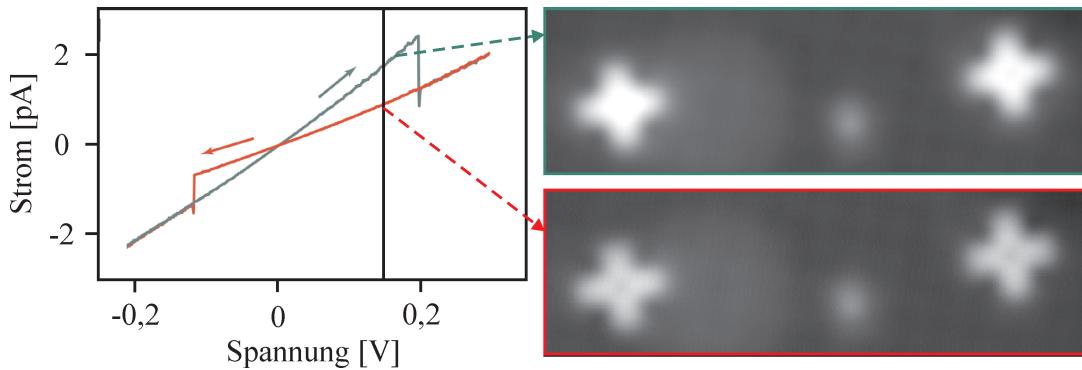


Abbildung 6.16: Einzelne CuPc auf NaCl(2ML)/Cu(100). Links: I(V)-Spektrum aufgezeichnet über dem linken CuPc in der Abbildung rechts (das gleiche Spektrum ergibt sich für das rechte CuPc). Rechts: in gap Bilder zweier CuPc Moleküle. Oben: Beide Moleküle im Zustand mit hohem Leitwert. Unten: Beide Moleküle im Zustand mit niedrigem Leitwert.

Cu(100) mit einem höheren Fermi-Niveau, liegt auf diesem Substrat das LU-MO näher am Fermi-Niveau. Untersucht man CuPc/NaCl(2ML)/Cu(100) (siehe Abbildung 6.16), so findet man erneut eine Strom-Spannungs-Hysterese. Erneut ergeben sich - wie auch für 4NCuPC/NaCl(2ML)/Cu(111) - zwei Zustände mit unterschiedlicher scheinbarer Höhe. Da es jedoch keinen Oberflächenzustand auf Cu(100) gibt, fehlt ein direkter Beweis für die Änderung des Ladungszustandes. Man kann jedoch die Austrittsarbeit, und damit auch das Fermi-Niveau dadurch ändern, dass man unterschiedlich dicke Natriumchloridfilme auf metallischen Substraten wächst. Im Fall einer dritten Lage von Natriumchlorid steigt die Austrittsarbeit (respektive sinkt das Fermi-Niveau) in Bezug auf eine Doppelage NaCl [4]. Damit steigt erneut der Abstand zwischen Fermi-Niveau und unbesetztem Molekülorbital, und man erwartet keine Ladungsbistabilität auf einer Dreifachlage Natriumchlorid (NaCl(3ML)). Auf der dritten Lage NaCl wurde keine Hysterese in den Strom-Spannungs-Kurven und damit auch keine Ladungsbistabilität beobachtet. Ein Vergleich von  $dI/dV$ -Spektren von CuPc auf einer Doppelage NaCl mit CuPc auf einer Dreifachlage NaCl ist in Abbildung 6.17 gegeben: Für negative Spannungen wird sowohl auf der Dreifachlage, als auch auf der Doppelage NaCl das neutrale Molekül untersucht. Die  $dI/dV$ -Spektren von CuPc auf NaCl(2ML) und auf NaCl(3ML) sind auf der negativen Spannungsseite

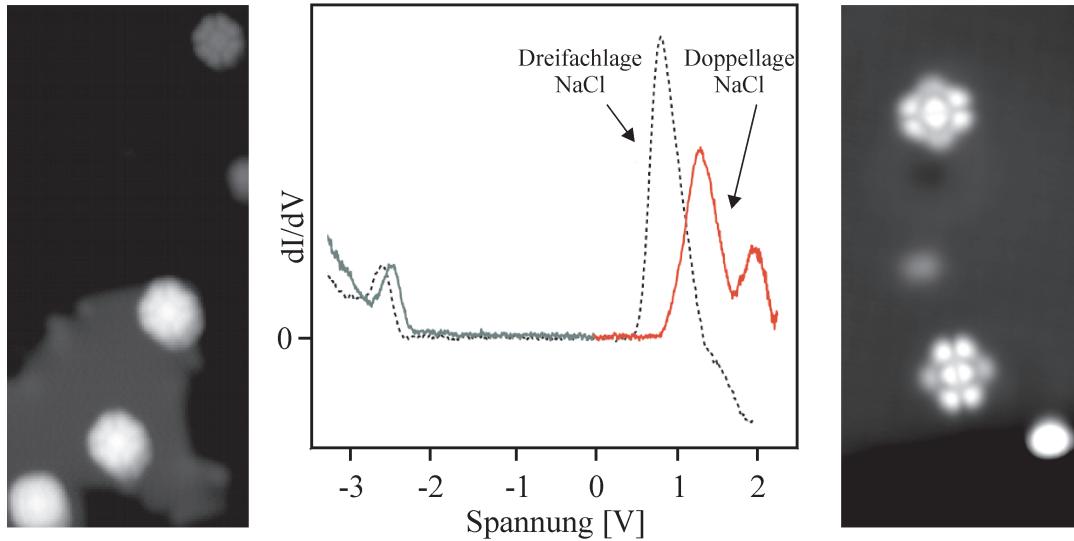


Abbildung 6.17: **Vergleich der  $dI/dV$ -Spektren von CuPc auf einer Doppel- und Dreifachlage NaCl/Cu(100).** Links: Bild, entsprechend der ersten Resonanz der auf der Dreifachlage adsorbierten CuPc; die drei unteren Moleküle befinden sich auf der dritten Lage, wohingegen das obere auf einer Doppel Lage adsorbiert ist. Mitte:  $dI/dV$ -Spektren von CuPc/NaCl(3ML)/Cu(100) (gestrichelte Linie) und CuPc/NaCl(2ML)/Cu(100) (durchgezogene Linie, grün entspricht dem neutralen Zustand von CuPc, rot entspricht dem anionischen Zustand von CuPc). Rechts: Bild, entsprechend der ersten Resonanz von CuPc auf einer Doppel Lage Natriumchlorid.

gleich, sie sind lediglich aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeit verschoben [4]. Auf der positiven Spannungsseite wird auf der Dreifachlage ebenfalls das neutrale CuPc untersucht; auf der Doppel Lage NaCl wird jedoch das negativ geladene CuPc untersucht. Entsprechend ist auch der Verlauf der beiden Spektren auf der positiven Spannungsseite verschieden. Dies unterstützt die Zuweisung zweier unterschiedlicher Ladungszustände für CuPc.

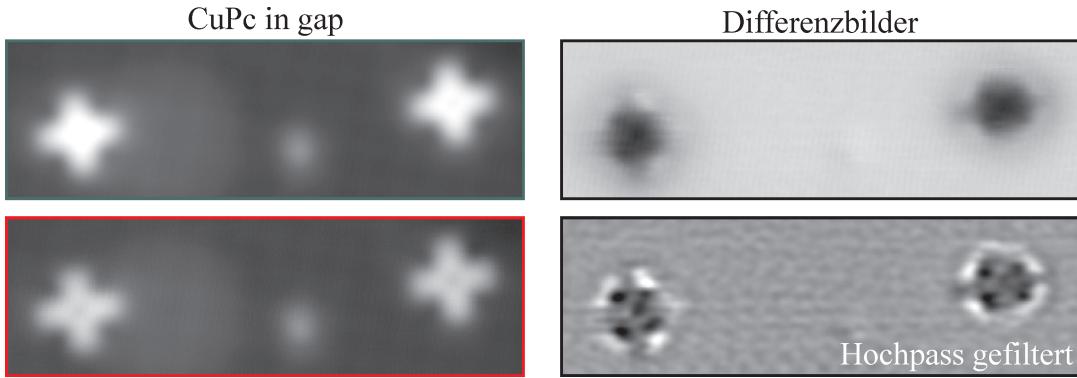


Abbildung 6.18: **CuPc/NaCl(2ML)/Cu(100)** - **Differenzbilder**. Links: in gap Bilder des neutralen Zustands (grüne Umrandung) und anionischen Zustands (rote Umrandung) zweier CuPc ( $I = 5 \text{ pA}$ ,  $U = 0,15 \text{ V}$ ). Rechts: Differenzbilder, gegeben durch das Bild der neutralen Moleküle, subtrahiert vom Bild der anionischen Moleküle; Oben: direktes Differenzbild; der maximale Kontrast im Differenzbild entspricht einer Änderung der scheinbaren Höhe von  $0,29 \text{ Å}$ . Unten: hochpassgefiltertes Differenzbild (Laplace, entspricht der Krümmung des ungefilterten Bildes). In beiden Differenzbildern ist intramolekularer Kontrast zu erkennen.

## 6.6 Modifikation der Tunnelbarriere

Wie im Fall von 4NCuPc, können auch für CuPc die Auswirkungen der Manipulation des Ladungszustandes durch ein Differenzbild dargestellt werden. In Abbildung 6.18 sind auf der linken Seite jeweils zwei Moleküle im neutralen Zustand (oben, grüne Umrandung) und im anionischen Zustand (unten, rote Umrandung) dargestellt. Erneut ist es wichtig, vor der Subtraktion die Bilder mittels einer Markierung (hier anhand des Adsorbats zwischen den beiden Molekülen) aneinander auszurichten. Die Differenz zwischen den beiden driftkorrigierten Bildern ist auf der rechten Seite dargestellt (oben das direkte Differenzbild, unten das hochpassgefilterte (Laplace Filter, entspricht der Krümmung des ungefilterten Bildes) Differenzbild). Da es für NaCl/Cu(100) keinen Grenzflächenzustand nahe am Fermi-Niveau wie für NaCl/Cu(111) gibt, ist kein Muster stehender Wellen im Differenzbild zu sehen. Die Position der Moleküle im Differenzbild ist durch eine Senke gegeben (Subtraktion einer großen scheinbaren Höhe (neutrales Mole-

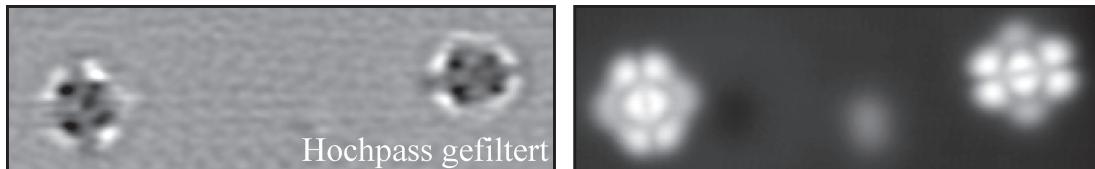


Abbildung 6.19: **Modifikation der Tunnelbarrieren.** Links: Hochpassgefiltertes (Laplace Filter, entspricht der Krümmung des ungefilterten Bildes) Differenzbild. Rechts: Bild des einfach besetzten Molekülorbitals. Orientierung und Symmetrie des Molekülorbitals stimmen mit dem intramolekularen Kontrast im Differenzbild überein.

kül) von einer geringen scheinbaren Höhe (Anion)). Innerhalb des Differenzbilds eines jeden einzelnen Moleküls gibt es eine Vorzugsrichtung, gegeben durch zwei gegenüberliegende Molekülarme. Zudem ist insbesondere im hochpassgefilterten Bild intramolekularer Kontrast zu erkennen: Innerhalb der Ausdehnung eines einzelnen Moleküls sind mittig fünf dunkle Stellen zu erkennen. Entlang zweier entgegengesetzter Molekülarme befinden sich jeweils noch zwei hellere Bereiche. Diese Eigenschaften sind auch im direkten Differenzbild zu erkennen. Damit sind Artefakte durch den angewandten Laplacefilter auszuschließen. Die Abbildungen der beiden Moleküle sind um  $\pi/2$  zueinander gedreht. Dies schließt somit auch ein Spitzenartefakt als Ursache des Kontrasts im Differenzbild aus.

Der Kontrast in diesen RTM Bildern, für Spannungen entfernt von elektronischen Resonanzen, kann durch die lokale Modifikation der Tunnelbarriere verstanden werden (siehe Kapitel 2). Dies ist im Besonderen für die hier betrachteten in gap Bilder der Fall. Im Differenzbild bleiben lediglich die Unterschiede zwischen den beiden in gap Bildern erhalten. Der Unterschied zwischen den beiden in gap Bildern ist je Molekül durch die Anwesenheit eines zusätzlichen Elektrons gegeben. Im Differenzbild (Abbildung 6.18 und 6.19) ist somit direkt die Auswirkung der Anwesenheit eines einzelnen zusätzlichen Elektrons innerhalb eines einzelnen Moleküls auf die Tunnelbarriere durch dieses Molekül zu erkennen.

Für CuPc<sup>-</sup> ergeben sich wie auch für C<sub>4</sub>-4NCuPc<sup>-</sup>, erneut aufgrund der Coulomb Blockade zwei einfach besetzte Molekülorbitale: Das zusätzliche Elektron des Anion von CuPc ist erneut in einem einfach besetzten Molekülorbital. Sowohl Elektronen-, als auch Lochtransport ist durch dieses Orbital möglich, und erlaubt es auf der *positiven* Spannungsseite, die Ausdehnung des einfach *besetzten* Mole-

külorbitals von CuPc<sup>-</sup> zu bestimmen. In Abbildung 6.19 ist sowohl das einfach besetzte Molekülorbital (rechts) des Anions von CuPc als auch das hochpassgefilterte Differenzbild (links) dargestellt. Das einfach besetzte Molekülorbital ist lediglich entlang zweier der vier Molekülarme ausgedehnt. Somit muss sich der Einfluss des zusätzlichen Elektrons auf die Tunnelbarriere entlang dieser Richtungen vom Einfluss des zusätzlichen Elektrons auf die beiden Richtungen senkrecht dazu unterscheiden: Sowohl Orientierung als auch Symmetrie des Molekülorbitals entsprechen dem Kontrast im Differenzbild. Dies unterstützt die Interpretation des Differenzbildes, als die Auswirkung eines Elektrons innerhalb eines Moleküls auf die Tunnelbarriere durch dieses Molekül.



# Kapitel 7

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Eigenschaften von zwei unterschiedlichen molekularen Spezies, CuPc und 4NCuPc, adsorbiert auf dünnen isolierenden Filmen, untersucht.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigte sich mit der Wechselwirkung zwischen organischen Molekülen und einem polaren Isolator. Es wurde die Frage aufgeworfen, wie weit sich unterschiedliche Moleküle unterscheiden müssen, damit die Wechselwirkung zwischen dem adsorbierten Molekül und der Oberfläche sich so ändert, dass auch das Diffusionsverhalten *qualitativ* beeinflusst wird. Um dies zu untersuchen wurden zunächst vier unterschiedlich symmetrische Isomere eines Moleküls (4NCuPc) anhand der Symmetrie ihrer Orbitale identifiziert. Die Punktsymmetriegruppen der adsorbierten Isomere ergaben sich zu  $C_1$ ,  $C_s$ ,  $C_2$  und  $C_4$ . Anschließend wurde das Diffusionsverhalten dieser Moleküle auf einer schwach wechselwirkenden Oberfläche untersucht. Zu diesem Zweck wurde die Möglichkeit ausgenutzt, dass man in Molekülen auf Isolatorfilmen Schwingungsmoden durch inelastisch tunnelnde Elektronen anregen kann, die zu einer laterale Zufallsbewegung der Moleküle führen. Mittels dieser Technik kann die Diffusion von schwach gebundenen Molekülen auf einer Oberfläche - Schritt für Schritt - in einer kontrollierten Art untersucht werden. Angewandt auf die unterschiedlich symmetrischen Isomere von 4NCuPc ergaben sich *qualitativ* verschiedene Diffusionsverhalten. Das aus der Zufallsbewegung resultierende Diffusionsmuster, zusammen mit den auftretenden azimuthalen Orientierungen des Moleküls, reflektieren *direkt* die Symmetrie des Gesamtsystems Molekül/Substrat. Ausgehend vom Molekül mit

der geringsten Symmetrie,  $C_1\text{-}4\text{NCuPc}$ , lassen sich durch den Platztausch *eines* Stickstoff-Heteroatoms mit einer benachbarten Kohlenstoff-Wasserstoff-Gruppe die anderen drei Isomere mit unterschiedlicher, jedoch höherer Symmetrie erzeugen. Im Fall von  $C_1\text{-}4\text{NCuPc}$  ergibt sich aufgrund einer zufälligen (fast) Entartung von Adsorptionsgeometrien ein kompliziertes Diffusionsverhalten mit vielen unterschiedlichen Adsorptionsplätzen pro Einheitszelle, sowie einer Vielzahl von beobachteten azimuthalen Orientierungen. Erhöht man die Symmetrie des Moleküls durch den Platztausch eines einzelnen Stickstoff-Heteroatoms mit einer benachbarten Kohlenstoff-Wasserstoff-Gruppe, so erhält man  $C_s\text{-}4\text{NCuPc}$ , und das Diffusionsverhalten ändert sich *qualitativ*. Hier sind Rotations- und Translationsbarriere für die Diffusion vergleichbar. Die Zufallsbewegung findet auf einem quadratischen Gitter mit einem Adsorptionsplatz je Einheitszelle statt. Erhöht man die Symmetrie durch den Platztausch eines anderen Stickstoff-Heteroatoms mit einer benachbarten Kohlenstoff-Wasserstoff-Gruppe in  $C_1\text{-}4\text{NCuPc}$ , so ändert sich erneut das Diffusionsverhalten *qualitativ* und das resultierende  $C_2\text{-}4\text{NCuPc}$  führt eine rein *eindimensionale* Zufallsbewegung aus. Die letzte Möglichkeit die Symmetrie von  $C_1\text{-}4\text{NCuPc}$  durch den beschriebenen Platztausch zu erhöhen ist durch  $C_4\text{-}4\text{NCuPc}$  gegeben. Erneut ergibt sich wieder ein *qualitativ* verschiedenes Diffusionsverhalten. Die Diffusion erfolgt hier auf einem quadratischen Gitter mit zwei Adsorptionsplätzen je Einheitszelle und einer spezifischen Orientierung je eingenommenem Adsorptionsplatz.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Ladungsbistabilität von Molekülen auf Isolatorfilmen untersucht. Durch die geeignete Substratwahl ist es möglich, zum einen Moleküle gezielt, permanent aufzuladen, zum anderen ermöglicht die geeignete Substratwahl auch die gezielte Erzeugung von Ladungsbistabilität eines adsorbierten Moleküls. Die beiden Ladungszustände eines Moleküls sind mit unterschiedlichen Leitwerten des Moleküls im Tunnelkontakt des RTM gegeben. Dies verursacht charakteristische Hysterese-Kurven in  $I(V)$ -Spektren dieser Moleküle. Ein direkter Beweis durch die Streuung des Grenzflächenzutands von  $\text{NaCl}/\text{Cu}(111)$  an geladenen Molekülen, sowie der Vergleich von  $dI/dV$ -Spektren auf Substraten mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten belegen die Zuweisung von zwei unterschiedlichen Ladungszuständen. Durch die Anwesenheit eines zusätzlichen Elektrons innerhalb eines Moleküls wird die Tunnelbarriere für Elektronentransport durch dieses Molekül beeinflusst. Durch eine geeignete Subtraktion

von RTM-Bildern kann diese Modifikation der Tunnelbarriere abgebildet werden. Diese Differenzbilder zeigen intramolekularen Kontrast. Um die detaillierte Struktur der Differenzbilder zu verstehen, sind jedoch noch weiterführende Experimente (beispielsweise mit Hilfe eines kombinierten Raster-Tunnel-Raster-Kraft-Mikroskops), oder tiefer gehende theoretische Untersuchungen nötig.



# Kapitel 8

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre. Im Besonderen sind dies ...

- **Prof. Dr. Jascha Repp** für die Möglichkeit, diese Arbeit anfertigen zu können, die hervorragende Betreuung, und seine Bereitsschaft, sich immer Zeit für Probleme und Fragen zu nehmen und eine erstklassige Gruppenatmosphäre geschaffen zu haben.
- **Prof. Dr. Christoph Strunk** für die Begutachtung dieser Arbeit.
- **Dr. Ingmar Swart**, nicht nur für die Betreuung und Diskussionen an der Arbeit, und eine einmalige Zeit im Labor, sondern auch für die vielen Gerpäche auch über die Physik hinaus.
- **Niko Pavliček und Christof Uhlmann** für die vielen ertragsreichen Diskussionen und eine schöne Zeit im Labor.
- **Andreas Pöllmann** für die gemeinsame Zeit und den Spass während des Aufbaus des RTM, im Büro und auch ausserhalb der Arbeitszeit.
- **Maximilian Schneiderbauer** für das Korrekturlesen dieser Arbeit, und die vielen Gespräche beim Kaffetrinken und auch nach Feierabend.
- **Allen Mitgliedern der AG Repp und des gesamten Lehrstuhls Giessibl** für eine Atmosphäre, die die Arbeit angenehm gemacht hat.

- **Meinen Eltern**, ohne deren endlose Unterstützung ich nicht bis hier gekommen wäre.
- **Meiner Freundin Michaela** für alles – insbesondere die kommende Zeit.
- **Christoph Lauterbach** – ohne Dich wäre ich nicht soweit gekommen. Danke. Danke, dass ich Dich kennenlernen durfte. Schade, dass ich Dir diese Arbeit nicht mehr in die Hand drücken kann.

# Literaturverzeichnis

- [1] A.J. Heinrich, J.A. Gupta, C.P. Lutz, and D.M. Eigler. Single-atom spin-flip spectroscopy. *Science*, 306:466–469, 2004.
- [2] X.H. Qiu, G.V. Nazin, and W. Ho. Vibronic states in single molecule electron transport. *Physical Review Letters*, 92:206102–1 – 206102–4, 2004.
- [3] Peter Liljeroth, Jascha Repp, and Gerhard Meyer. Current-induced hydrogen tautomerization and conductance switching of naphthalocyanine molecules. *Science*, 317(5842):1203–1206, 2007.
- [4] Jascha Repp, Gerhard Meyer, Sami Paavilainen, Fredrik E. Olsson, and Mats Persson. Scanning tunneling spectroscopy of cl vacancies in nacl films: Strong electron-phonon coupling in double-barrier tunneling junctions. *Physical Review Letters*, 95(22):225503, 2005.
- [5] Jascha Repp and Gerhard Meyer. Gezielte umladung einzelner goldatome. *Physik in unserer Zeit*, 35(5):207, 2004.
- [6] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Physical Review Letters*, 49(1):57–61, 7 1982.
- [7] G. Binnig, K. H. Frank, H. Fuchs, N. Garcia, B. Reihl, H. Rohrer, F. Salvan, and A. R. Williams. Tunneling spectroscopy and inverse photoemission: image and field states. *Physical Review Letters*, 55(9):991–994, 8 1985.
- [8] D. M. Eigler and E. K. Schweizer. Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope. *Nature*, 344(6266):524–526, 1990.

- [9] J. Bardeen. Tunnelling from a many-particle point of view. *Physical Review Letters*, 6(2):57–59, 1 1961.
- [10] R Wiesendanger. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*. Cambridge University Press, 2001.
- [11] Jascha Repp. *Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie an Adsorbaten auf Metall- und Isolator-Oberflächen*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2002.
- [12] J. Tersoff and D. R. Hamann. Theory of the scanning tunneling microscope. *Physical Review B*, 31(2):805–813, 1 1985.
- [13] Stefan Foelsch, Jianshu Yang, Christophe Nacci, and Kiyoshi Kanisawa. Atom-by-atom quantum state control in adatom chains on a semiconductor. *Physical Review Letters*, 103(9), AUG 28 2009.
- [14] R. Custance, O. and Perez and S. Morita. Atomic force microscopy as a tool for atom manipulation. *nature nanotechnologies*, 4(12):803–810, DEC 2009.
- [15] D. M. Newns. Self-consistent model of hydrogen chemisorption. *Physical Review*, 178(3):1123–1135, 2 1969.
- [16] Jascha Repp, Gerhard Meyer, Sladjana M. Stojković, André Gourdon, and Christian Joachim. Molecules on insulating films: scanning tunneling microscopy imaging of individual molecular orbitals. *Physical Review Letters*, 94(2):026803, 2005.
- [17] K. Uchida. *Single-electron devices for logic applications*, chapter 16. Wiley, New York, 2 edition, 2003.
- [18] Jascha Repp, Gerhard Meyer, Fredrik E. Olsson, and Mats Persson. Controlling the charge state of individual gold adatoms. *Science*, 305(5683):493–495, 2004.
- [19] R.C. Jaklevic and J. Lambe. Molecular vibration spectra by electron tunnelling. *Physical Review Letters*, 17:1139–1140, 1966.
- [20] B.C Stipe, M.A. Rezaei, and W Ho. Single-molecule vibrational spectroscopy and microscopy. *Science*, 280:1732–1735, 1998.

- [21] B.C. Stipe, M.A. Rezaei, and W. Ho. Coupling of vibrational excitation to the rotational motion of a single adsorbed molecule. *Physical Review Letters*, 81:1263–1266, 1998.
- [22] M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, and E. J. Heller. Quantum corrals. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 83(1–3):98–108, 1995. Quantum Complexity in Mesoscopic Systems.
- [23] Sven Zöphel. *Der Aufbau eines Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskops und Strukturuntersuchungen auf vicinalen Kupferoberflächen*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2000.
- [24] P. O. Gartland, S. Berge, and B. J. Slagsvold. Photoelectric work function of a copper single crystal for the (100), (110), (111), and (112) faces. *Phys. Rev. Lett.*, 28(12):738–739, Mar 1972.
- [25] D.R.Lide(ed.). *Handbook of chemistry and physics, 80th ed.* CRC-press, 1999.
- [26] R Bennewitz, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Ultrathin films of nacl on cu(111): a lead and dynamic force microscopy study. *Surface Science*, 438:289–296, 1999.
- [27] Melvin Lax. *Symmetry Principles in Solid State and Molecular Physics*. Dover Publications, 2001.
- [28] Richard Tilley. *Crystals and Cry Structures*. Wiley, 2006.
- [29] Shoon K. Kim. *Group Theoretical Methods and Applications to Molecules and Crystals*. Cambridge University Press, 1999.
- [30] Alan Vincent. *Molecular Symmetry and Group Theory*. Wiley, 2001.
- [31] M Ternes, C.P. Lutz, C.F. Hirjibehedin, F.J. Giessibl, and A.J. Heinrich. The force needed to move an atom on a surface. *Science*, 319:1066–1069, 2008.
- [32] G. Antczak and G. Ehrlich. *Surface Diffusion*. Cambridge University Press, 2010.

- [33] E Ganz et al. Direct measurement of diffusion by hot tunneling microscopy - activation-energy, anisotropy, and long jumps. *Phys. Rev. Lett.*, 68(10):1567–1570, 1992.
- [34] B.S. Swartzentruber. Direct measurement of surface diffusion using atom-tracking scanning tunneling microscopy. *Physical Review Letters*, 76:459–462, 1996.
- [35] H. Brune, G.S. Bales, J. Jacobsen, C Boragno, and K Kern. Measuring surface diffusion from nucleation island densities. *Physical Review B*, 60:5991–6006, 1999.
- [36] JV Barth. Transport of adsorbates at metal surfaces: From thermal migration to hot precursors. *Surf. Sci. Rep.*, 40(3-5):75–149, 2000.
- [37] M. Briner, B. G. Doering, H.-P. Rust, and A. M. Bradshaw. Microscopic molecular diffusion enhanced by adsorbate interactions. *Science*, 278:257–260, 1997.
- [38] T.R. Linderoth, S. Horch, L. Petersen, S. Helveg, M. Schonning, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, and F. Besenbacher. Energetics and dynamics of pt dimers on pt(110)-(1x2). *Physical Review B*, 61:R2448–R2451, 2000.
- [39] M Schunack et al. Long jumps in the surface diffusion of large molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 88(15), 2002.
- [40] J Weckesser et al. Direct observation of surface diffusion of large organic molecules at metal surfaces: Pvba on pd(110). *J. Chem. Phys.*, 110(11):5351–5354, 1999.
- [41] K. L. Wong, G. Pawin, K.-Y. Kwon, X. Lin, T. Jiao, U. Solanki, R. H. J. Fawcett, L. Bartels, S. Stolbov, and T. S. Rahman. A molecule carrier. *Science*, 315(5817):1391–1393, 3 2007.
- [42] Ki-Young Kwon, Kin L. Wong, Greg Pawin, Ludwig Bartels, Sergey Stolbov, and Talat S. Rahman. Unidirectional adsorbate motion on a high-symmetry surface: “walking” molecules can stay the course. *Physical Review Letters*, 95(16):166101, 10 2005.

- [43] M. Eichberger et al. Dimerization boosts one-dimensional mobility of conformationally adapted porphyrins on a hexagonal surface atomic lattice. *Nano Lett.*, 8(12):4608–4613, 2008.
- [44] I Swart. Unpublished: Dft calculations on 4ncupc.
- [45] P.M. Koenraad and M.E. Flatte. single dopants in semiconductors. *nature materials*, 10:91–100, 2011.
- [46] G. Mikaelian, X. Ogawa, X.W. Tu, and W. Ho. Atomic scale control of single molecule charging. *The Journal of Chemical Physics*, 124:131101, 2006.
- [47] F. E. Olsson, S. Paavilainen, M. Persson, J. Repp, and G. Meyer. Multiple charge states of ag atoms on ultrathin nacl films. *Physical Review Letters*, 98(17):176803, 2007.
- [48] S.W. Wu, N. Ogawa, G.V. Nazin, and W. Ho. Conductance hysteresis and switching in a single-molecule junction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112:5241–5244, 2008.
- [49] Christof Uhlmann. Tieftemperatur-rastertunnelmikroskopie an phthalocyanin-molekülen auf ultradünnen isolatorfilmen. diploma thesis, Universität Regensburg, 2009.