

Herstellung von Graphenstreifen und ihre Untersuchung mit Rasterkraftmikroskopie

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
von der Fakultät für Physik des
Karlsruher Institut für Technologie
Karlsruhe

genehmigte
DISSERTATION

von

Dipl.-Ing.(Uni)
Sebastian Schneider
aus Haßfurt

Tag der mündlichen Prüfung: 29.04.2016
Referent: Prof. Dr. H. v. Löhneysen
Koreferent: Prof. Dr. T. Schimmel

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Experimentelle Grundlagen	5
2.1	Rasterkraftmikroskopie	5
2.2	Goldsubstrate	16
2.3	10,10'-Dibromo-9,9'-bianthryl (DBBA) - Struktur und Eigenschaften	21
2.4	Wachstumsprozess von Graphenstreifen	24
3	Selbstorganisation von DBBA auf Au(111) bei Raumtemperatur	26
3.1	Geringe bis mittlere Bedeckung	26
3.2	Hohe Bedeckung	27
3.3	Sehr hohe Bedeckung	33
4	Untersuchung des Wachstums von Graphenstreifen auf verschiedenen Substraten	37
4.1	Au(111) auf Glimmer: Wachstumsschritte	37
4.2	Au(111) auf Saphir	49
4.3	Hochauflösende Messungen der Graphenstreifen mit der bimodalen Mess- methode	54
5	Anordnung von Graphenstreifen auf Au(111)	58
6	Mechanische Manipulation von Graphenstreifen auf Au(111)	63
7	Zusammenfassung und Ausblick	68
	Literaturverzeichnis	72
	Danksagung	79

Kapitel 1

Einleitung

Aktuelle Computerchips können in Massenfertigung mit Dimensionen von 14 nm gefertigt werden [1], was zu einer erhöhten Leistungsfähigkeit von Computern geführt hat. Hiermit verbunden sind allerdings Probleme, wie beispielsweise eine effiziente Wärmeabführung bei immer kleiner werdenden Leiterbahnen. Mit fortschreitender Miniaturisierung und dem damit einhergehenden technischen Aufwand spielt auch der wirtschaftliche Aspekt eine immer größere Rolle. Eine Alternative zu der etablierten und stark erforschten Halbleitertechnologie könnte hierbei die molekulare Elektronik darstellen. Darunter versteht man Schaltungen, in denen einzelne Moleküle als Verstärker, Schalter oder Transistoren fungieren können [2, 3]. Auch ist es möglich, aus einzelnen Molekülen molekulare Ketten bzw. Drähte herzustellen, deren Eigenschaften durch die verwendeten Moleküle bestimmt und angepasst werden können [3].

Eine besondere Bedeutung hinsichtlich zukunftssträchtiger Elektronik wird der graphenbasierenden Technologie beigemessen. Geim und Novoselov gelang es 2004, durch Exfoliation von Graphit Monolagen von Graphenflakes zu erzeugen und die interessanten elektronischen Eigenschaften dieses Materials zu verdeutlichen [4]. Dies war der Startschuss für zahlreiche Arbeiten auf diesem Gebiet. Neben der Exfoliation, welche eine "Top-Down"-Technik darstellt, kann Graphen auch durch "Bottom-Up"-Prozesse gewonnen werden. Hierunter versteht man das Entstehen komplexer Gebilde aus kleineren, weniger komplexen Einheiten ohne direkte äußere Einflussnahme. Die Wissenschaft versucht, die hinter den Prozessen der Selbstorganisation in der Natur steckenden Prinzipien zu verstehen und sie für die Nanotechnologie nutzbar zu machen [5].

2010 gelang es Cai *et al.*, Graphenstreifen auf Gold mit Hilfe von Präkursor-Molekülen wachsen zu lassen. Dieser Wachstumsprozess wurde als dreistufig deklariert und ist thermisch gesteuert. Die aus diesem Prozess entstehenden Graphenstreifen, auch graphene nanoribbons (GNRs) genannt, zeichnen sich durch atomare Wachstumspräzision und einer festen Streifenbreite aus, basierend auf dem verwendeten Molekül [6]. Verschiedene Arbeitsgruppen reproduzierten diesen Prozess und daraufhin wurden diverse, sowohl theoretische, als auch experimentelle Studien zu den GNRs publiziert. Einige dieser Studien werden im Verlauf der vorliegenden Arbeit zur Diskussion herangezogen.

Das Forschungsgebiet rund um GNRs lässt sich grob wie folgt unterteilen:

Wachstum auf verschiedenen Oberflächen mit verschiedenen Präkursor - Molekülen, Charakterisierung, Transportmessungen, "Top-Down"- Manipulation, gezielte Dotierung mit Fremdatomen sowie die Realisierung von Bauteilen.

Die bisherige Einschränkung, dass das gezielte GNR-Wachstum nur auf metallischen Oberflächen möglich ist, konnte in einer kürzlich veröffentlichten Studie über GNR-Wachstum mittels chemischer Gasphasenabscheidung auf Germanium überwunden werden [7].

Das aktuell präziseste Verfahren zur Charakterisierung von GNRs mittels Rasterkraftmikroskopie ist das Funktionalisieren von Messspitzen. Bei diesem aufwändigen Verfahren werden Spitzen mittels CO-Molekülen gezielt funktionalisiert. Mit dieser Technik ist intramolekulare Auflösung und somit die Untersuchung der Bindungsverhältnisse möglich. Dies hat eine kürzlich veröffentlichte Studie gezeigt [8].

Eine gängige aber nur bedingt stabile Methode zur elektrischen Kontaktierung ist das direkte Kontaktieren und Anheben eines GNRs mittels einer Rastertunnelmikroskop-Spitze [9]. Dadurch entsteht ein Kontakt zwischen Metalloberfläche, dem GNR und der leitfähigen Spitze, was letztendlich elektrischen Transport durch den GNR ermöglicht.

Das Gebiet der "Top-Down"-Manipulation, also dem gezielten Verändern der Lage einzelner GNRs auf dem Substrat durch äußere Einflüsse, ist aktuell noch wenig erforscht. Durch gezieltes Verändern der GNRs nach dem Wachstum ist es möglich, das "Bottom-Up"-Resultat durch "Top-Down"-Eingriffe zu korrigieren. Dies könnte bezüglich der Realisierung von molekularen Schaltern bzw. der gezielten Kontaktierung einzelner GNRs eine wichtige Rolle spielen. Über Manipulation von GNRs mittels Rastertunnelmikroskopie wurde unlängst berichtet [10]. Die Manipulation mittels Rasterkraftmikroskopie hingegen erfolgte später und wurde Ende Februar 2016 zum ersten Mal realisiert [11].

Die Dotierung mit diversen Fremdatomen, insbesondere die Verbindung einzelner GNRs zu komplexen, elektronischen Bauteilen ist als Ausblick hinsichtlich aktueller GNR - Forschung zu sehen. In einer kürzlich veröffentlichten Studie [12] konnten GNRs erstmals erfolgreich mit Fremdatomen dotiert werden. Die Anfänge der Realisierung komplexer Bauteile stellt sicherlich ein GNR-basierter Feldeffekttransistor dar [13].

Generell wird in der vorliegenden Arbeit das Wachstum und das Verhalten von GNR, sowie die dem Wachstum zugrunde liegenden Moleküle auf Goldoberflächen untersucht. Hierzu dient die frequenzmodulierte Rasterkraftmikroskopie. Die zum Verständnis benötigten experimentellen und theoretischen Grundlagen werden zu Beginn in Kapitel 2 besprochen.

Trotz der weitreichenden Erkenntnisse über das GNR Wachstum bleiben dennoch Fragen bezüglich des in [6] dargestellten Prozesses auf Au(111) offen. Für ein tieferes Verständnis des Prozesses ist es hilfreich, zuvor das Verhalten der Moleküle an sich zu verstehen. Daher wird in Kapitel 3 das bedeckungsabhängige Selbstanordnungsverhalten der DBBA-Moleküle auf kommerziellen Au(111) auf Glimmer-Substraten untersucht.

Anschließend wird in Kapitel 4 das temperaturgesteuerte, schrittweise Wachstum der Graphenstreifen nach jedem Prozessschritt studiert, bis schließlich, hinsichtlich der Prozessoptimierung, alle Wachstumsschritte zur Realisierung der GNRs kombiniert werden. Der Wachstumsprozess wird sodann von den kommerziellen Au(111) auf Glimmer-Substraten auf eigens hergestellte Goldschichten auf Saphir, welche für Elektromigrationsprozesse verwendet werden, übertragen. Durch gezielte Elektromigration können Kontaktstellen mit wenigen Nanometern Ausdehnung innerhalb der Goldschichten hergestellt werden. Das GNR-Wachstum wird sowohl auf Gold auf Saphir-Schichten vor und nach der EM untersucht, um zu überprüfen, ob auf diesem Weg eine stabile, elektrische Kontaktierung der GNRs realisiert werden kann.

In Kapitel 4 wird auch untersucht, ob intramolekulare Auflösung mit herkömmlichen, nicht funktionalisierten Messspitzen möglich ist. Messungen der GNRs bei tiefen Temperaturen und mit Hilfe der bimodalen Messmethode können Aufschlüsse über die maximal mögliche Auflösung und im besten Fall über die intramolekulare Struktur liefern.

Die diversen Wachstumsexperimente haben deutliche Vorzugsrichtungen der GNRs auf dem Au(111)-Substrat gezeigt. Deshalb wird in Kapitel 5 untersucht, wie stark das Substrat, insbesondere die charakteristische Fischgräten-Oberflächenrekonstruktion, Einfluss auf das Wachstum der GNRs nimmt. Hierfür werden Experimente mit unterschiedlichen Molekülmengen durchgeführt und das resultierende GNR Wachstum in Bezug auf Länge, Form und Winkelverteilung verglichen.

In Kapitel 5 wird auch der Frage nachgegangen, ob eine maximale GNR-Dichte auf der Oberfläche existiert. Hierfür wird die prozentuale Bedeckung der GNRs auf der Oberfläche in Bezug zur Fläche des darunterliegenden Substrats, abhängig von der verwendeten Molekülmenge, untersucht.

Zum Abschluss der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich Kapitel 6 mit der gezielten Manipulation von GNRs auf der Au(111)-Oberfläche mit Hilfe der Messspitze des Rasterkraftmikroskops. Diesbezüglich interessant ist die Frage, ob einzelne Strukturen auf dem Substrat unterschiedlich stark gebunden sind.

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zum Verständnis des Wachstumsprozesses von GNRs bzw. deren Ausgangsmoleküle auf verschiedenen Goldsubstraten liefern. Besonderes Augenmerk wird hierbei auf den Einfluss des Substrats gelegt. Die Hochauflösung, also das Erreichen von intramolekularer Auflösung mittels Standard-Messaufbaus ohne Spitzenfunktionalisierung wird ebenfalls angestrebt. Den Versuch der mechanischen Manipulierbarkeit der GNRs mittels Rasterkraftmikroskopie stellt das letzte Kapitel der Arbeit dar. Abschließend werden in Kapitel 7 die Ergebnisse zusammengefasst und ein kurzer Ausblick gegeben.

Kapitel 2

Experimentelle Grundlagen

Zu Beginn soll in diesem Kapitel auf die kontaktlose Rasterkraftmikroskopie und auf den verwendeten Messaufbau bzw. die Messtechniken eingegangen werden. Anschließend werden die für das Wachstum der Graphenstreifen benötigten Substrate sowie deren Präparation im UHV beschrieben. Ein zentrales Element dieser Arbeit ist das für das Wachstum verwendete Molekül. Dessen Eigenschaften werden beschrieben bevor es anschließend zu der theoretischen Behandlung des dreistufigen Wachstumsprozesses kommt.

2.1 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie¹ zählt zu der Familie der Rastersondenmikroskopie und wurde seit ihrer Entwicklung von Binnig et al. [14] im Laufe der Zeit ständig weiterentwickelt und verbessert. Im Vergleich zu der schon länger etablierten Rastertunnelmikroskopie [15, 16] liegt der wesentliche Vorteil darin, auch elektrisch nicht leitende Oberflächen untersuchen zu können. In diesem Abschnitt soll die zum Verständnis nötige Theorie der verwendeten Rasterkraftmikroskopie besprochen werden. In dieser Arbeit wird die kontaktlose, frequenzmodulierte Rasterkraftmikroskopie (FM-SFM) verwendet und daher soll auch nur dieser Messmodus im Detail besprochen werden. Für ausführlichere, theoretische Erläuterungen zu anderen Messmodi, wie beispielsweise der amplitudenmodulierten Rasterkraftmikroskopie, soll an dieser Stelle auf entsprechende Fachliteratur, wie z.B. [17, 18, 19] verwiesen werden.

2.1.1 Grundlagen

Generell werden bei SFM-Messungen auftretende Kräfte zwischen einem zu untersuchenden Substrat und einer sehr scharfen Messspitze dazu benutzt, um Informationen über die Topographie des Substrats zu gewinnen. Mit Hilfe eines piezoelektrischen Elements wird die Spitze über die Oberfläche gerastert. Die Besonderheit der kontaktlosen SFM-Technik liegt darin, die Messspitze im Abstand von wenigen Nanometern über der Oberfläche oszillieren zu lassen, diese aber nicht zu berühren. Dadurch kann eine zerstörungsfreie

¹engl.: Scanning Force Microscopy (SFM)

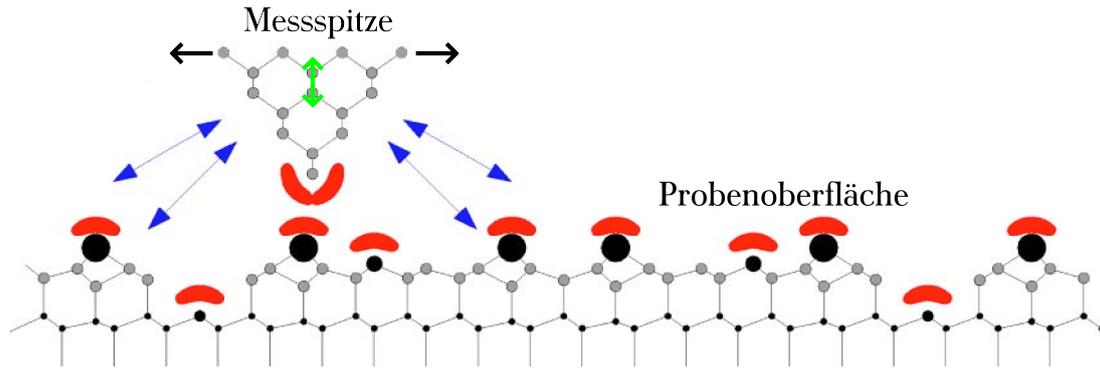


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer SFM-Messung. Die roten Markierungen symbolisieren die kurzreichweitigen- die blauen Pfeile die langreichweitigen Kräfte. Die schwarzen Pfeile verdeutlichen die Bewegung der Spitze über die Oberfläche und der grüne Doppelpfeil stellt die Spitzenoszillation dar. Quelle: adaptiert aus [20].

Charakterisierung realisiert werden. Generell sind zwei Nichtkontakt-Messverfahren hervorzuheben. Bei der Amplitudenmodulation (AM-SFM) wird die Änderung der Amplitude durch die auftretenden Kräfte zwischen Probe und Spitze als Messsignal benutzt. Die Frequenz der Messspitze bleibt konstant. Wird hingegen die Amplitude konstant gehalten und die Frequenzverschiebung detektiert, spricht man von frequenzmodulierter Rasterkraftmikroskopie (FM-SFM). Dieses für diese Arbeit verwendete Messverfahren soll im Folgenden näher besprochen werden.

In Abb. 2.1 sind symbolisch die oszillierende Messspitze, die zu untersuchende Probe und die auftretenden Kräfte dargestellt. Wie in der Abbildung zu sehen, sollte das Ende der Spitze im Idealfall einatomig sein. Die blauen Pfeile symbolisieren die langreichweitigen- die roten Markierungen die kurzreichweitigen Kräfte, welche nur unmittelbar zwischen Spitze und Oberfläche wirken. Beide Kraftarten sollen im Folgenden besprochen werden. Van-der-Wals-Kräfte (VdW-K) zählen zu den langreichweitigen Kräften und werden generell durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (D-D-WW) hervorgerufen. Diese lassen sich wie folgt unterteilen [21]:

1. WW zwischen zufällig orientierten Dipolen; 2. WW zwischen permanenten und induzierten Dipolen; 3. WW zwischen instantanen und induzierten Dipolen. Der hierbei entstehende Beitrag wird oft auch disperse Kraft genannt und ist der wichtigste der drei genannten Beiträge. Die Reichweite dieser Kraft ist stark begrenzt und außerdem von der Messspitzengeometrie und dem Abstand abhängig [18]:

$$F_{VdW} = \frac{HR}{6z^2} \quad (2.1)$$

wobei H die Hamaker-Konstante², R der Radius der Messspitze und z der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche ist.

Neben den VdW-K treten auch elektrostatische Kräfte auf, welche ihren Ursprung in den unterschiedlichen Austrittsarbeiten von Spitze und Probe haben oder durch lokalisierte Ladungen hervorgerufen werden. Sieht man das System Messspitze - Probenoberfläche als Kondensator, kann die elektrostatische Kraft wie folgt dargestellt werden [18]:

² $H = \pi^2 C \rho_1 \rho_2$; C beschreibt die Atom-Atom-WW und ρ_1, ρ_2 die Anzahl der Atome pro Volumeneinheit der beiden wechselwirkenden Körper [21]

$$F_{el} = \frac{\partial C}{\partial z} (U_{bias} - U_{cpd})^2. \quad (2.2)$$

Hierbei ist C die abstandsabhängige Kapazität, U_{bias} die Spannung, die zwischen Probe und Spitze anliegt und U_{cpd} die Kontaktpotentialdifferenz, hervorgerufen durch unterschiedliche Austrittsarbeiten von Probe und Spitze. U_{bias} ist die relevante Messgröße bei Kelvin-Sonden-Mikroskopie, mit der die Austrittsarbeit bestimmt werden kann. Für eine möglichst hohe Messgüte der Topographie (im Idealfall atomare Auflösung) muss die elektrostatische Kraft kompensiert werden, d.h. die angelegte Spannung zwischen Probe und Spitze muss exakt der Potentialdifferenz U_{cpd} entsprechen. Gleichung 2.2 kann, für eine Annahme der Kondensatorgeometrie, wie folgt umgeschrieben werden [18]:

$$F_{el} = \pi \varepsilon_0 \frac{R}{z} (U_{bias} - U_{cpd})^2. \quad (2.3)$$

Diese Formel gilt für sehr kleine Abstände zwischen Probe und Spitze und aus ihr wird deutlich, dass auch die elektrostatische Wechselwirkung signifikant von der Geometrie der Messspitze abhängt.

Der Vollständigkeit halber müssen bezüglich der langreichweitigen Kräfte auch magnetische Kräfte erwähnt werden. Diese werden nicht weiter behandelt, da weder die Spitze noch die zu untersuchenden Proben magnetisch sind. Für die Topographiemessung einer Oberfläche sind die kurzreichweitigen Kräfte von signifikanter Bedeutung. Sie können sowohl repulsiv als auch attraktiv sein. Attraktive Kräfte treten auf, wenn der Überlapp der Wellenfunktionen durch kovalente Bindungen zwischen den vordersten Atomen von Probe und Spitze die Gesamtenergie verringert [18]. Wird der Abstand zwischen Spitze und Probe weiter verringert ($< 0,5$ nm), wird die repulsive Kraft durch die Pauli-Abstoßung wirksam. Die Gesamtheit der kurzreichweitigen Kräfte kann durch das Lenard-Jones-Potential phänomenologisch beschrieben werden [22]:

$$U_{LJ} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0}{r} \right)^6 \right]. \quad (2.4)$$

Der Verlauf der aus diesem Potential entstehenden Kräfte ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Abb. 2.2a zeigt vereinfacht beide Regimes. Der Bereich des attraktiven Regimes wird auch Nichtkontakt- oder kontaktloses Regime genannt. Im rot markierten Intervall treten die repulsiven Kräfte auf. Dieser Teil des Potentialverlaufs ist auch als Kontakt-Regime bekannt in dem bei SFM-Messungen die Messspitze tatsächlich in Kontakt mit der Probe gebracht wird. Abb. 2.2b verdeutlicht detaillierter den Verlauf der auftretenden Kräfte sowie deren Größenordnungen.

In Abb. 2.3 ist der prinzipielle Aufbau der frequenzmodulierten Rasterkraftmikroskopie schematisch dargestellt. Der Cantilever ist auf einem Piezoscanner lokalisiert und wird zu sinusförmigen Schwingungen angeregt. Der Piezoscanner selbst sorgt für eine sehr präzise Bewegung des Cantilevers in der x-y-Scanebene. Die Probe wird „über Kopf“ abgerastert, verdeutlicht im vergrößerten Ausschnitt in Abb. 2.3. Dabei ist die Probe fest im Probenhalter fixiert. Die Schwingung des Cantilevers wird mit Hilfe eines Lasers detektiert.

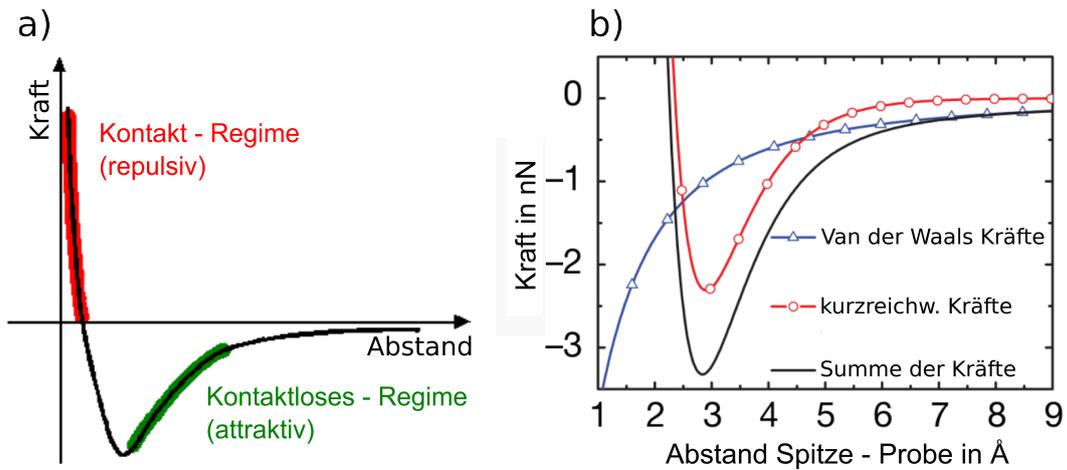


Abbildung 2.2: Kräfte, die durch das Lenard-Jones-Potential beschrieben werden; a) Bei Verringerung des Abstandes zwischen Spitze und Probe geht das attraktive Regime in das repulsive Regime über; b) Darstellung der auftretenden Kräfte in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Spitze und Probe; Quellen: a) adaptiert aus [23]; b) adaptiert aus [24].

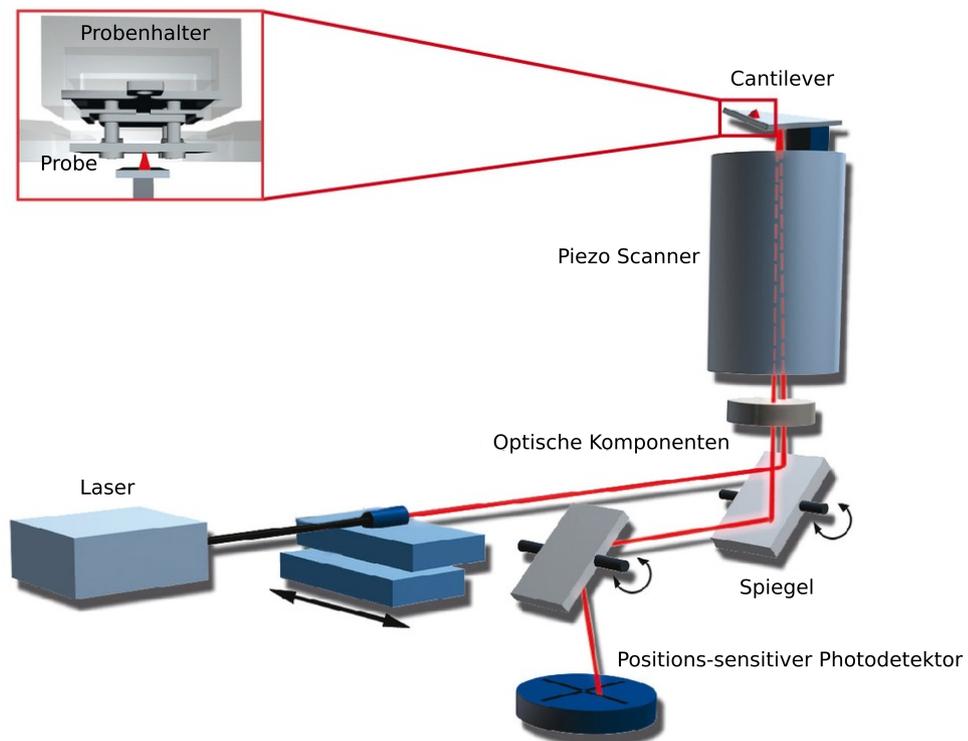


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der wichtigsten Komponenten eines FM-SFM. Quelle: adaptiert aus [25].

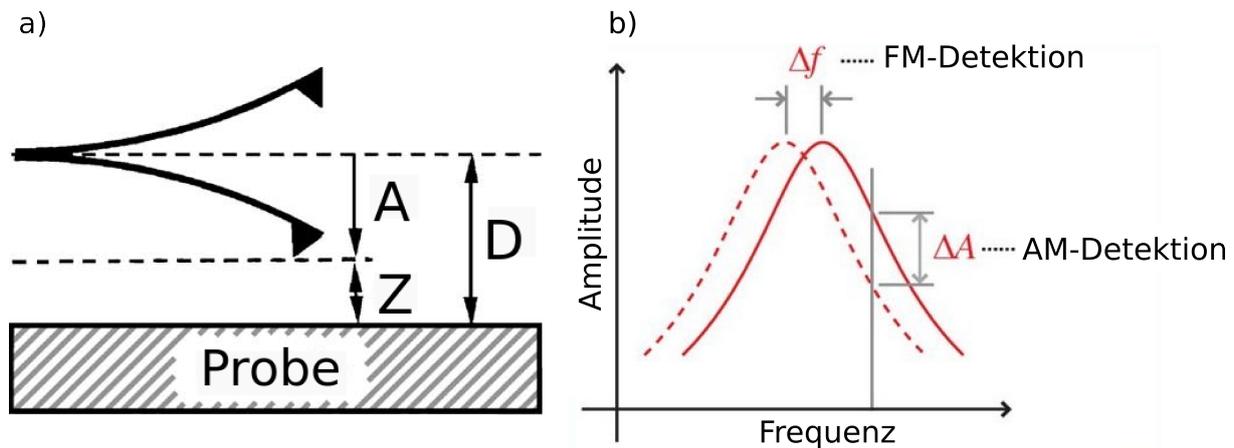


Abbildung 2.4: a) Schematische Darstellung der Oszillation des Cantilever. b) Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche bei FM-SFM. Im Fall der Detektion der Frequenzverschiebung bleibt die Amplitude konstant; Quellen: a) adaptiert aus [26], b) adaptiert aus [27].

Dieser wird über ein Spiegelsystem auf die Rückseite des Cantilever gelenkt und von diesem auf einen positionssensitiven Photodetektor zurück reflektiert.

In Abb. 2.4a ist schematisch die Oszillation der Messspitze dargestellt. Bei der FM-SFM Technik wird ein Cantilever bei seiner Resonanzfrequenz f_1 im Abstand D von der Probe zu Schwingungen angeregt. Die Auslenkung oder Amplitude A der Oszillation wird voreingestellt. Der eingestellte Wert basiert auf Erfahrungswerten und liegt i.A. zwischen 5 nm und 15 nm. Generell führt eine kleinere Amplitude zu einer sensitiveren Detektion der Kraftänderung. Allerdings ist es nicht möglich, die Amplitude beliebig klein zu machen, da es im Grenzfall zum Einschnappen³ der Spitze kommt, d.h. die Spitze wird von der Oberfläche angezogen und es kommt zum Kontakt. In diesem Fall wäre der Abstand Z zwischen maximal ausgelenkter Spitze und Probe null. Die eingestellte Amplitude wird zu jeder Zeit während der Messung konstant gehalten. Durch eine Verkleinerung des Abstandes D wird die Kraft, die auf die Spitze wirkt, immer größer. Daher ändert sich die Frequenz der Schwingung. Aus dieser Frequenzänderung resultiert ein Messsignal für die Topographie. Abb. 2.4b verdeutlicht die Frequenzverschiebung bedingt durch die Krafteinwirkung, bzw. die Veränderung der Amplitude bei konstanter Frequenz bei der Amplitudenmodulation (AM-SFM).

Die Schwingung des Cantilever bzw. der Einfluss der Kräfte kann durch eine Differentialgleichung zweiter Ordnung beschrieben werden [22]:

$$m\ddot{z} + \frac{m\omega_0}{Q}\dot{z} + kz = F_{ts} + F_0\cos(\omega_d t). \quad (2.5)$$

In diesem Fall wird die Vereinfachung gemacht, dass es sich bei der Messspitze um eine Punktmasse handelt. ω_0 ist die Resonanzfrequenz des Cantilever, k die Federkonstante und Q ein Faktor für die Güte der Messanordnung. Dieser Faktor ist sowohl vom Cantilever als auch vom Medium, in dem die Messung stattfindet, abhängig [17, 22]. F_0 und ω_d

³engl.: snap in oder jump to contact

beschreiben die Amplitude bzw. deren Frequenz. F_{ts} beschreibt die auftretenden Kräfte zwischen Probe und Spitze. Für $F_{ts} = 0$ ist die Resonanzfrequenz nur von der Federkonstante und der effektiven Masse abhängig. Für den Fall, dass eine Kraft zwischen Spitze und Probe auftritt, muss für k gelten [22]:

$$k_{eff} = k - \frac{\partial F_{ts}}{\partial z}. \quad (2.6)$$

Für den Fall, dass attraktive Kräfte wirken, wird die Resonanzfrequenz verringert, bei repulsiven Kräften erhöht[22].

Die minimal detektierbare Kraftänderung ergibt sich zu (adaptiert aus [17])

$$\delta F_{min} = \sqrt{\frac{4kk_BTB}{\omega_0 Q \langle A^2 \rangle}}. \quad (2.7)$$

$k_B T$ ist die umgebungsbedingte, thermische Energie, $\langle A^2 \rangle$ die gemittelte Amplitude, B die Bandbreite der Messung und Q der bereits in Gleichung 2.5 eingeführte Gütefaktor der Schwingung. Aus dieser Formel wird deutlich, dass die Auflösungsgrenze der zu untersuchenden Strukturen von der Umgebungstemperatur, dem Cantilever-Gütefaktor und der verwendeten Amplitude abhängt.

Im folgenden Kapitel soll detaillierter auf den Cantilever bzw. dessen Eigenschaften eingegangen werden, da dieser ein zentrales Element in der Rasterkraftmikroskopie darstellt.

2.1.2 Messsonden

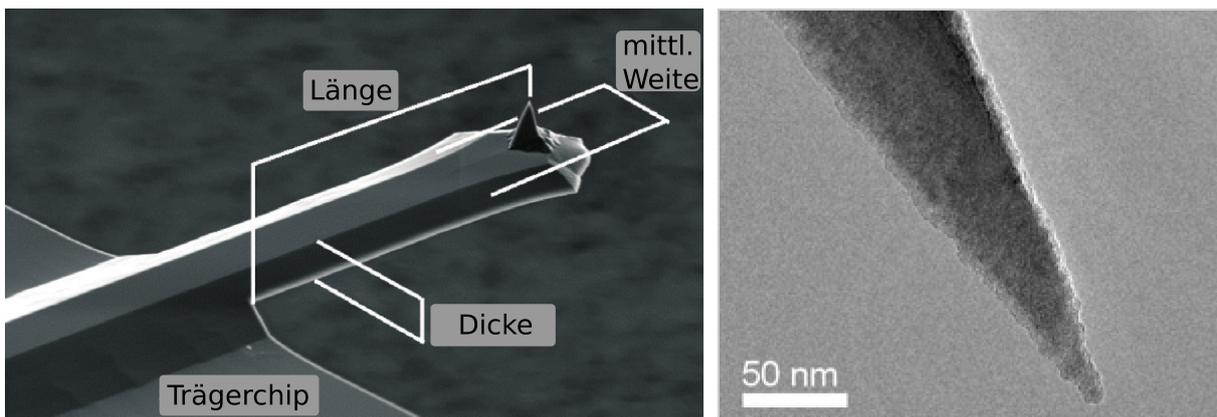


Abbildung 2.5: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen eines Cantilever mit den wichtigsten Parametern und Großaufnahme der Spitze; Quelle: adaptiert aus [28] und [29].

Bei zunehmender Verkleinerung der zu untersuchenden Strukturen müssen immer höhere Anforderungen an die Messsonden gestellt werden. Für die Rasterkraftmikroskopie bedeutet dies, dass die Messspitzen einen möglichst kleinen Spitzenradius besitzen müssen. Typische Rasterkraftmikroskopieaufnahmen sind in Abb. 2.5 dargestellt. In der vorliegenden

Arbeit kommen verschiedene Typen von Cantilevern der Firma Nanosensors zum Einsatz. Diese besitzen eine rechteckige Grundform und fertigungsspezifische Eigenschaften wie Dicke T , Breite W , Länge L , Federkonstante C sowie Resonanzfrequenz f_1 . Der Cantilever mündet im Trägerchip, welcher zur Befestigung dient. Der maximale Spitzenradius liegt laut Herstellerangaben bei < 7 nm. Generell sollte das Signal-zu-Rauschverhältnis maximiert werden. Bezüglich der Cantileveroszillation in NC-SFM kommt es hier besonders auf zwei Aspekte an. Zum einen das Rauschen, welches durch den Photodetektor erzeugt wird und zum anderen der Cantilever selbst. Auf beide Aspekte soll im Folgenden kurz eingegangen werden (Vgl.[30]). Für weiterführende Erklärungen sei an dieser Stelle ebenfalls auf [30] verwiesen.

Die Cantileverbewegung wird mit Hilfe eines Laserstrahls detektiert (Abb. 2.3). Dieser wird auf die Rückseite des Cantilever fokussiert und von dort in das Zentrum eines Photodetektors abgelenkt. Der Photodetektor stellt hierbei eine Quelle für Frequenzrauschen dar. Eine weitere Quelle für Frequenzrauschen ist durch thermische Effekte bedingt. In der Summe ergibt sich:

$$n_f = \sqrt{n_{fs}^2 + n_{fB}^2} \quad (2.8)$$

wobei n_{fs} die Leistungsspektraldichte, hervorgerufen durch den Sensor, ist [30]. n_{fB} beschreibt die Temperatureinflüsse und die Cantilevereigenschaften:

$$n_{fB} = \sqrt{\frac{k_B T f_0}{\pi k Q A^2}}. \quad (2.9)$$

Dieser Term ähnelt sehr der minimal detektierbaren Kraft aus Gleichung 2.7 und beinhaltet ebenfalls cantileverspezifische Eigenschaften, sowie die Temperatur.

An dieser Stelle soll etwas näher auf den Q-Faktor eingegangen werden. Ein niedriger Q-Faktor führt zu einer Verbreiterung der Resonanzfrequenz f_0 und somit zu einem Beitrag zum Frequenzrauschen. Prinzipiell ist neben der Temperatur der Q-Faktor die einzige Größe, auf die Einfluss genommen werden kann. Der effektive Q-Faktor Q_{eff} ist gegeben durch [28]:

$$\frac{1}{Q_{eff}} \approx \frac{1}{Q_{Träger}} + \frac{1}{Q_{Th}} + \frac{1}{Q_{Oberfl}} + \frac{1}{Q_{Bef}} + \frac{1}{Q_{Luft}}. \quad (2.10)$$

$Q_{Träger}$ beschreibt den Energieverlust durch Vibrationen des Trägerchips, Q_{Th} berücksichtigt thermoelastische Effekte, Q_{Oberfl} die Einflüsse der Oberfläche der Probe, Q_{Bef} die Befestigung des Cantilevers auf dem Halter bzw. dem Piezoscanner und Q_{Luft} die Dämpfung durch Luft. Der letzte Term kann allerdings gänzlich vernachlässigt werden, da alle Messungen im UHV durchgeführt werden. Der Formel 2.10 kann man entnehmen, dass es sehr wichtig ist, für eine feste Verbindung zwischen Cantilever und Halter zu sorgen. Für weiterführende Informationen zu den Q-Faktoren sei auf [28] verwiesen.

Generell muss das Ende der Messspitze so scharf wie möglich, im Idealfall einatomig, sein, um atomare bzw. molekulare Auflösung zu erreichen. Deshalb werden alle Cantilever vor der Benutzung einer Reinigungsprozedur unterzogen. Diese wird später im Kapitel über

den experimentellen Aufbau noch genau besprochen. Eine sehr scharfe Spitze ist in Abb. 2.5 dargestellt. Welche Auswirkungen kontaminierte bzw. stumpfe/abgebrochene Spitzen auf das Messsignal haben, ist im Detail in [31] dargestellt.

In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene Cantilever der Firma Nanosensors verwendet. Bei diesen handelt es sich hauptsächlich um reine Siliziumcantilever (PPP-NCH) und Cantilever mit Platin/Iridium - Beschichtung (PPP-NCH-Pt). Generell unterscheiden sich beide Arten nur unwesentlich in der Messqualität. Der Vorteil von Siliziumcantilevern ist, dass sie reaktiver sind und eine leicht höhere Auflösung liefern. Dafür sind sie weniger stabil und die Auflösung geht häufiger verloren. Mit den metallbeschichteten Cantilevern hingegen ist es möglich, Strom zu messen. In der Regel liegt die Resonanzfrequenz f_1 der Cantilever bei ~ 300 kHz.

2.1.3 Bimodales Messprinzip

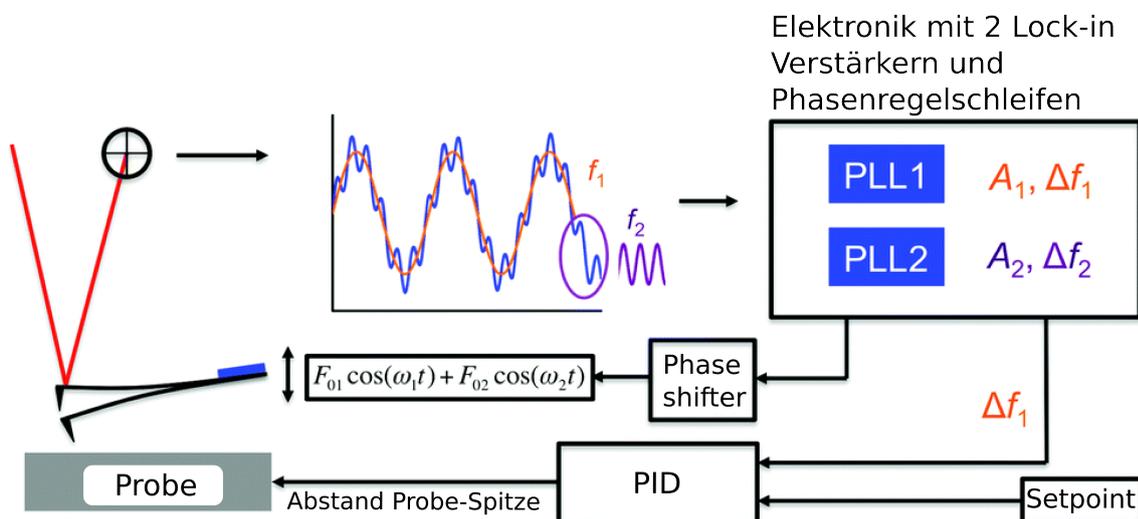


Abbildung 2.6: Schematische Funktionsweise eines FM-SFM mit bimodaler Messtechnik. Quelle: adaptiert aus [32].

Eine Erweiterung der herkömmlichen FM-SFM Technik, bei welcher im Normalfall nur mit der ersten Resonanzfrequenz des Cantilever gemessen wird, stellt das Bimodale Messprinzip dar [33, 34, 35]. Die aus der zweiten Resonanzfrequenz beruhende Frequenzverschiebung reagiert deutlich empfindlicher auf die kurzreichweitigen Wechselwirkungen, was folglich zu einer besseren Auflösung in der Messung führt [34].

Eine schematische Darstellung der Funktionsweise eines bimodal-FM-SFM ist in Abb. 2.6 dargestellt. Generell wird auch bei dieser Messmethode der Cantilever bei seiner ersten Resonanzfrequenz f_1 angeregt und eine Amplitude vorgegeben. Diese Amplitude wird von der Elektronik permanent konstant gehalten. Wie bereits beschrieben, kommt es zu einer Veränderung der Frequenz f_1 , sobald Kräfte zwischen der Spitze und der Probe auftreten. Die entstehende Frequenzverschiebung $\Delta f_1 = f - f_1$ hängt von der Distanz zwischen Probe und Spitze ab. Wird Δf gezielt verringert, also zu größeren negativen Werten geändert, verringert sich auch der Abstand zur Oberfläche. Aus dieser Größe entsteht auch

bei der bimodalen Messung weiterhin die bildgebende Information über die Topographie. Auch die Regelung des Abstandes von Probe und Spitze durch das Piezoelektrische Element ist gänzlich von der zweiten harmonischen Resonanzfrequenz f_2 unabhängig.

Bei BM-SFM wird zusätzlich zu der ersten Resonanzfrequenz mit dazugehöriger Amplitude, der Cantilever bei seiner zweiten Resonanzfrequenz f_2 angeregt. Der Wert von f_2 entspricht in etwa dem sechsfachen Wert von f_1 . Zusätzlich wird zu der zweiten harmonischen Frequenz eine sehr kleine Amplitude A_2 eingestellt. Diese beträgt wenige Pikometer und liegt somit im Bereich der Größenordnung der Abklinglänge der kurzreichweitigen Kräfte. Als bildgebende Größe wird nun zusätzlich zur Standardmessung die Frequenzverschiebung der zweiten Resonanzfrequenz aufgezeichnet. Δf_2 gibt i.A. ein detaillierteres Bild der Topographie wieder. BM-SFM kann auch dazu benutzt werden, um den tatsächlichen Abstand zur Oberfläche abzuschätzen, denn die Spitze muss sehr nah an die Oberfläche angenähert werden, um ein Signal in der zweiten Frequenzverschiebung detektieren zu können. Dies liegt in der sehr kleinen Amplitude A_2 begründet.

Wie erwähnt, entspricht der Wert von f_2 ungefähr dem sechsfachen Wert von f_1 . Der Photodetektor im verwendeten Messaufbau, dargestellt in Abb. 2.3, besitzt eine Frequenzobergrenze von ~ 500 kHz. Daher ist es nicht möglich, Cantilever mit einer Grundresonanzfrequenz von ~ 300 kHz bei der benötigten Frequenz anzuregen. Hierfür müssen Siliziumcantilever (PPP-FMR), welche eine deutlich kleinere Resonanzfrequenz von ~ 80 kHz besitzen, verwendet werden.

Generell werden in der folgenden Arbeit zu jeder SFM-Abbildung die Bildgröße in nm, der verwendete Frequenzverschiebung in Hz, die verwendete Amplitude in nm (beide Amplituden bei BM-SFM), der Q - Faktor des Cantilevers, die Federkonstante in $\frac{\text{N}}{\text{m}}$ und die Resonanzfrequenz des Cantilevers in Hz angegeben.

Im folgenden Abschnitt wird auf die verwendete Messapparatur eingegangen.

2.1.4 Experimenteller Aufbau

In der vorliegenden Arbeit wird ein SFM (Typ VT AFM XA) von Scienta Omicron⁴ mit einer elektronischen Steuerung von Nanonis⁵ verwendet. Auf die wichtigsten Elemente, dargestellt und beschriftet in Abb.2.7, soll im Folgenden eingegangen werden.

Das SFM befindet sich in einer UHV-Kammer. In dieser wird ein Betriebsdruck von $\sim 1 \cdot 10^{-8}$ Pa durch eine Ionengetterpumpe und eine Titansublimationspumpe aufrecht erhalten. Um äußere Einflüsse wie z.B. Schwingungen und Vibrationen auf die Messung zu minimieren, kommen zwei Dämpfungsmechanismen zum Einsatz. Zum einen sitzt der komplette Aufbau auf vier Luftpolstern und zum anderen ist das SFM zusätzlich durch eine Wirbelstrombremse, wie in Abb. 2.7d ersichtlich, gedämpft. Alle Cantilever und Proben sind in der UHV-Kammer auf einem drehbaren Karussell gelagert. Zum Transfer in die Kammer besitzt die Anlage drei Manipulatoren. Der sog. Wobble-Stick in Abb. 2.7a dient dazu, Proben zwischen den Manipulatoren bzw. zwischen dem Karussell und dem SFM zu transferieren. Der Manipulator in Abb. 2.7a hat zusätzlich die Funktion, Proben bzw. Spitzen heizen zu können. Das Heizen geschieht entweder resistiv oder durch Direkt-

⁴Scienta Omicron GmbH, D - 65232 Taunusstein

⁵SPECS Zurich GmbH, CH - 8005 Zürich

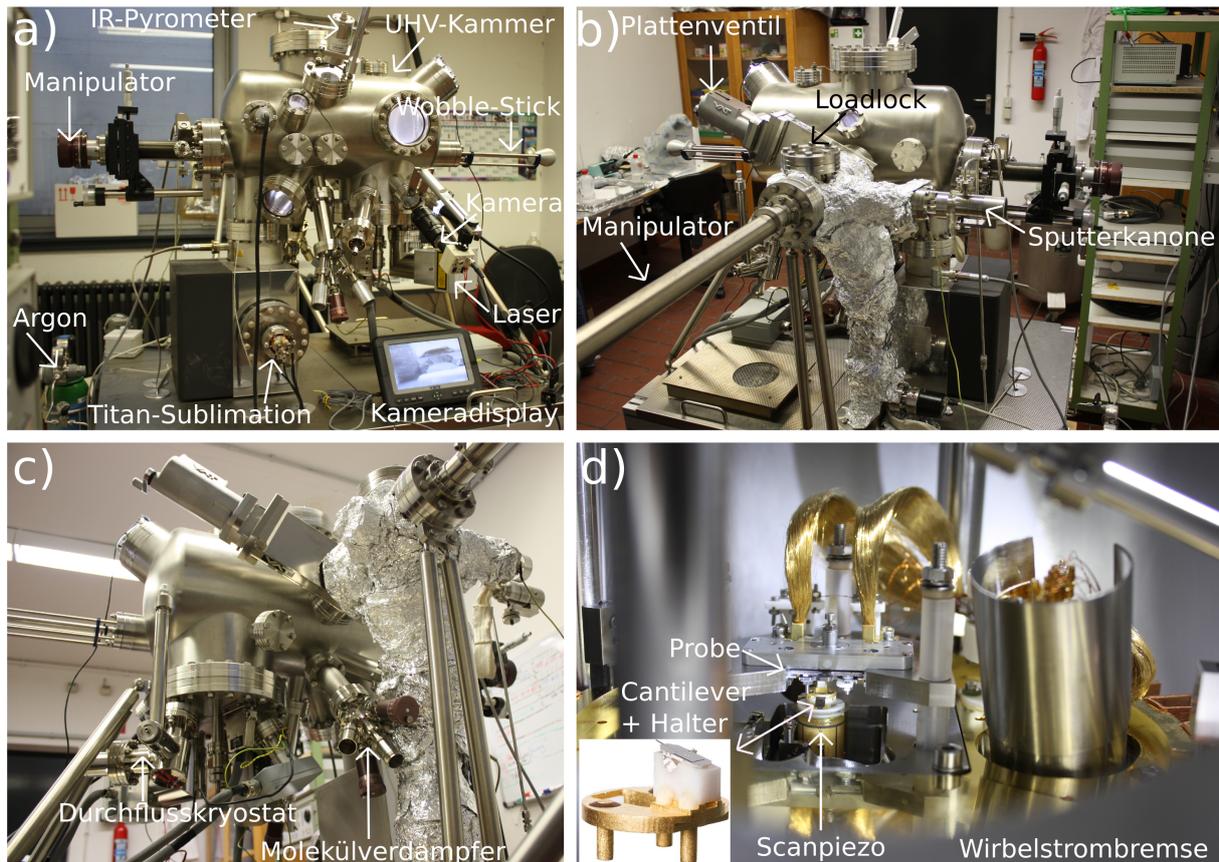


Abbildung 2.7: Abbildungen der verwendeten Anlage inklusive Beschriftung der wichtigsten Bauteile.

stromheizung. Bei der Resistivheizung wird ein pBN-Heizer⁶, ähnlich einer Heizplatte, am Ende des Manipulators kontrolliert erhitzt. Bei der Direktstromheizung wird ein Strom direkt durch die zu heizende Probe geschickt. Hierfür muss allerdings der Probenhalter dafür ausgelegt sein (Direktstromprobenhalter). Das Prinzip des Direktstrom-Heizens wird im Abschnitt über das Substrat bzw. den Probenhalter näher erläutert. Generell wird, falls möglich, die Direktstromheizung bevorzugt, da sich hierbei im Wesentlichen nur das Ende des Manipulators erwärmt, während sich bei der Resistivheizung weite Teile des ganzen Manipulators erwärmen, was meist zu einer Verschlechterung des Drucks führt. Die Temperaturen am Manipulator können mit zwei in unmittelbarer Nähe des Heizers angebrachten Typ-K Thermoelementen gemessen werden. Zusätzlich kann die Temperatur noch mit Hilfe eines Infrarot-Pyrometer (Impac Infratherm IGA 5) der Firma LumaSense Technologies GmbH berührungslos durch ein Sichtfenster überwacht werden (Abb.2.7a). Der messbare Temperaturbereich des IGA 5 liegt hierbei zwischen 250 °C und 2000 °C. Für Pyrometertemperaturen > 250 °C sind die benötigten Heizströme bestimmt worden (rote Punkte in Abb. 2.8). Zusätzlich wurden nach einem Verfahren von Han *et al.* [37] die Werte berechnet (schwarze Punkte in Abb. 2.8) und so die Temperaturen geringfügig kleiner 250 °C und die dafür erforderlichen Heizströme grob abgeschätzt. Trotz der Unzulänglichkeiten der Methode scheint sie geeignet um eine grobe Vorstellung des Tem-

⁶pBN steht für Pyrolytisches Bornitrid

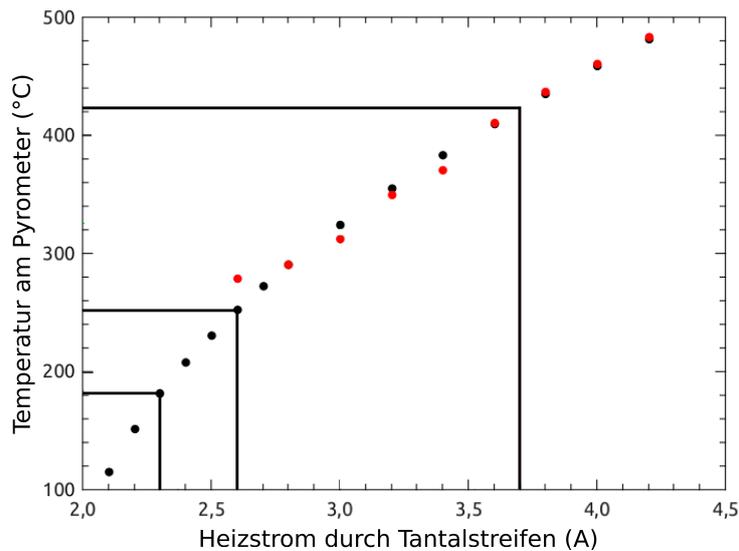


Abbildung 2.8: Auftragung der gemessenen Temperatur am Pyrometer gegen den Strom durch den Tantalstreifen. In rot sind die gemessenen, in schwarz die berechneten Werte dargestellt. Quelle: adaptiert aus [36].

peraturverhaltens zu gewinnen.

Der Manipulator dient zur exakten Positionierung der Proben vor dem Metall- bzw. Molekülverdampfer. Des weiteren befindet sich an dessen Ende ein Schichtdickenmessgerät in Form eines kalibrierten Schwingquarzes.

Um das manuelle Annähern des Cantilevers an die Probe zu erleichtern wird eine Kamera benutzt, welche die Probenoberfläche und die Spitze gleichzeitig darstellt. Diese wird manuell bis auf ungefähr einen halben Millimeter per Hand angenähert. Den eigentlichen Annäherungsvorgang übernimmt ab dann die Elektronik.

Um Proben oder Spitzen in die UHV-Kammer einzubringen, wird das Loadlock (LL) benutzt (Abb.2.7b). Dieses ist von der Kammer durch ein Plattenventil getrennt und an eine Turbomolekularpumpe (TP) angeschlossen. Um beispielsweise eine Probe einzubringen, muss das LL geöffnet und die Probe darin platziert werden. Nach dem Schließen wird die TP gestartet und das LL mit Hilfe von Heizbändern und einer Heizdecke bei ca. 150 °C für mehrere Stunden gebacken. Das Backen dient der Entfernung von Feuchtigkeit und Adsorbaten an der Probe und an der Innenseite des LL. Sobald der Druck im LL ungefähr dem Druck in der Kammer entspricht, wird das Plattenventil geöffnet und die Probe transferiert. Hierfür wird ebenfalls ein Manipulator, dargestellt in Abb.2.7b, verwendet. Am LL angebaut ist eine Sputterkanone und ein Argonbehälter. Durch ein starkes elektrisches Feld zwischen dem zu sputternden Target und einer Anode werden Argon-Ionen auf das Target beschleunigt. Diese Ionen führen sodann meist zu einem Abtrag der obersten Atomschichten. Mildes Argon-Sputtern wird auch eingesetzt um eventuelle Oxidbildung oder Verschmutzungen an Cantilevern bzw. die daran befindlichen Spitzen zu beseitigen. In Abb.2.7c ist der Molekülverdampfer dargestellt. Dieser besitzt zwei Quarztiegel, welche jeweils von Heizwendeln ummantelt sind. Beide Tiegel können mit einem separaten Shutter geöffnet und geschlossen werden. Die Tiegel beinhalten die Moleküle, welche durch Sublimation auf die Oberfläche aufgedampft werden. Durch eine gezielt gesteuerte Stromrampe werden die Heizwendel immer exakt auf die selbe Temperatur gebracht. Dies ga-

rantiert eine relativ verlässliche, gleichbleibende Aufdampftrate.

Mit Hilfe eines Durchflusskryostaten ist es möglich, die zu scannende Probe auf Temperaturen bis zu ~ 50 K zu kühlen [38]. Im Verlauf der Arbeit wird die Probe mit Hilfe von flüssigem Stickstoff auf Temperaturen von ca. 115 K herabgekühlt und anschließend gescannt. Das Kühlen dient generell dazu, bei Raumtemperatur relativ bewegliche Strukturen zu immobilisieren und so eine bessere Auflösung zu erlangen. Allerdings sei bereits an dieser Stelle erwähnt, dass mit diesem Aufbau nur die Probe während der Messung gekühlt werden kann. Die Temperatur des Cantilever liegt stets bei Raumtemperatur.

2.2 Goldsubstrate

Generell kommen zwei verschiedene Substrate zum Einsatz. Zum einen wird Au(111) auf Muskovit-Glimmer⁷-Substrat verwendet. Die Schichtdicke des Goldes beträgt hierbei ~ 200 nm und die des Glimmer ~ 100 μm . Bei Glimmer handelt es sich um ein Mineral der Kategorie Schichtsilikate. Es stellt einen elektrischen und thermischen Isolator dar und weist folgende chemische Struktur auf: $\text{KAl}_2[(\text{OH},\text{F})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ [39]. Gold kristallisiert auf Glimmer in [111]-Richtung. Auf die Oberflächenrekonstruktion wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

Neben den eben beschriebenen Substraten werden auch Saphir-Substrate (Al_2O_3) verwendet. Auf die Herstellung dieser Proben soll im Folgenden kurz eingegangen werden. Das

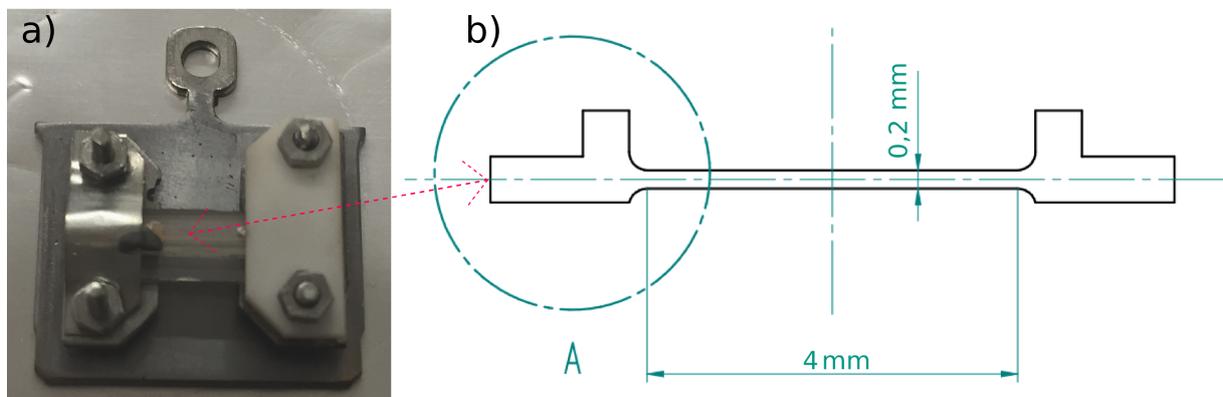


Abbildung 2.9: a) Direktstromprobenhalter mit montierter Au auf Saphir-Probeprobe; b) Geometrie der aufgesputterten Goldschicht auf dem Saphirsubstrat. In der Mitte des 4 mm breiten Stegs befindet sich eine Engstelle, um dort die Elektromigration zu begünstigen; b) Quelle: [40].

Grundprinzip molekularer Elektronik ist die elektrische Kontaktierung einzelner Moleküle oder Molekülgruppen. Die Herstellung der Kontakte stellt nach wie vor eine Herausforderung dar, denn der Kontakt muss in der Größenordnung der zu kontaktierenden Moleküle liegen. Eine gängige Methode ist die direkte Kontaktierung von Molekülen mittels STM[9]. Andere Möglichkeiten zur längerfristigen Kontaktierung bieten Bruchkontakte [41, 42] oder durch Elektromigration (EM) hergestellte Kontakte [43]. Unter EM versteht man den thermisch aktivierten, gerichteten diffusiven Transport eines Leitermaterials aufgrund eines elektrischen Stromes [40].

⁷Phasis, CH - 1228 Genf

Im Zuge der Masterarbeit von D. Arnold [40] wurden für die EM dünne Goldschichten auf sauberem Saphir unter Vakuumatmosphäre aufgedampft. Dabei zeigt sich, dass der thermische Einfluss des Substrates eine große Rolle während des Prozesses spielt. Dünne Schichten auf dem thermisch isolierenden Glimmer zeigen häufig Aufschmelzspuren an den Elektromigrationspunkten. Hingegen zeigen elektromigrierte Schichten auf dem thermisch leitfähigen Saphir eine sehr lokalisierte Kontaktbildung. Aus diesem Grund ist es nötig, das GNR-Wachstum auf den Au auf Saphir-Proben zu realisieren.

Die EM-Proben wurden mittels Kathodenzerstäubung⁸ unter Argonatmosphäre bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-1}$ Pa hergestellt. Die Sputterleistung betrug 100 W und die ungefähre Sputterrate 0,3 nm/s. Es wurden Proben mit zwei verschiedenen Schichtdicken von ~ 200 nm bzw. ~ 28 nm hergestellt. In der vorliegenden Arbeit werden drei verschiedene Proben verwendet: Kommerzielle Au-Schichten auf Glimmer, unelektromigrierte, ~ 200 nm dicke Goldschichten auf Saphir sowie elektromigrierte, ~ 28 nm dicke Goldschichten auf Saphir. In Abb. 2.9a ist der für die drei Substratarten verwendete Probenhalter mit darauf montierter EM-Probe dargestellt. Hierbei handelt es sich um einen Direktstromprobenhalter, dessen genaue Funktionsweise in Abschnitt 2.2.2 erklärt wird. Abb.2.9b zeigen Form, definiert durch die Sputtermaske, sowie die genauen Abmessungen der aufgesputterten Struktur auf dem Saphir. Wie die Proben vor dem eigentlichen Molekülwachstum vorbereitet werden, wird ebenfalls in Kapitel 2.2.2 besprochen.

In der vorliegenden Arbeit wurden die meisten Experimente mit den kommerziellen Au auf Glimmer-Proben durchgeführt. Da diese und die EM-Proben die typische Oberflächenrekonstruktion von Au(111) aufweisen, sind die GNR-Wachstumsergebnisse 1:1 vergleichbar.

2.2.1 Au(111) - Struktur und Eigenschaften

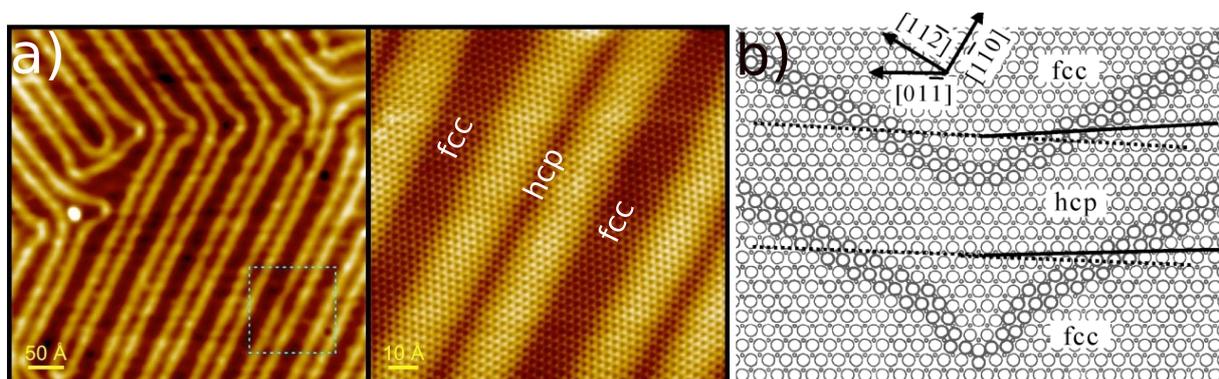


Abbildung 2.10: Fischgräten-Rekonstruktion von Au(111); a) STM-Messungen von Au(111), die Wellenmuster münden in die Ellenbogen der Rekonstruktion und der Winkel zwischen ihnen beträgt 120° . Quelle: [44]; b) Schematische Darstellung der Entstehung der Überstruktur mit eingezeichneten Kristallrichtungen. Quelle: [45]

Die Theorie zu der Au(111)-Rekonstruktion wurde 1980 von Hove et al. [46] gelegt. Es folgten zahlreiche experimentelle Studien zu der Oberfläche [47, 48, 49] und deren Eigenschaften [50]. Die Au(111)-Struktur besitzt eine sechszählige Symmetrie [47, 51]. Die Ober-

⁸engl.: sputtern

fläche ist chemisch inert und daher für die Selbstanordnung von Molekülen geeignet [52]. Die Au(111) Rekonstruktion weicht stark von der Volumenstruktur ab. Sie entsteht durch Stapelfehler und wird i.A. auch $(22 \times \sqrt{3})$ -Überstruktur oder Fischgräten-Rekonstruktion genannt (engl.: herringbone reconstruction (HBR)). Abb. 2.10a zeigt eine STM Aufnahme einer Au(111)-Rekonstruktion mit atomarer Auflösung. Abb. 2.10b zeigt schematisch, wie dieses Muster zustande kommt. Im Folgenden soll die Entstehung kurz erläutert werden [53]:

Die Überstruktur beruht auf einer Stauchung der obersten Goldschicht in $[1\bar{1}0]$ -Richtung, wobei sich 23 Oberflächenatome auf 22 freie Plätze des darunterliegenden Volumenmaterials verteilen. Dies führt dazu, dass sich an dieser Stelle der Oberfläche ca. 4% mehr Atome als im Volumenmaterial befinden. Folglich kommt es zu einer atomaren Erhöhung. Wie in Abb. 2.10 ersichtlich, besteht diese Überstruktur aus alternierenden fcc- und hcp-Regionen. Diese sind von Atomerhebungen aus der Oberfläche heraus getrennt. Ganz deutlich ist der wellenförmige Charakter der Anordnung zu erkennen. Diese Erhebungen sind in Abb. 2.10a hell dargestellt, während sie in Abb. 2.10b dunkel dargestellt sind. Die Atomerhebungen schließen zueinander einen Winkel von 120° ein und münden in den Ellenbogen der Struktur. Diese gelten neben den atomaren Stufenkanten als besonders reaktive Stellen auf der Oberfläche [53]. SFM-Messungen zeigen, dass die Periode der Wellen bei ~ 7 nm und die Höhe der Atomerhebungen bei ~ 30 pm liegt.

Abhängig von der Qualität der Messspitze, wird die hcp-Region oft nicht separat abgebildet. In diesem Fall werden die hcp-Regionen und die beiden Übergangsbereiche zu den fcc-Regionen als eine einzige Erhöhung detektiert. Eine atomare Auflösung, wie sie in Abb. 2.10a mittels STM erreicht wurde, ist mit dem für diese Arbeit verwendeten Messaufbau nicht möglich. Dennoch kann mit sehr scharfen Messspitzen eine getrennte Abbildung der unterschiedlichen Bereiche der Oberfläche erreicht werden.

2.2.2 Probenaufbau- und Präparation

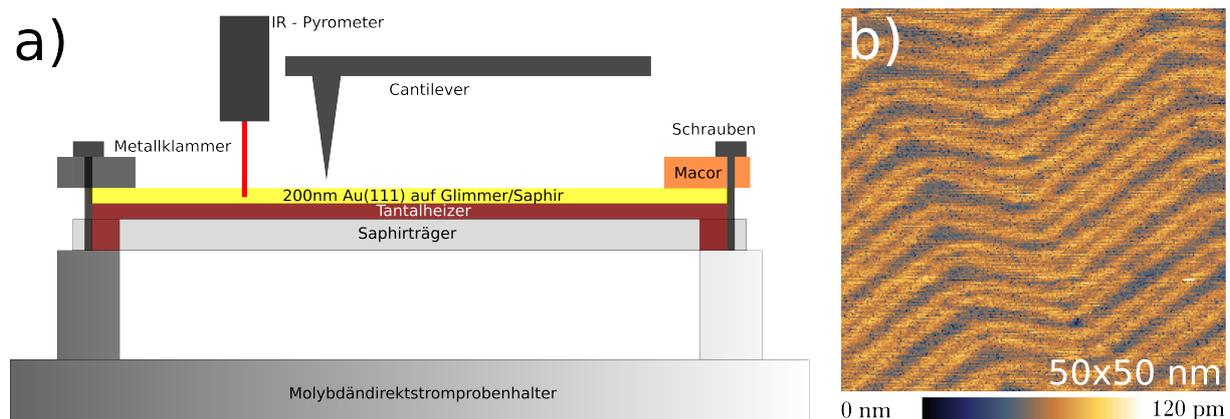


Abbildung 2.11: Direktstromprobenhalter mit Substrat; a) Schematischer Aufbau des Probenhalters. Mittels eines Stroms durch den Tantalheizler wird die sich darüber befindliche Probe geheizt; b) SFM Abbildung einer rekonstruierten Au(111)-Oberfläche mit der typischen Fischgräten-Rekonstruktion; $\Delta f = -15$ Hz, $A = 7$ nm, $Q = 20000$, $k = 37 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 = 332$ kHz.

In diesem Teilabschnitt wird auf die verwendeten Goldsubstrate bzw. auf die Präparation von Substrat und Messspitze im UHV eingegangen. In Abb. 2.11a ist ein schematischer Aufbau des verwendeten Direktstromprobenhalters aus Abb. 2.9 samt Probe dargestellt. Der Probenhalter besteht aus Molybdän, einem Material, welches auch für UHV-Anwendungen bei hohen Temperaturen geeignet ist. Ein Saphirträger dient sowohl als Auflagefläche für einen dünnen Tantalstreifen, welcher als Heizer fungiert, sowie als Träger für die Goldproben. Ein Gleichstrom durch den Tantalstreifen sorgt für ein Erwärmen der Proben. Um Saphirträger, Heizstreifen und Probe zu fixieren, werden diese Elemente mittels Schrauben und einer Metallklammer auf der einen und einer Macorplatte⁹ auf der anderen Seite eingespannt. Das nichtleitende Macorblättchen sorgt dafür, dass der Heizstrom ausschließlich durch den Tantalstreifen und nicht durch die Goldschicht fließt. Vor der Montage werden alle Bauteile gründlich mit Aceton, Isopropanol und Ethanol gereinigt, um eventuelle Verunreinigungen auszuschließen. Nach der Montage wird der Aufbau über das Loadlock in die UHV-Kammer transferiert und dort für mehrere Stunden bei ca. 150 °C ausgeheizt um eventuelle Rückstände zu entfernen.

Nach dem Ausheizen wird der Probenaufbau zum Sputtern der Goldoberfläche zurück in das Loadlock transferiert. In dieses wird sodann Argon bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-4}$ Pa eingeleitet. Durch Anlegen einer Spannung von 1,5 keV zwischen Kathode und Anode bei einem Strom von 5 mA werden Argon-Ionen auf die Goldoberfläche beschleunigt. Die Ionen sorgen für eine Perforation bzw. einem Abtrag der obersten Atomschichten. Anschließend wird die Probe bei ca. 500 °C geheizt, um die Oberfläche auszuheilen. Dieses hier verwendete Verfahren gilt als Standardverfahren in der UHV-Präparation. Um eine saubere Goldoberfläche zu gewährleisten, wird der Sputter- und Annealprozess mehrfach wiederholt, wobei die Sputterzeit¹⁰ sukzessive verkleinert wird. Die Annealdauer liegt bei jedem Zyklus bei ungefähr 1,5 Stunden. Nach dem letzten Zyklus wird die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt und erste SFM-Messungen werden durchgeführt. Das Ziel der Vorbereitung ist das Erhalten einer möglichst perfekt rekonstruierten, defektfreien Au(111)-Oberfläche mit großen Terrassen. Für den Fall, dass Defekte oder Verunreinigungen, welche sich i.A. meist an den Stufenkanten sammeln, während der Messung erkannt werden, wird der Reinigungszyklus wiederholt. Es zeigt sich, dass 4 - 5 Zyklen meist zu einer optimal vorbereiteten Au(111)-Oberfläche führen. Eine Restkonzentration von Schmutz oder Defekten auf der Oberfläche würde das Molekülwachstum negativ beeinflussen bzw. dieses gänzlich verfälschen.

Abb. 2.11b zeigt eine saubere Au(111)-Rekonstruktion direkt nach der Vorbereitung. Deutlich ist die HBR auf den Terrassen zu erkennen.

Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, werden drei verschiedene Substrate verwendet. Die Vorbereitung der kommerziellen Goldschichten auf Glimmer ist identisch zu der Vorbereitung der selbst hergestellten EM-Proben. Allerdings werden nur die EM-Proben mit der Schichtdicke von ~ 200 nm vorbereitet. Diese sind nicht elektromigriert, was bedeutet, dass sie keine Unterbrechung in der Mitte des Stegs aufweisen. Die EM-Proben mit der Schichtdicke von ~ 28 nm wurden elektromigriert und weisen folglich einen Nanokontakt auf. Um diesen nicht zu zerstören, wird die Probe vor dem Einschleusen in die UHV-Kammer nur durch mildes Ausheizen gereinigt und nicht dem beschriebenen Vor-

⁹Bei Macor handelt es sich um eine Glaskeramik mit exzellenten elektrischen Isolationseigenschaften bzw. sehr hoher Temperaturbeständigkeit.

¹⁰Anfänglich zwei Stunden beim ersten Zyklus bis herab zu 30 Minuten beim letzten Zyklus.

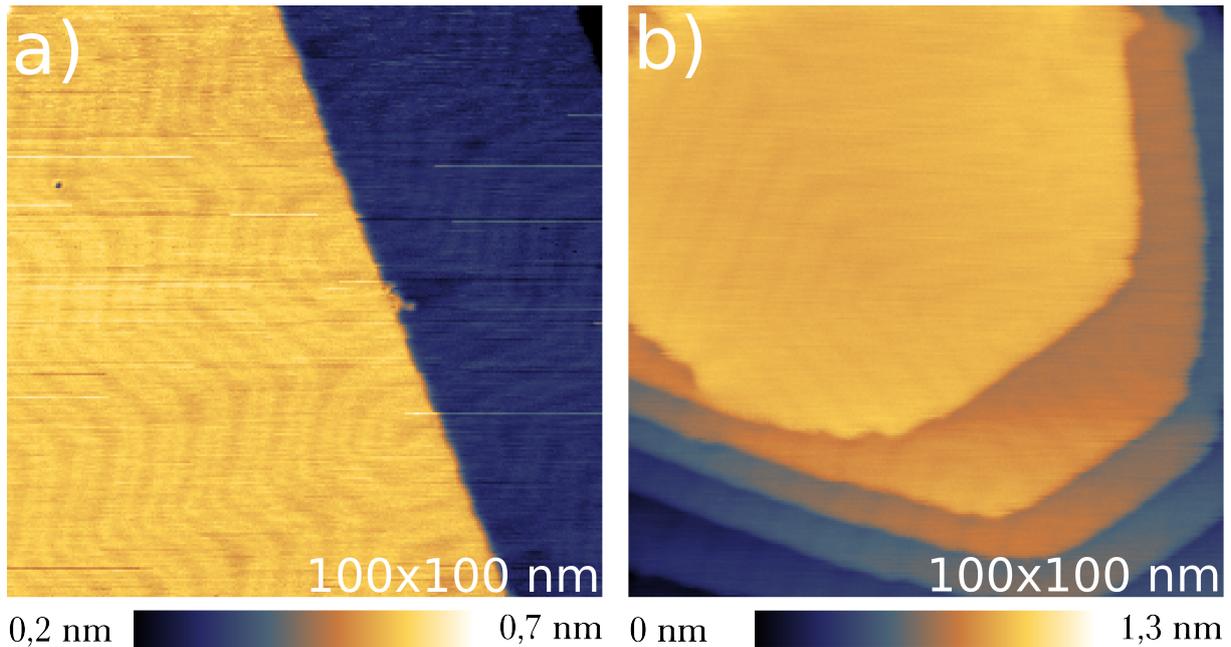


Abbildung 2.12: Vergleich Au(111) auf Glimmer mit Au(111) auf Saphir; a) Au(111) auf Glimmer mit monoatomarer Stufenkante. Die HBR ist deutlich erkennbar; b) Au(111) auf Saphir mit mehreren Stufenkanten. Die HBR ist kaum sichtbar; a) $\Delta f = -7$ Hz, $A = 7$ nm, $Q = 15000$, $k = 40 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 = 340$ kHz; b) $\Delta f = -5$ Hz, $A = 7$ nm, $Q = 20000$, $k = 37 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 = 332$ kHz.

bereitungsprozess unterzogen.

Prinzipiell besteht nach den Vorbereitungszyklen kein Unterschied zwischen den Goldschichten auf Glimmer und den 200 nm Goldschichten auf Saphir. Beide kristallisieren in [111]-Richtung und bilden die Oberflächenrekonstruktion aus. Eine Testmessung der vorbereiteten Goldschichten ist in Abb. 2.12 dargestellt. Der einzige Unterschied, welchen die Oberflächen aufweisen, besteht darin, dass bei den Glimmer-Substraten größere Goldterrassen beobachtet werden, wohingegen die Saphir Substrate deutlich mehr monoatomare Stufenkanten zeigen. Dieses wird deutlich durch den Vergleich von Abb. 2.12a und 2.12b. Die UHV-Präparation der Messspitzen erfolgt ähnlich zu den verwendeten Substraten. Diese werden ebenfalls durch das Loadlock in die UHV-Kammer transferiert, wo sie für mehrere Stunden bei ~ 150 °C ausgeheizt werden. Anschließend werden sie einer einmaligen Argon-Sputterprozedur unterzogen. Diese erfolgt ebenfalls bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-4}$ Pa. Die Spannung beträgt 1,5 keV zwischen Kathode und Anode, allerdings ist der Strom auf 2 mA verringert und die Sputterzeit beträgt lediglich 5 min. Das milde Argon-Sputtern der Messspitzen führt dazu, dass eventuelle Schmutz- bzw. Oxidreste von der Spitze entfernt werden.

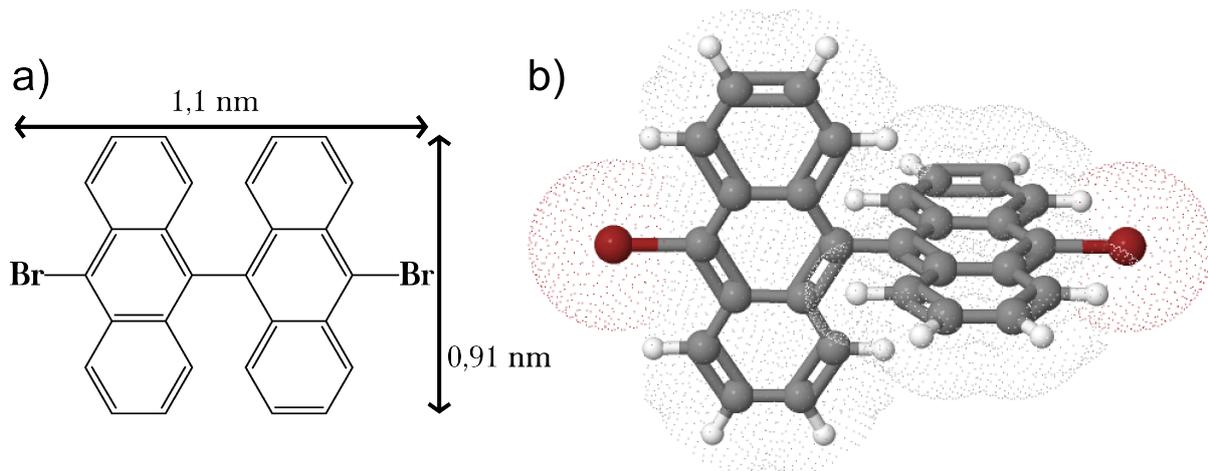


Abbildung 2.13: 10,10'-Dibromo-9,9'-bianthryl (DBBA); a) Vereinfachte Valenzstrichformel des Moleküls (Abmessung aus Jmol); b) Dreidimensionale Darstellung mit angedeuteter Moleküloberfläche. Diese Darstellung verdeutlicht den dreidimensionalen Charakter des DBBA-Moleküls (erstellt mit Jmol).

2.3 10,10'-Dibromo-9,9'-bianthryl (DBBA) - Struktur und Eigenschaften

In Abb. 2.13 ist das in der vorliegenden Arbeit verwendete Molekül 10,10'-Dibromo-9,9'-bianthryl (DBBA) dargestellt. Die Moleküle werden von der SYNTHON Chemicals GmbH und Co. KG für die kommerzielle Nutzung in Form von feinstkristallinen Pulver hergestellt. Abb. 2.13a zeigt eine einfache Valenzstrichformel des Moleküls, während Abb. 2.13b den dreidimensionalen Charakter mit punktiert angedeuteter Oberfläche verdeutlicht. DBBA besitzt die Summenformel $C_{28}H_{16}Br_2$. Zwei Anthracen-Einheiten sind in ihrem Zentrum durch eine C-C-Bindung miteinander verbunden. An dem zentralen Kohlenstoffring, welcher die Einheiten verbindet, befindet sich jeweils noch ein Bromatom. Wie in Abb. 2.13b ersichtlich, besitzt DBBA keine planare Struktur, sondern die Anthracen-Einheiten sind um einen Winkel $\Theta = 89,43^\circ$ zueinander verkippt und stehen somit fast senkrecht zueinander [54]. Dies gilt allerdings nur für das freie Molekül ohne Einfluss eines Substrats. Bei Substrateinfluss verkleinert sich der Winkel zwischen den Anthracenen entsprechend, da das Molekül anziehende Kräfte vom Substrat erfährt [55].

Abb. 2.14 veranschaulicht das Resultat von DFT-Rechnungen von K. Fink¹¹. Das DBBA-Molekül ist in einem sehr einfachen Modell für die Goldoberfläche optimiert, in dem das Gold nicht relaxiert ist und nur die äußerste s-Schale in der Rechnung ohne die Oberflächenrekonstruktion berücksichtigt wird. Die Rechnungen sind für zwei verschiedene Anordnungen durchgeführt. Es ergeben sich stabile Konfigurationen, die eine sehr ähnliche Energie aufweisen. Es zeigt sich, dass der nahezu rechte Winkel zwischen den Anthracenen der DBBA in der Gasphase, unter Einfluss des Substrats signifikant auf $\Theta \sim 30^\circ$ verkleinert wird. Diese Winkelverkleinerung ist für beide, in Abb. 2.14 dargestellten An-

¹¹Institut für Nanotechnologie und Institut für Physikalische Chemie am Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

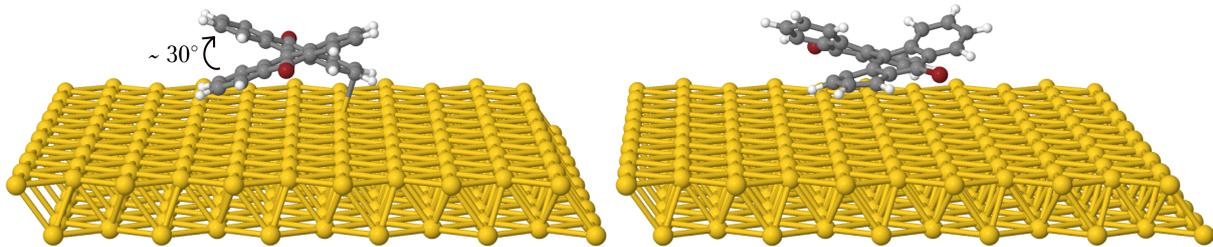


Abbildung 2.14: Optimierung eines DBBA auf einem vereinfachten Modell der Au(111)-Oberfläche für zwei verschiedene Anordnungen nach dem DFT-D-Grimme-Verfahren [56] und dem DFT-D3-Becke-Johnson-Verfahren [57]. Die HBR ist nicht berücksichtigt. Durch VdW-WW verringert sich der Winkel zwischen den Anthracenmolekülen für beide Anordnungen auf $\Theta \sim 30^\circ$.

ordnungen, nahezu identisch. Verantwortlich für die Abflachung der Moleküle sind die VdW-WW.

Um die Moleküle kontrolliert auf die Substratoberfläche zu bringen, werden diese in ihrer Pulverform in einen kleinen Quarztiegel gebracht, welcher sich im Molekülverdampfer befindet und anschließend im UHV sublimiert. Die Sublimationstemperatur der Moleküle liegt zwischen 180°C und 230°C [58]. Die Menge der sublimierten Moleküle wird über eine variable Aufdampfzeit geregelt, während die Aufdampftrate stets konstant gehalten wird. Die Rate wird durch die Temperatur am Tiegel gesteuert und mittels eines Schwingquarzes kontrolliert. Somit gilt für die Schichtdicke: $D [\text{nm}] = \text{Rate} \left[\frac{\text{nm}}{\text{s}} \right] \cdot \text{Zeit} [\text{s}]$. Mit der gemessenen Schichtdicke und der Höhe $h = 0,64 \text{ nm}$ des DBBA-Moleküls in der Gasphase wird im Folgenden die molekulare Bedeckung in Anzahl nomineller molekularer Lagen (ML) angegeben: $\text{ML} = \frac{D}{h}$. Die ML kann stark fehlerbehaftet sein. Dieser sollte sich aber nur in einem konstanten Faktor äußern.

Da das DBBA-Molekül zwei Br-Atome enthält, sollte es theoretisch dazu in der Lage sein, eine auf Halogenen basierende Bindung zu weiteren DBBA-Molekülen einzugehen. Dieser Bindungstyp wird im folgenden Abschnitt kurz eingeführt.

2.3.1 Die Halogenbindung und ihre Anwendungen

Bei der Halogenbindung, welche auch als X-bond bezeichnet wird, handelt es sich um eine nicht-kovalente Bindung, ähnlich der Wasserstoffbrückenbindung (H-bond). Die Wasserstoffbrückenbindung kann als Gegenpart zur Halogenbrücke gesehen werden. Wie der Name sagt, sind an einer X-bond stets Halogene, sowie eine Lewis-Base beteiligt. Diese hat die Eigenschaft eines Elektronendonators. Das Entstehen der Bindung wird an einem sehr einfachen Beispiel verdeutlicht [59].

Die treibende Kraft der Halogenbindung liegt in der Anisotropie der Ladungsverteilung im Molekül begründet. In Abb. 2.15 ist das Molekül Brombenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ dargestellt. Abb. 2.15a zeigt die dreidimensionale Valenzstrichformel und Abb. 2.15b die Ladungsverteilung des Moleküls. Bei den blauen Regionen handelt es sich um negative Bereiche des elektrostatischen Potentials, wohingegen die grauen Bereiche die positiven Bereiche darstellen. Hierbei fällt auf, dass das Brom eine kreisrunde Region aufweist. Diese Stelle wird i.A. auch σ -Loch genannt und fungiert als Empfänger für Elektronen von der an der

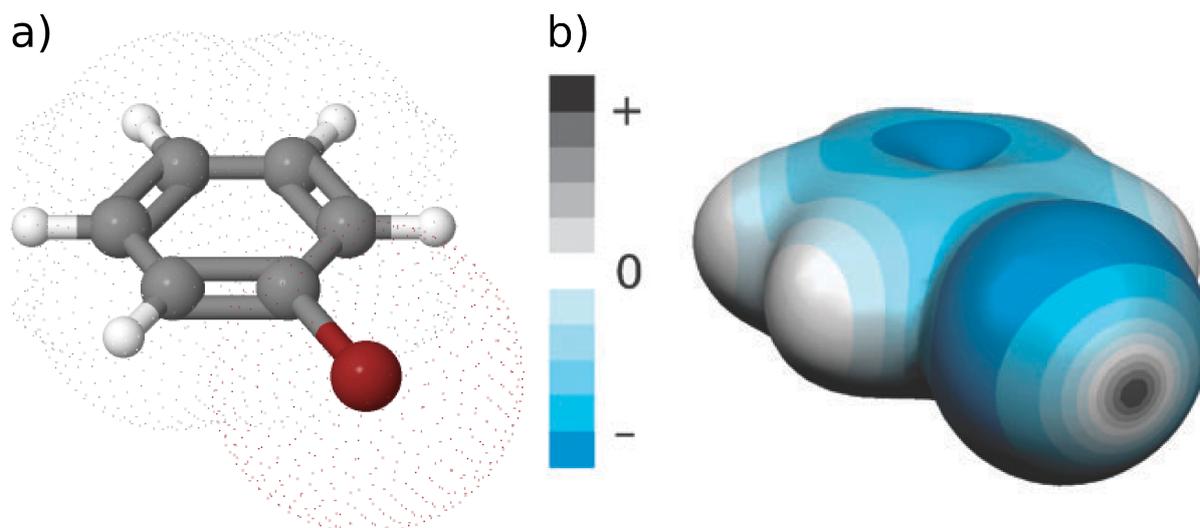


Abbildung 2.15: Darstellung von Brombenzol C₆H₅Br; a) Dreidimensionale Valenzstrichformel mit gepunkteter Oberfläche, erstellt mit Jmol; b) Darstellung der unterschiedlichen Ladungsverteilung im Molekül. Regionen mit negativem elektrostatischen Potential sind in blau, die Regionen mit positivem elektrostatischen Potential in grau dargestellt. Das Bromatom weist eine kreisrunde Region mit elektropositivem Potential, das sog. σ -Loch auf. Quelle: adaptiert aus [59].

Bindung beteiligten Lewis-Base (LB). Die elektronische Natur der Wechselwirkung bei Halogenbrücken führt zwischen den Bindungen von Rest-Halogen-LB zu einem Winkel von $\sim 180^\circ$ und somit zu einer stark ausgeprägten Bindungsorientierung [60].

Generell findet die Halogenbrücke in der supramolekularen Chemie Verwendung, da sie, im Hinblick auf die Selbstorganisation molekularer Strukturen, einige interessante Eigenschaften, wie die eben erwähnte starke Orientierung aufweist [61]. Des Weiteren findet die Halogenbindung auch Anwendung in biologischer Forschung und Medizin [62, 63].

Die Untersuchung der Halogenbindung bromhaltiger Moleküle auf metallischen Oberflächen ist Gegenstand aktueller Forschung. So untersuchten Pham *et al.* die Halogenbindungen von Br₄Py und Br₂Py auf Au(111)-Oberflächen [64]. Es wurden sowohl Br-Br- als auch Br-H-Bindungen beobachtet. Beide Moleküle ähneln, abgesehen von ihrer planaren Struktur, dem DBBA-Molekül. Walch *et al.* untersuchten ebenfalls bromhaltige Moleküle auf diversen metallischen Oberflächen. Neben Halogenbrücken konnten auch metallorganische Verbindungen beobachtet werden [65].

Da das Molekül DBBA ebenfalls zwei Br-Atome besitzt, scheint es ein exzellenter Kandidat für Halogenbrückenbindungen zu sein. Zudem konnten Simenov *et al.* mittels Röntgenspektroskopie zeigen, dass die DBBA-Moleküle während des Aufdampfprozesses auf das Substrat intakt bleiben. Dies bedeutet zum einen, dass der Sublimationsvorgang der Moleküle, also das Erhitzen auf $\sim 180^\circ\text{C}$, nicht zu einem Aufbrechen der Br-C Bindung führt. Zum anderen deutet die Unversehrtheit der DBBA-Moleküle darauf hin, dass das Au-Substrat bei Raumtemperatur (RT) nicht zur Dehalogenierung, also der Abspaltung der Bromatome vom Molekül, führt [66]. Die Dehalogenierung von DBBA ist andererseits der erste Schritt nach dem Aufbringen auf das Substrat, um aus DBBA-Molekülen GNRs herzustellen. Dies wird im folgenden Kapitel ausführlich behandelt.

2.4 Wachstumsprozess von Graphenstreifen

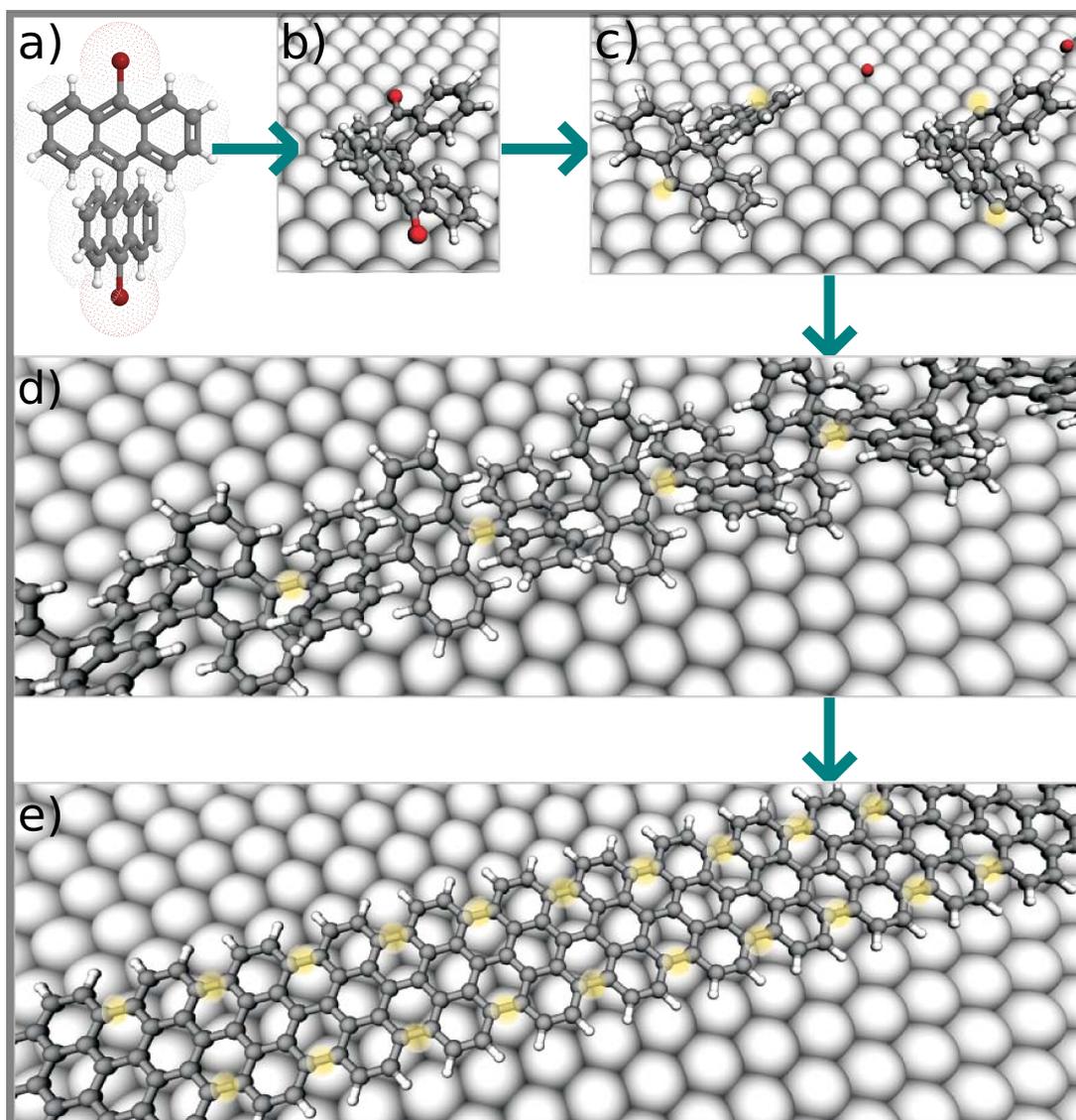


Abbildung 2.16: Vereinfacht dargestellter schematischer Wachstumsprozess von GNRs; a) freies DBBA-Molekül erstellt mit Jmol; b) Molekül nach Sublimation auf Au(111)-Oberfläche; c) Heizschritt bei $\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$: Radikalisierung durch Dehalogenierung; d) Durch Diffusion der Radikale bilden sich Oligomere; e) Finaler Heizschritt zu $\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$: Dehydrogenierung und GNR-Bildung. Quelle: adaptiert aus [6].

In Abb. 2.16 ist der von Cai *et al.* 2010 beschriebene Wachstumsprozess der Graphenstreifen dargestellt. Auf die einzelnen Schritte bis zum Erhalt der GNRs soll kurz eingegangen werden.

Der Prozess beginnt mit dem Aufdampfen der DBBA-Moleküle, dargestellt in Abb. 2.16a und b, unter UHV-Bedingungen auf das saubere Au(111)-Substrat. Die Sublimationstemperatur der Moleküle liegt zwischen $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ [58]. Ein Heizschritt auf $\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ nach dem Aufdampfen bzw. ein vorgeheiztes Substrat während des Aufdampfens führt zu einer Dehalogenierung der Moleküle. Die Bromatome verlassen das Molekül und somit

entstehen Radikale, welche über die Oberfläche diffundieren. Diese Radikale gehen C-C Bindungen ein und es entstehen Polymerketten, welche als Vorstufe zu den GNRs gesehen werden und noch immer eine nicht-planare Struktur aufweisen. Diese sind in Abb. 2.16d gezeigt. Ein finaler Heizschritt zu ~ 400 °C führt zu einer Dehydrogenierung und es entstehen zwischen den beiden Anthraceneinheiten jeweils zwei C-C Bindungen, welche die Polymerketten in eine flache Form bringen. Die so entstandenen GNRs sind in Abb. 2.16e dargestellt. Generell existieren zwei Konfigurationen von GNRs, der Armchair- und der Zigzag-Typ. Diese unterscheiden sich in der Form der Ränder, welche wesentlich die elektronischen Eigenschaften bestimmen. Die GNRs, die aus DBBA entstehen, weisen Armchair-Charakter auf.

Es zeigt sich, dass diese Prozessbeschreibung eine Vereinfachung darstellt. Beispielsweise wird nicht die Rolle des Broms auf der Oberfläche nach der Dehalogenierung untersucht. Auch der Einfluss der molekularen Bedeckung auf das GNR Wachstum bleibt unberücksichtigt. Aus diesem Grund wird ein Teil der vorliegenden Arbeit die Untersuchung des schrittweisen temperaturabhängigen Wachstums der GNRs darstellen, um ein detaillierteres Bild über die einzelnen Wachstumsphasen zu gewinnen.

Das Substrat ist für das Wachstum von entscheidender Bedeutung. GNRs wurden nicht nur mit DBBA, sondern auch mit anderen Molekülen erfolgreich hergestellt [67]. Ebenso konnte das Wachstum auf diversen Metallen wie Cu(111)[68], Ag(111)[6] sowie Au(110)[69] beobachtet werden. Im Vergleich zu Au(111) ist bei einem GNR-Wachstum auf Cu(111) die Dehalogenierung bei deutlich geringeren Temperaturen zu beobachten, was auf die deutlich höhere katalytische Aktivität des Kupfers zurückzuführen ist.

Kapitel 3

Selbstorganisation von DBBA auf Au(111) bei Raumtemperatur

Molekulare Selbstanordnung bietet eine praktische Möglichkeit zur Realisierung vielfältiger Nanostrukturen [70]. Die molekulare Selbstanordnung auf Oberflächen wird im Wesentlichen durch die Balance zwischen Molekül-Molekül-Wechselwirkung (MM-WW) und Molekül-Substrat-Wechselwirkung (MS-WW) bestimmt. Die Steuerung der Prozesse kann beispielsweise durch die Substrattemperatur während des Aufdampfens, einem zusätzlichen Heizschritt des Substrats nach der Deposition oder durch die Veränderung der molekularen Bedeckung erfolgen. Im Vergleich zu den intermolekularen Kräften, die die Molekülstruktur bestimmen, sind die Kräfte, welche die Moleküle durch das Substrat erfahren, relativ schwach. Die Stärke der MM-WW bzw. der MS-WW wird im Wesentlichen durch die Struktur der Moleküle und durch das verwendete Substratmaterial bestimmt. Beispielsweise ist das in dieser Arbeit verwendete Au(111)-Substrat im Vergleich zu Cu(111) relativ unreaktiv und daher ein geeigneter Kandidat zur Untersuchung molekularer Selbstanordnung.

In diesem Kapitel wird das bedeckungsabhängige Verhalten der DBBA-Moleküle auf Au(111) bei Raumtemperatur untersucht. Die nominellen molekularen Lagen (ML), definiert in Abschnitt 2.3, werden hierbei zwischen 0,5 ML und 4,7 ML variiert. Ziel dieses Kapitels ist es, möglichst viele Informationen über das DBBA-Molekül und über die bedeckungsabhängige Anordnung auf dem Au(111)-Substrat zu erhalten. In diesem Kapitel beschränkt sich das Anordnungsverhalten allein auf die Menge der Moleküle bzw. den Einfluss des Substrats. Die Moleküle haben noch keine strukturelle Änderung¹ durch das Heizen des Substrats, also durch thermische Einflüsse erfahren. Alle in diesem Kapitel gezeigten Abbildungen sind bei RT gemessen.

3.1 Geringe bis mittlere Bedeckung

In Abb. 3.1 ist das Anordnungsverhalten von DBBA-Molekülen auf Au(111) bei RT für geringe bis mittlere Bedeckungen dargestellt. Abb. 3.1a zeigt eine molekulare Bedeckung von 0,5 ML, während Abb. 3.1b und 3.1c Bedeckungen von jeweils 1,1 ML darstellen. In

¹Weder Dehalogenierung noch Dehydrogenierung. Beide Prozesse würden zu einer Radikalisierung des DBBA führen

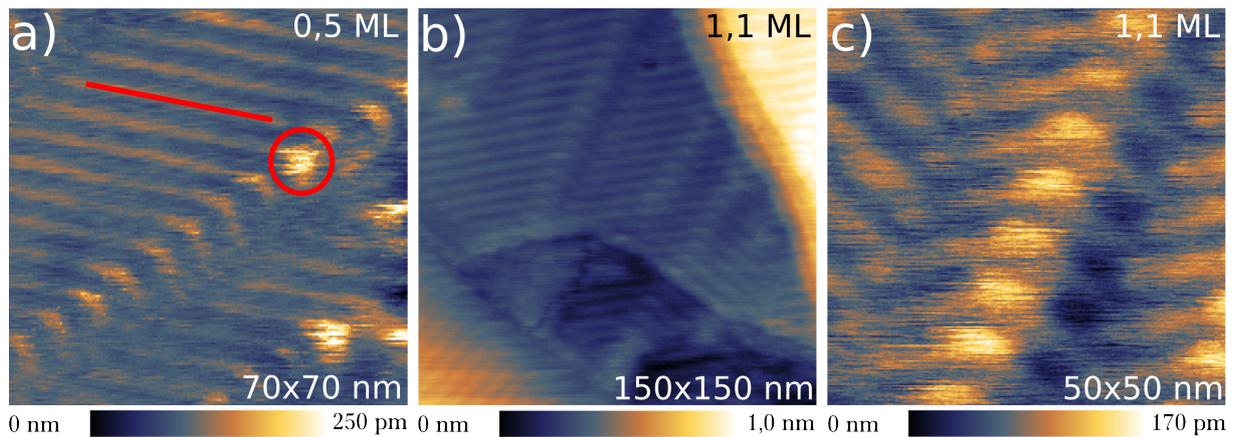


Abbildung 3.1: DBBA auf Au(111) bei geringer molekularer Bedeckung; a) 0,5 ML: DBBA-Moleküle sammeln sich entlang der HB (roter Strich) und clustern an den Ellenbogen (roter Kreis); b) 1,1 ML: Verstärktes Sammelverhalten entlang der HB; c) Vergrößerter Bereich aus b): Verstärkte Clusterbildung an Ellenbogen sichtbar. Es ist keine molekulare Auflösung möglich; a) $\Delta f = -25$ Hz, $Q = 23000$, $A = 8$ nm, $k = 55 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 = 372$ kHz, b)-c) $A = 7$ nm, $k = 43 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 = 351$ kHz.

Abb. 3.1a ist zu erkennen, dass sich die Moleküle, verdeutlicht durch rote Markierungen, entlang der Fischgrätenrekonstruktion (HBR) und speziell an deren Ellenbogen sammeln. An den Ellenbogen kommt es zu einer Clusterbildung der Moleküle. Dieses Verhalten ist typisch, da die Ellenbogenregion die reaktivsten Stellen auf dem Substrat darstellen. Bei dieser geringen Bedeckung wird die DBBA-Organisation durch das Substrat bestimmt. Offenbar ist der Einfluss der SM-WW deutlich größer als der Einfluss der MM-WW. Wird die molekulare Bedeckung auf 1,1 ML erhöht, ist keine gravierende Änderung zu beobachten. Abb. 3.1b zeigt eine Übersichtsmessung, in welcher wiederum die Agglomeration der DBBA-Moleküle entlang der HBR erkennbar ist. Abb.3.1c stellt einen Ausschnitt von Abb. 3.1b dar. Hier ist ersichtlich, dass sich die Clusterbildung an den Ellenbogen verstärkt hat. Bei einer Bedeckung von 1,1 ML ist also der Einfluss des Substrates auf das Ordnungsverhalten ebenfalls größer als der Einfluss der molekularen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen DBBA-Molekülen. Molekulare Auflösung in den Messungen, also das Abbilden der einzelnen Moleküle, ist bei beiden Bedeckungen nicht möglich. Dies ist wahrscheinlich auf die relativ hohe Beweglichkeit der Moleküle bei Raumtemperatur auf der Oberfläche zurückzuführen.

3.2 Hohe Bedeckung

Die Abbildungen 3.2a-c zeigen das Resultat einer molekularen Bedeckung von 1,6 ML. Bei dieser Bedeckung formen die DBBA-Moleküle Inseln verschiedener Formen und Größen. Die roten Bereiche markieren Inselränder, welche deutlich den Richtungen der HBR folgen. Ob alle Inselränder von der Substratsymmetrie beeinflusst sind, kann bei dieser Bedeckung bzw. in der dazugehörigen Messreihe nicht gesagt werden. Neben den Inseln scheinen sich die Moleküle weiterhin auf der HBR der Oberfläche zu sammeln. Der blau markierte Bereich in Abb. 3.2c zeigt ein ähnliches Molekülverhalten wie in Abb. 3.1b. Es ist anzunehmen, dass das Inselwachstum von Clustern an der HBR ausgeht, sobald diese

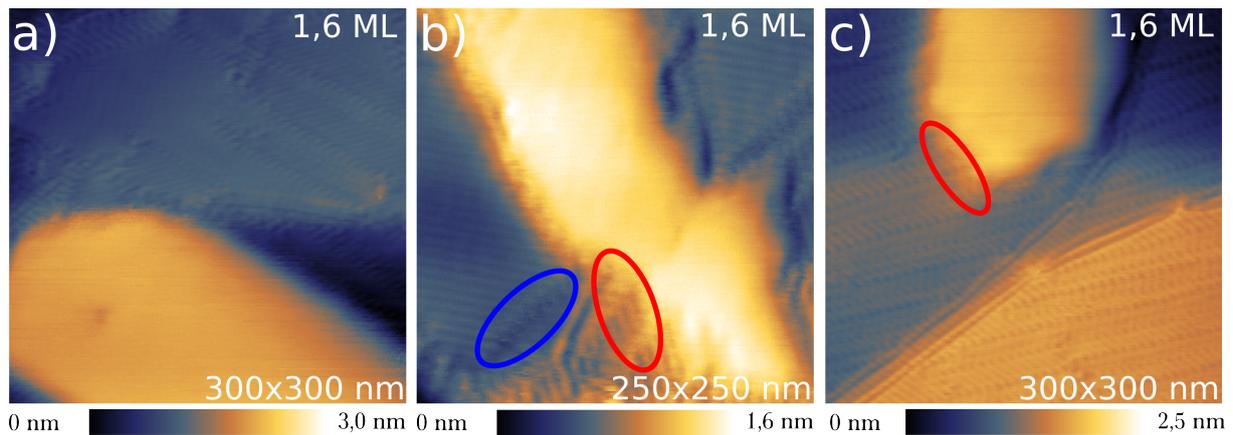


Abbildung 3.2: DBBA auf Au(111) bei hoher molekularer Bedeckung; a)-c) = 1,6 ML; DBBA-Moleküle ordnen sich zu Inseln unterschiedlicher Größen und Formen. Der Verlauf der Ränder ist teilweise von HBR beeinflusst (rote Markierung). DBBA Agglomeration entlang HBR und Ellenbogen (blaue Markierung) ist schwach erkennbar; a) $\Delta f = -13$ Hz, b) $\Delta f = -17$ Hz, c) $\Delta f = -12$ Hz, a)-c) $Q = 15500$, $A = 7$ nm, $k = 43 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 = 351$ kHz.

eine kritische Größe erreichen. Ab diesem Punkt übersteigt die MM-WW, durch welche die Inseln stabilisiert werden, die SM-WW. Auf den Inseln kann eine interne Struktur beobachtet werden. Diese wird im Folgenden noch diskutiert. In den Abbildungen 3.3a - d ist das Resultat einer molekularen Bedeckung von $\sim 1,7$ ML dargestellt. Die Höhe der Bedeckung könnte aufgrund einer Temperaturabweichung am Molekülverdampfer während des Aufdampfprozesses leicht höher ausfallen. Abb. 3.3a zeigt ein Übersichtsbild mit drei Goldterrassen. Auf der oberen Terrasse ist eine deutlich homogene Streifenbildung zu erkennen. Die Richtung ist durch die schwarz gepunktete Linie hervorgehoben. Die Terrasse zeigt einen Defekt, an dem das Streifenwachstum unterbrochen wird. Die beiden tiefer liegenden Terrassen zeigen nur die Oberflächenrekonstruktion. Ein vergrößerter Bereich der oberen Terrasse ist in Abb. 3.3b dargestellt. Hier wird die Streifenbildung noch deutlicher. Diese Streifen sind auch in der molekularen Auflösung der Inseln in Abb. 3.2 zu finden. Dort muss allerdings ein deutlich kleinerer Messbereich auf den Inseln gewählt werden um diese sichtbar zu machen, da es generell bei kleineren Objekten zu Schwingungen bzw. Vibrationen durch den Scanprozess kommen kann, welche eine molekulare Auflösung erschweren. Zudem sind die Moleküle an den Inselrändern beweglich, so dass nur in den Insel-Zentren eine hinreichend hohe Stabilität der Moleküle untereinander vorherrscht, um molekulare Auflösung zu erzielen.

Abb. 3.3a zeigt, dass die Streifenbildung, also das Inselwachstum die komplette obere Terrasse bedeckt. Dies zeigt, dass die Inseln solange in die Breite wachsen, bis sie auf ein Hindernis, in diesem Fall eine Stufenkante stoßen. Ob das orientierte Inselwachstum über Stufenkanten herausragen kann, bleibt zu diesem Zeitpunkt noch unbeantwortet. Die Streifenrichtung scheint generell durch den Verlauf der HBR vorgegeben, allerdings wird durch Abb. 3.3b deutlich, dass sich das Streifenwachstum über die Ellenbogen der HBR erstreckt. Ein Richtungswechsel in der Oberflächenrekonstruktion hat also in diesem Fall keinen Einfluss auf das Wachstum der Streifen. Der Verlauf der HBR ist in Abb. 3.3b durch gepunktete Linien verdeutlicht. Abb. 3.3c zeigt eine Region auf der Substratoberfläche, in der das Streifenwachstum deutlich von der Oberflächenrekonstruktion beeinflusst wird.

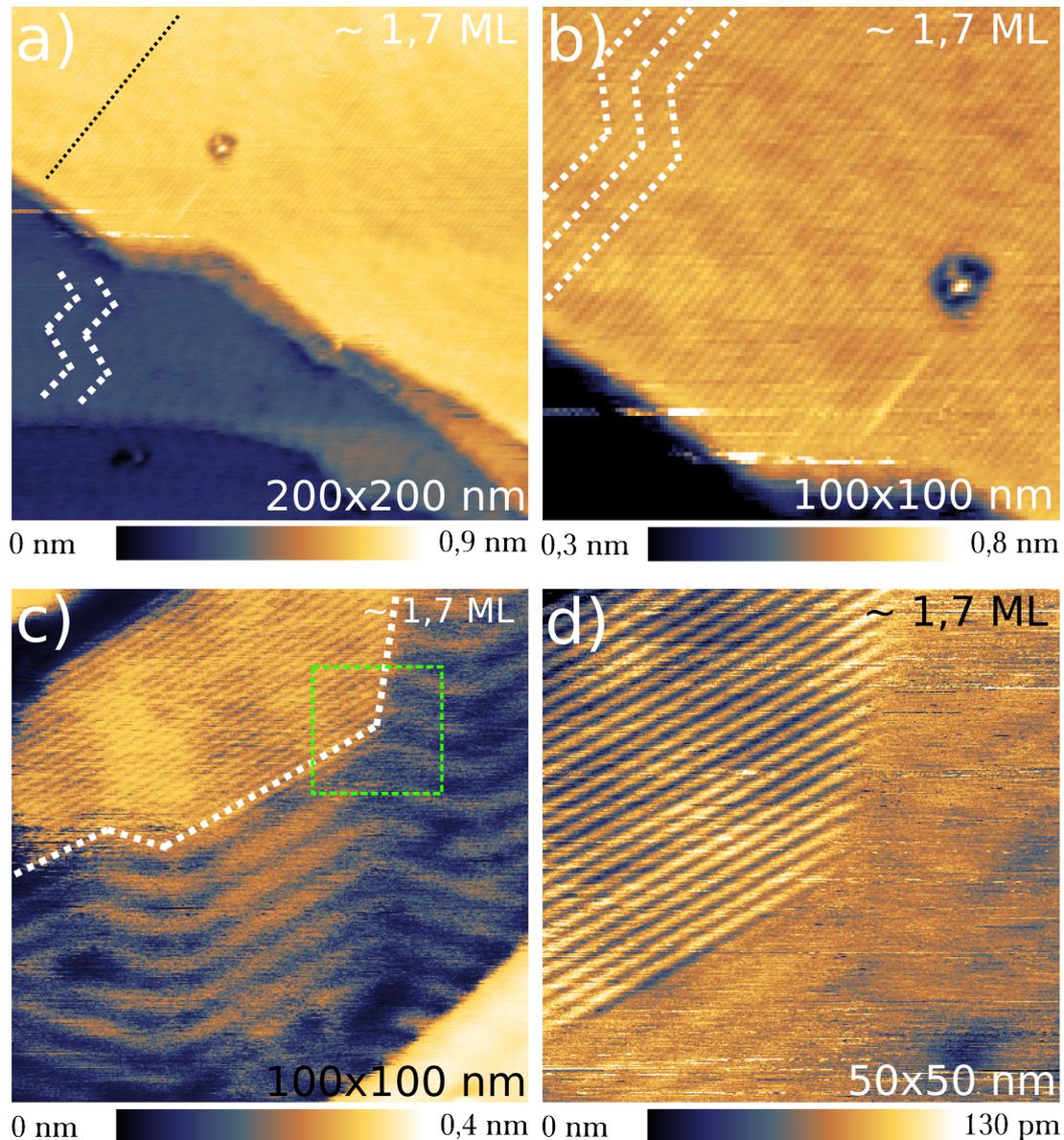


Abbildung 3.3: DBBA auf Au(111) bei hoher molekularer Bedeckung; a)-d) $\sim 1,7$ ML; DBBA-Moleküle ordnen sich über komplette Terrassen zu streifenförmigen Inseln an, deren Richtung von der HBR vorgegeben ist; a) Streifenwachstum auf oberster Au(111)-Terrasse, DBBA-Ordnung entlang Oberflächenrekonstruktion auf den darunterliegenden Terrassen; b) Vergrößerter Bereich der oberen Terrasse aus a), die gepunkteten Linien markieren den Verlauf der HBR; c) Inselwachstum begrenzt durch die HBR. Koexistenz zwischen Inselbildung und ungeordneter DBBA-Ansammlung auf gleicher Terrasse; d) Vergrößerter Bereich von c) (grüne Markierung). Die Form der Insel ist durch Ellenbogen und Verlauf der HBR klar begrenzt; a) $\Delta f = -11$ Hz, b) $\Delta f = -11$ Hz, c) $\Delta f = -14$ Hz, d) $\Delta f = -20$ Hz, a)-d) $Q = 13000$, $A = 8$ nm, $k = 50 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 = 362$ kHz.

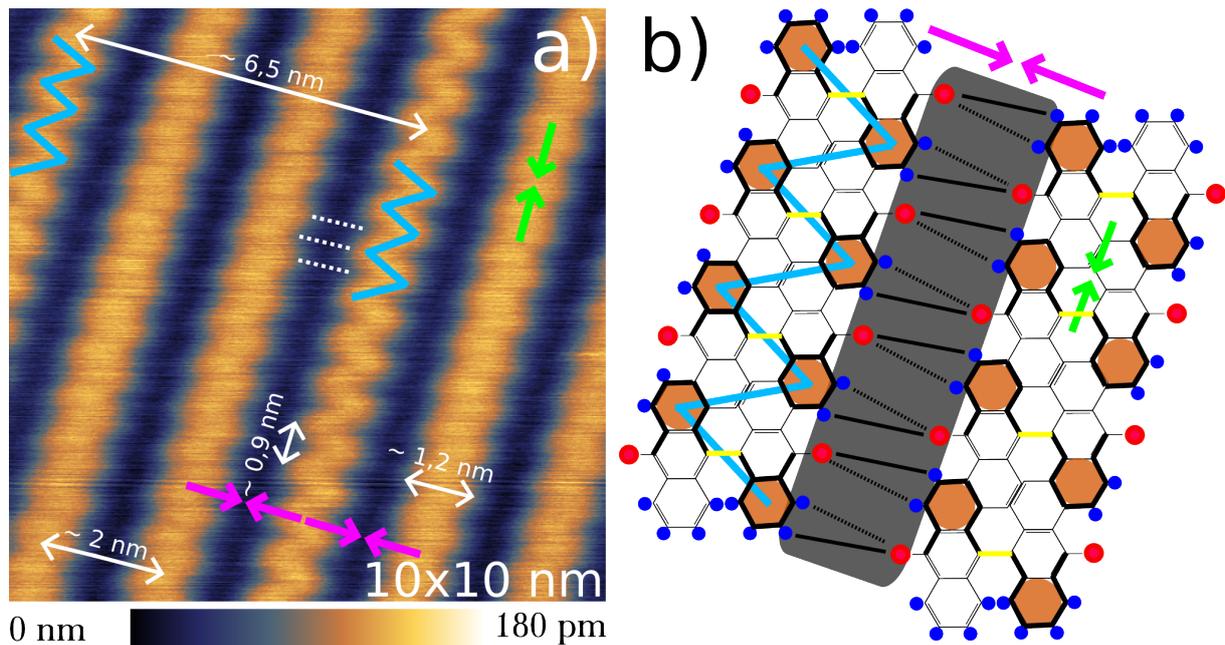


Abbildung 3.4: Abbildung der inneren Struktur der Inseln bei hoher Bedeckung und theoretisches Modell zu deren Entstehung; a) Abbildung eines kleinen Bereichs innerhalb einer Insel. Die äquidistanten Streifen besitzen Zickzag-Charakter. Die grünen- und magentafarbenen Pfeile symbolisieren die zu Streifen- bzw. Inselbildung notwendigen attraktiven Kräfte zwischen den Molekülen; b) Modell zur Streifen- bzw. Inselentstehung. Die Streifen existieren durch π - π -Stapelung benachbarter Moleküle, während die Inselbildung auf dem Modell der Halogenbrücken zwischen den Inseln benachbarter Streifen beruht (grauer Bereich). Detaillierte Erklärung des Modells erfolgt im Text; a) $\Delta f = -57 \text{ Hz}$, $Q = 34000$, $A = 7 \text{ nm}$, $k = 43 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 = 351 \text{ kHz}$.

Die grüne Markierung zeigt die Position des Messbereichs, dargestellt in Abb. 3.3d. Die punktierte Linie trennt die geordnete Region, in der die Moleküle Streifen bilden, von der ungeordneten Region, in der die Moleküle sich entlang der HBR sammeln. Anhand von Abb. 3.3c ist klar ersichtlich, dass das Streifenwachstum durch die Ellenbogen gestoppt wird und die Streifenrichtung der Richtung der HBR folgt. In Abb. 3.3a liegt eine klare Trennung vor. Auf der obersten Terrasse ordnen sich die DBBA-Moleküle komplett in Streifen, während auf den beiden darunter liegenden Terrassen nur eine Agglomeration entlang der HBR vorliegt. In Abb. 3.3c und Abb. 3.3d liegt eine Koexistenz dieser beiden Phasen innerhalb ein und derselben Terrasse vor. Die Ursache, warum auf den beiden unteren Terrassen in Abb. 3.3a kein Streifenwachstum stattfindet, scheint in der Häufigkeit der Richtungswechsel der HBR auf einem relativ kleinen Gebiet begründet. Die gestrichelten Linien verdeutlichen die Existenz von 3 Ellenbogen auf der relativ kleinen, mittleren Terrasse. Ein hinreichend häufiger Richtungswechsel auf einem hinreichend kleinen Gebiet unterdrückt also die Streifenbildung gänzlich. Im Folgenden soll der Mechanismus, der zu der Streifen- bzw. zu der Inselbildung führt, genauer untersucht werden. Hierfür ist es nötig, den Messbereich auf den Inseln deutlich zu verkleinern.

Abb. 3.4a zeigt einen kleinen Messbereich auf einer molekularen Insel. Deutlich ist zu erkennen, dass die Streifen äquidistant angeordnet sind und einen zickzaggförmigen Charakter, markiert in blau, aufweisen. Die Abbildung beinhaltet die ungefähren Abmessungen der Streifenbreite ($\sim 1,2 \text{ nm}$), den Abstand zueinander ($\sim 2 \text{ nm}$) sowie den Abstand von

Spitze zu Spitze innerhalb eines Streifens ($\sim 0,9$ nm). Auffallend ist die Tatsache, dass der Zigzag-Charakter der einzelnen Streifen unterschiedlich stark ausgeprägt ist und dass sich benachbarte Streifen derart anordnen, sodass sich nie die benachbarten Spitzen direkt gegenüber liegen. Dies verdeutlichen die gestrichenen Linien in Abb. 3.4a.

Generell sind mindestens zwei verschiedene attraktive Kräfte nötig, um die Formation der Inseln zu ermöglichen. Eine Kraft muss derart zwischen den DBBA-Molekülen wirken, sodass stabile Streifen entstehen können. Die andere Kraft muss zwischen den Molekülen benachbarter Streifen auftreten, um diese zusammen zu halten und damit für das Inselwachstum zu sorgen. Die Kräfte für die Streifenbildung sind in Abb. 3.4a durch grüne, die für die Inselbildung durch magentafarbene Pfeile symbolisiert. Mit Hilfe der schematischen Darstellung der Moleküle bzw. der auftretenden Kräfte in Abb. 3.4 soll an dieser Stelle ein Modell zu den entstehenden molekularen Kräften vorgestellt werden.

Wie bereits anfänglich erwähnt, kann davon ausgegangen werden, dass das DBBA-Molekül nach dem Auftreffen auf der Oberfläche bei RT intakt ist, also die Bromatome noch nicht verloren hat, welche allerdings nicht in den Messungen abgebildet werden können. Die Berechnungen in [55] sowie die für diese Arbeit durchgeführten Berechnungen von K. Fink, dargestellt in Abb. 2.14 zeigen, dass das Substrat eine anziehende Wirkung auf das Molekül ausübt und der annähernd rechte Winkel zwischen den beiden Anthraceneinheiten auf $\sim 30^\circ$ verringert wird. Dieses Phänomen verringert zwar den dreidimensionalen Charakter des Moleküls, dennoch sollte dieser weiterhin vorhanden sein. Die orange markierten Molekülteile in Abb. 3.4b sind die Anthracenteile des DBBA, welche nach oben stehen und somit für den Zigzag-Charakter verantwortlich sind. Zusätzlich sind die aus der Ebene heraus stehenden Anthraceneinheiten der einzelnen Moleküle mit stärkeren schwarzen Linien umrandet. In gelb sind die C-C-Verbindungen, die die beiden Anthraceneinheiten der DBBA-Moleküle verbindet, markiert. Des Weiteren sind in Abb. 3.4b die Wasserstoffatome an den Molekülrändern in blau und die Bromatome in rot symbolisch dargestellt. Wie beispielsweise in [71] beschrieben, sind Aromate in der Lage, sich durch Stapelung bzw. Überlappung einzelner Ringe anzuordnen. Hierbei ist das elektronegative Potential eines Ringes von Molekül A mit dem elektropositiven Potential eines Ringes von Molekül B gekoppelt. Dieser Bindungstyp wird auch π - π -Stapelung² (π - π -WW) genannt und kann zu verschiedenen molekularen Ausrichtungen führen. Da die genaue Überlagerung der benachbarten Moleküle nicht bekannt ist, bzw. aus Gründen der Übersichtlichkeit, sind in Abb. 3.4b die Molekülränder, die zur π - π -WW beitragen, nur angrenzend und nicht überlappend dargestellt. Der grüne Doppelpfeil symbolisiert auch in diesem Fall die anziehende Wechselwirkung der benachbarten Moleküle durch die eben besprochene WW der Aromate. Es sei ausdrücklich erwähnt, dass es sich bei der Darstellung in Abb. 3.4b nicht, wie es die Darstellung suggerieren könnte, um eine zusammenhängende Graphenschicht handelt.

Das Inselwachstum ist nur durch attraktive Wechselwirkung zwischen den Molekülen der benachbarten Streifen möglich. Die dunkle Region in Abb. 3.4a entspricht der mit grau markierten Region in Abb. 3.4b. Ein Modell zu der vorhandenen Bindung ist dort mit jeweils zwei Wasserstoffatomen und einem Bromatom angedeutet. Es ist vorstellbar, dass das Br-Atom mit den Wasserstoffen eine Bindung eingeht. Welche Bindungsverhältnisse genau hier vorliegen bzw. wie stark die Bindungskräfte zwischen den beteiligten Atomen sind, kann an dieser Stelle nicht gesagt werden. Allerdings sollte die zustande kommende

²engl: π - π -stacking

Bindung durch das Sigma-Loch der Halogenbindung stark gerichtet sein. Theoretisch ist, wie in [64] berichtet, auch eine Br-Br Bindung möglich. Letztendlich ist das dargestellte Modell ohne zusätzliche DFT-Rechnungen weder zu verifizieren, noch zu falsifizieren, bietet aber eine durchaus logische, mögliche Anordnungsvariante der Moleküle auf der Oberfläche. Kürzlich konnten Kawai *et al.* durch SFM-Messungen bei tiefen Temperaturen und mit CO-funktionalisierten Messspitzen die Halogenbindungen zwischen Fluor-substituierten, aromatischen Molekülen abbilden und sogar den Bindungsabstand bestimmen [72]. Mit dem für die vorliegende Arbeit verwendeten Messaufbau ist eine derartige Auflösung nicht zu realisieren.

Wie bereits anfänglich erwähnt und in Abb. 3.4a ersichtlich, zeigen die Streifen unterschiedlich stark ausgeprägten Zigzag-Charakter, den wir auf die dreidimensionale Struktur des Moleküls zurückgeführt haben. Wie bereits besprochen, verringert das Substrat den Winkel zwischen den Anthracenmolekülen und schwächt somit den Zigzag-Charakter ab. Die beiden stark ausgeprägten, mit blau markierten Streifen in Abb. 3.4a haben einen Abstand von $\sim 6,5$ nm zueinander. Dieser entspricht in etwa dem Abstand der fcc-Regionen der HBR. Somit scheint es, dass die verschiedenen Regionen (fcc, hcp bzw. Übergangsbereiche) der Oberflächenrekonstruktion eine unterschiedlich starke Anziehungskraft auf die DBBA-Moleküle ausüben. Wird die Messspitze etwas näher an die Oberfläche gebracht und die Messung an gleicher Position wiederholt, offenbart sich bei allen Streifen ein ausgeprägter Zigzag-Charakter. Dies beweist, dass der Bindungsmechanismus, welcher zu dem Streifenwachstum führt bzw. diese verbindet, stets der selbe ist.

3.3 Sehr hohe Bedeckung

Abschließend wird in diesem Kapitel untersucht, welchen Einfluss eine drastische Erhöhung der molekularen Bedeckung auf das Ordnungsverhalten hat. Hierfür wird die Bedeckung auf 4,7 ML erhöht. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.5 dargestellt. Es zeigt sich, dass

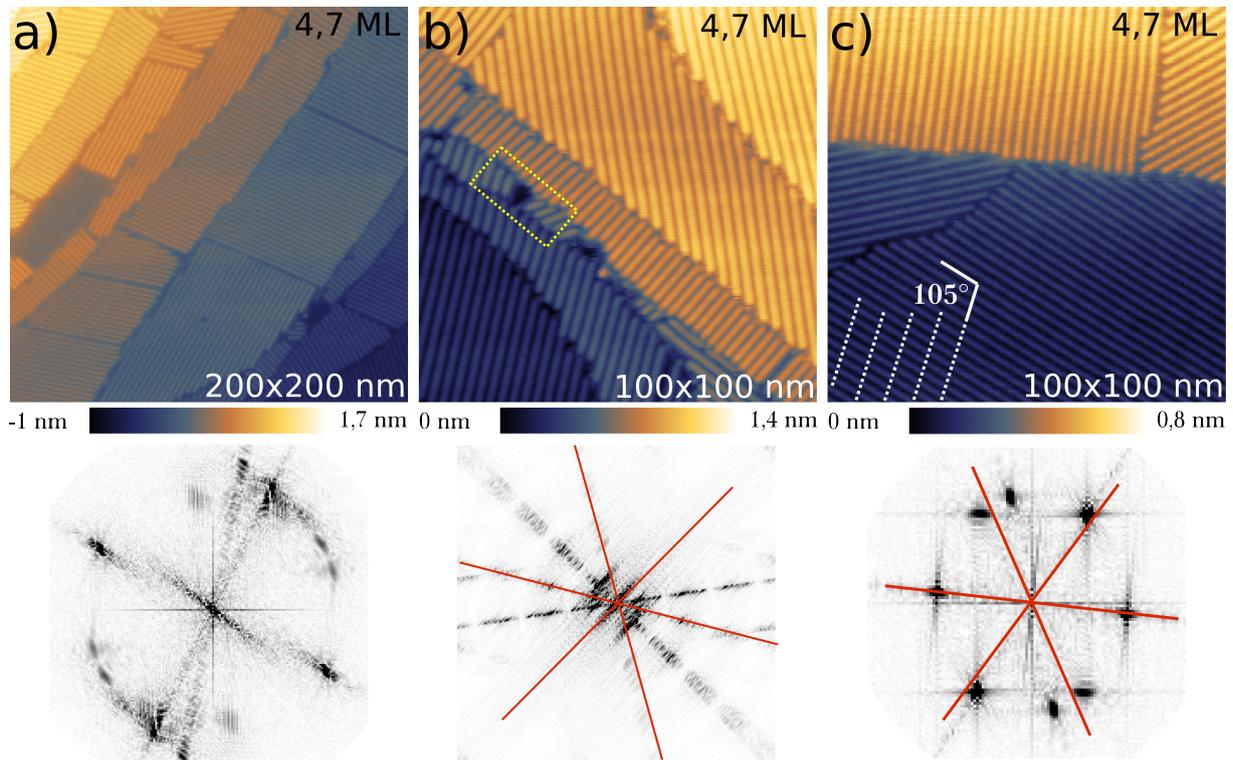


Abbildung 3.5: DBBA auf Au(111) bei einer sehr hohen molekularen Bedeckung von 4,7 ML. Die Goldterrassen sind durchweg mit streifenförmigen Inseln bedeckt. Unter jeder SFM-Abbildung ist die 2D-Fourier-Transformierte (2D-FFT) der Streifen gezeigt; a) Übersichtsmessung: Insel- bzw. Streifenwachstum endet an Stufenkanten. Die Streifen ändern teilweise innerhalb einer Terrasse die Richtung. Die 2D-FFT zeigt eine breite Winkelverteilung; b) Abbildung der Streifen an anderer Position auf der Probe. Die auftretenden Winkel sind stark von der sechszähligen Substratsymmetrie beeinflusst und die Anzahl der abweichenden Winkel ist reduziert; c) In weiß ist die Richtung der HBR hervorgehoben, über welche die Streifen auf der unteren Terrasse wachsen. Die 2D-FFT der Streifen zeigt ebenfalls deutlich deren hexagonale Vorzugsrichtung, neben welcher noch ein weiterer Winkel existiert; a) $\Delta f = -29$ Hz, b) $\Delta f = -12$ Hz, c) $\Delta f = -13$ Hz, a)-c) $Q = 18000$, $A = 7$ nm, $k = 40 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 = 340$ kHz.

die Au(111)-Oberfläche komplett mit streifenförmigen Inseln bedeckt ist. Die Au(111)-Oberflächenrekonstruktion darunter ist nicht zu erkennen. Abb. 3.5a zeigt ein Übersichtsbild über die Streifenbildung in Anwesenheit von acht Stufenkanten bzw. auf unterschiedlich großen Terrassen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Streifenorientierung nicht über die einzelnen Terrassen hinausragt. Im Vergleich zum Molekülwachstum aus Abb. 3.3a ist auch Streifenwachstum auf sehr kleinen Goldterrassen vorzufinden. Innerhalb gleicher Terrassen ändern die Streifen ihre Richtung. Die 2D-Fourier-Transformierte (2D-FFT) zeigt eine sehr breite Winkelverteilung. Eine deutliche, vom Substrat ausgehende Ordnung ist nicht zu erkennen. Die Anordnung erscheint somit relativ willkürlich. Für die 2D-FFT

wurde jeder erkennbare Streifen in den SFM-Messungen durch einen Strich gleicher Breite ersetzt. Die so entstandene Maske, welche die Streifen repräsentiert, wurde dann einer 2D-FFT unterzogen

Anhand der gelben Markierung in Abb. 3.5b wird deutlich, dass die Streifen auch auf kleinsten Terrassen wachsen und selbst dort ihre Richtung ändern können. Auf der kleinsten Terrasse sind deutlich vier unterschiedliche Vorzugsrichtungen zu erkennen. Die 2D-FFT in Abb. 3.5b zeigt eine, von der Substratsymmetrie dominierte Winkelverteilung. Somit existieren auf der Oberfläche Bereiche, in denen, neben der willkürlichen Verteilung aus Abb. 3.5a, eine sechszählige Anordnung zu beobachten ist.

Abb. 3.5c zeigt das Streifenwachstum auf zwei großen Terrassen. Mit weißen Linien ist der in der Abbildung sehr schwache Verlauf der HBR verstärkt, welcher sich nur sehr schwach durch ~ 7 nm äquidistante Schattenbereiche abzeichnet. Die Streifenbildung kreuzt die HBR in einem Winkel von $\sim 105^\circ$. Aus der 2D-FFT ist ersichtlich, dass die Streifen zwar einer deutlichen 60° -Symmetrie folgen, jedoch ein weiterer, nicht auf die Substratsymmetrie zurückzuführender Winkel existiert. Ein Blick auf Abb. 3.6 verdeutlicht den

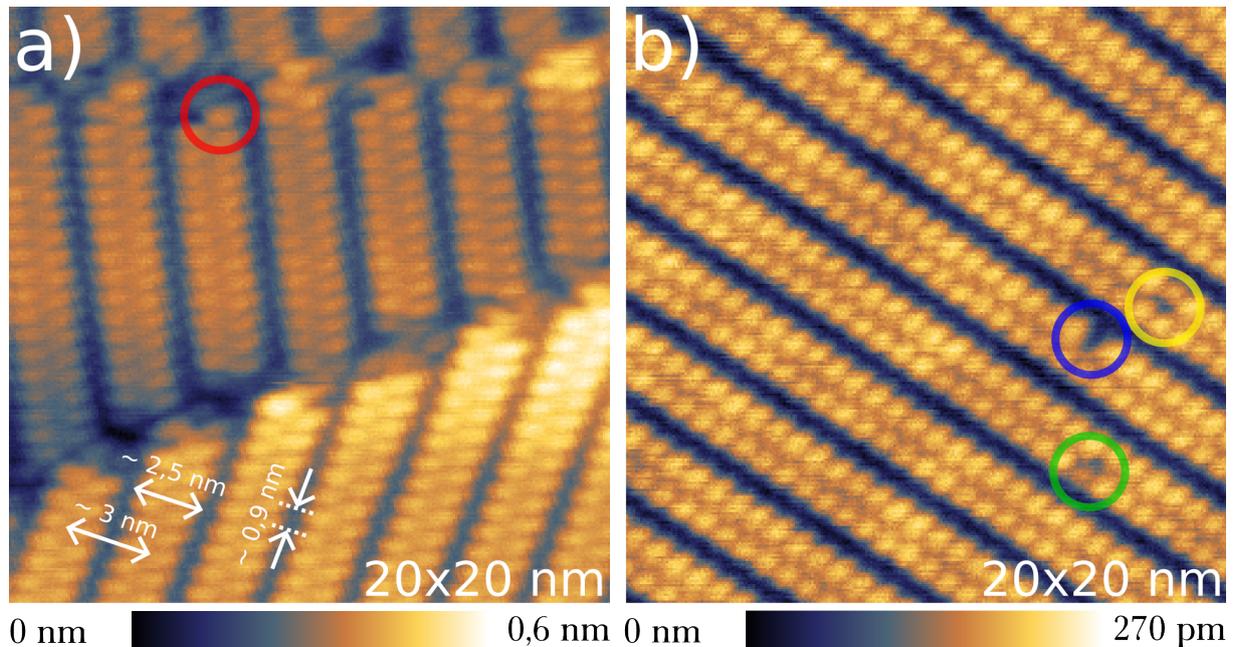


Abbildung 3.6: Abbildung der inneren Struktur der Streifen bei sehr hoher molekularer Bedeckung; a) Streifenwachstum über drei Terrassen. Die Streifen besitzen Zigzag-Charakter und bestehen scheinbar aus runden Einheiten. An den Stufenkanten verliert sich die strukturelle Integrität und die Streifenbildung durch die einzelnen runden Einheiten (markiert mit rot) endet; b) Streifenwachstum mit Defekten und Einfluss der HBR. Die dunkleren Regionen auf den Streifen sind auf den Einfluss der HBR zurückzuführen. Mit farblich unterschiedlichen Ringen sind die verschiedenartigen Defekte markiert; a) $\Delta f = -25$ Hz, b) $\Delta f = -20$ Hz, a)-b) $Q = 18000$, $A = 7$ nm, $k = 40 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 = 340$ kHz.

Zigzag-Charakter der Streifen und ihren äquidistanten Abstand zueinander. Abb. 3.6a zeigt eine Nahaufnahme des Streifenwachstums über drei unterschiedliche Terrassen. In dieser sind, wie auch in Abb. 3.4 für hohe Bedeckung, die für diese Bedeckung charakteristischen Abmessungen der Streifen eingetragen. Ein Vergleich der Werte beider Messungen zeigt, dass bei der sehr hohen Bedeckung die Streifenbreite ($\sim 2,5$ nm) deutlich größer

ist. Auch der Abstand zum nächsten Nachbarn ($\sim 3,0$ nm) ist deutlich größer. Allerdings ist der Abstand der Zacken ($\sim 0,9$ nm) innerhalb der jeweiligen Streifen vergleichbar. Die Anordnung ist ebenfalls derart, dass sich keine Zacken direkt gegenüberliegender Streifen auf gleicher Höhe befinden. Die Gemeinsamkeiten lassen darauf schließen, dass es sich nicht um einen gänzlich anderen molekularen Bindungsmechanismus handelt.

Die Streifen verlieren an den Stufenkanten ihre Stabilität. Dort wird deutlich, dass sie aus einzelnen kreisrunden Einheiten zu bestehen scheinen, was bei den Strukturen in Abb. 3.4 nicht der Fall ist. Eine dieser Einheiten ist in rot markiert. Abb. 3.6b zeigt das Wachstum auf einer flachen Terrasse. Innerhalb der Streifen sind verschiedenartige molekulare Defekte zu beobachten. Diese sind in verschiedenen Farben dargestellt. Gelb markiert ist ein Defekt in der Mitte eines Streifens. Blau zeigt eine komplett fehlende Einheit und grün verdeutlicht einen oberflächlichen Defekt, unter welchem eine tiefer liegende, kreisrunde Struktur vorhanden ist. Der Vergleich zwischen dem grünen und dem blauen Defekt lässt vermuten, dass die einzelnen, kreisrunden Strukturen durch die Stapelung einzelner Moleküle via π - π -Stapelung entstehen.

Bei genauer Betrachtung von Abb. 3.6b zeigt sich der Einfluss der HBR auf die Streifen durch die Anwesenheit regelmäßiger, dunkler Regionen innerhalb der Streifen. Allerdings führt im Fall der sehr hohen Bedeckung die attraktive WW nicht, wie bei der hohen Bedeckung in Abb. 3.4a, zu einer Unterdrückung der Zigzag-Struktur, sondern nur zu einer geringfügig niedrigeren Höhe der Streifen in dieser Region. Dies lässt sich vermutlich auf die deutlich höhere Molekülmenge zurückführen. Ausgehend von einer Stapelung der Moleküle durch π - π -Stapelung wäre zu erwarten, dass die Moleküle, welche in direktem Kontakt zum Substrat stehen, eine maximale Winkelverkleinerung zwischen den Anthracenmolekülen erfahren. Die Moleküle, die sich auf den vorhandenen ansammeln, hätten einen größeren Abstand zum Substrat und würden folglich weniger von der attraktiven WW „spüren“, was zu einer schwächeren Winkelveränderung führen würde. Ab einer hinreichend großen Molekülmenge bzw. einem hinreichend großen Abstand zur Au(111)-Oberfläche sollte der Substrateinfluss auf die oberste Molekülschicht vernachlässigbar sein. Ein Vergleich zwischen der Streifen- bzw. Inselbildung für hohe Bedeckung aus Abb. 3.3 und der Inselbildung für sehr hohe Bedeckung ergibt Gemeinsamkeiten aber auch deutliche Unterschiede. Beide Strukturen weisen eine Zigzag-Form und äquidistante Abstände auf. Für die hohe Bedeckung folgt die Streifenrichtung der Oberflächenrekonstruktion. Bei sehr hoher Bedeckung wird diese, wie in Abb. 3.5b und 3.6b dargestellt, gekreuzt. Die Richtung der Streifen ist in beiden Fällen durch die hexagonale Substratsymmetrie beeinflusst, allerdings sind bei sehr hoher Bedeckung Regionen vorhanden, in denen die Winkelverteilung relativ willkürlich erscheint. Es stellt sich somit abschließend die Frage, ob die erhaltenen Strukturen bei sehr hoher Bedeckung mit Hilfe des Modells in Abb. 3.4 erklärt werden können. Es ist möglich, dass durch fortwährende π - π -Stapelung der Anthraceneinheiten, die einzelnen Moleküle in die Höhe wachsen, während sie sich weiterhin durch Halogenbrücken zu den Molekülen benachbarter Streifen binden. Allerdings ist es auch, bedingt durch die verschiedenen in [71] beschriebenen Bindungstypen möglich, dass zwischen den Streifen hoher Bedeckung und den Streifen sehr hoher Bedeckung eine Änderung der molekularen Anordnung stattfindet. Auch kann, wenn auch relativ unwahrscheinlich, eine Änderung der molekularen Struktur der DBBA-Moleküle nicht ausgeschlossen werden. Um dies zu untersuchen, müsste das molekulare Ordnungsverhalten in kleinen Schritten zwischen den beiden Bedeckungen untersucht werden.

Die bedeckungsabhängigen Studien der DBBA-Moleküle auf Au(111) haben gezeigt, dass das DBBA-Molekül stark ausgeprägte Selbstanordnungseigenschaften besitzt. Für niedrige Bedeckungen dominiert der Einfluss des Substrats und die Moleküle agglomerieren entlang der Oberflächenrekonstruktion. Ab einer gewissen mittleren Bedeckung überwiegt die MM-WW und die DBBA-Moleküle formen sich zu Inseln, welche aus äquidistanten, zigzagförmigen Streifen bestehen. Diese Formierung scheint auf dem Überlapp der Anthraceneinheiten unterschiedlicher Ringe (π - π -Stapelung), sowie der Anwesenheit von Halogenbrücken zu basieren. In dieser mittleren Bedeckung ist eine Koexistenz von einer ungeordneten Phase, in welcher sich die DBBA-Moleküle entlang der HBR sammeln und der eben genannten Streifenbildung zu beobachten, was für eine Balance zwischen MM- und MS-WW spricht. Eine deutliche Erhöhung der molekularen Bedeckung sorgt für dominierendes molekulares Inselwachstum. In diesem Stadium äußert sich der Substrateinfluss in der hexagonalen Symmetrie, welche die Richtung der Streifen beeinflusst und in einer teilweise geringfügig niedrigeren Höhe der Streifen an Positionen, welche mit den fcc-Regionen der HBR übereinstimmen. Dies zeigt deutlich Abb. 3.5c, in welcher die weißen Striche die fcc-Periodizität von ~ 7 nm hervorheben. An diesen Stellen ist die Höhe der Streifen geringfügig kleiner. Der 60° -Charakter ist bei sehr hoher Bedeckung nicht auf der kompletten Oberfläche zu beobachten. Es existieren Winkelabweichungen, welche höchstwahrscheinlich auf eine, die Ordnung störende MM-WW zurückzuführen ist. Eine theoretische Behandlung der molekularen Bindungsmöglichkeiten mit Hilfe von DFT-Berechnungen ist an dieser Stelle unerlässlich, um die exakten Bindungsverhältnisse zu klären.

Kapitel 4

Untersuchung des Wachstums von Graphenstreifen auf verschiedenen Substraten

Nachdem im letzten Kapitel die bedeckungsabhängige Selbstorganisation von DBBA auf Au(111) bei Raumtemperatur beschrieben wurde, wird im folgenden Kapitel der temperaturgesteuerte Wachstumsprozess der GNRs behandelt. In den folgenden Experimenten wird gezeigt, dass der Wachstumsprozess komplexer ist als ursprünglich beschrieben [6] (siehe Abb. 2.16) und weitere Phasen durchläuft.

Das Wachstum der verschiedenen GNR-Zwischenstrukturen wird auf kommerziellem Gold auf Glimmer untersucht. Um elektrische Kontaktierung der Graphenstreifen mittels elektromigrierter metallischer Kontakte zu ermöglichen, wird der Wachstumsprozess auf die Au(111)-Proben auf Saphir übertragen.

Die Parameter für das Wachstum der GNRs auf Saphir können jedoch nicht direkt von den Glimmerproben übernommen werden, wegen der u.a. stark unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeit der Materialien. Die optimalen GNR-Wachstumsparameter werden zunächst an 200 nm dicken Goldschichten auf Saphir identifiziert. Danach wird versucht, den Prozess auf einen ~ 28 nm dicken, bereits elektromigrierten Au-Steg zu übertragen. Die unterschiedlichen EM-Proben sind in Kapitel 2 beschrieben. Alle in Kapitel 4 dargestellten SFM-Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt und die molekulare Bedeckung beträgt, falls nicht anders angegeben, 1,4 ML.

4.1 Au(111) auf Glimmer: Wachstumsschritte

Der Wachstumsprozess der Graphenstreifen erfolgt, wie bereits in 2.4 beschrieben, mindestens dreistufig. Der erste Schritt, das Aufdampfen der Moleküle auf ein vorgeheiztes Substrat erfolgt, um eine sofortige Dehalogenierung einzuleiten. Alternativ kann auf ein kaltes Substrat aufgedampft und anschließend geheizt werden. Im Zuge der Diplomarbeit von K. Bytyqi [36] wurde bereits das temperaturabhängige Verhalten von DBBA auf Au(111) im Temperaturbereich zwischen ~ 180 °C und ~ 300 °C untersucht.

Dabei zeigte sich, dass sich abhängig von Substrattemperatur und Bedeckung die Morphologie der Molekülanordnung auf der Oberfläche ändert. Eine höhere Substrattemperatur

hat ein stärkeres Diffusionsverhalten der Moleküle zur Folge [73]. Das Aufdampfen der Moleküle auf ein vorgeheiztes Substrat zwischen ~ 180 °C und ~ 250 °C führt bei hinreichend hoher Bedeckung ($\sim 0,9$ ML) dazu, dass zwei unterschiedliche Molekülphasen auf der Oberfläche entstehen. Zum einen ordnen sich die Moleküle entlang der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche, insbesondere an den Ellenbogen an. Molekulare Auflösung der SFM-Messung ist in dieser Anordnung nicht erreicht worden. Zum anderen formieren sich die Moleküle zu Inseln, welche eine streifenartige Struktur aufweisen. Bei niedriger Bedeckung ist die Inselbildung unterdrückt und die Anordnung folgt der HB-R. Wird das Substrat weiter geheizt, werden die zuvor großen Inseln aufgebrochen bzw. zu kleineren Inseln, auf welchen keine molekulare Auflösung mehr möglich ist, umgewandelt.

Ein Aufdampfen der Moleküle bei RT auf die Goldoberfläche, gefolgt von einem Heizschritt zu ~ 300 °C führt dazu, dass wieder Inselwachstum, welches mit teilweise molekularer Auflösung in den SFM-Abbildungen, analysiert werden kann. Bei den beobachteten zigzagförmigen Streifen handelt es sich möglicherweise um um Bianthryl-Oligomere¹, also einer Vorstufe von GNRs.

Im folgenden Abschnitt werden die Wachstumsphasen bis hin zu den Graphenstreifen behandelt. Diese beinhalten auch teilweise die in [36] untersuchten Temperaturbereiche zwischen 180 °C und 250 °C und die daraus erhaltenen Strukturen.

4.1.1 Untersuchung der einzelnen Wachstumsphasen

In Abb. 4.1 ist das Resultat eines Aufdampfprozesses auf eine vorgeheizte Au(111)-Oberfläche bei ~ 180 °C und einer DBBA-Bedeckung von $1,4$ ML dargestellt. Abb. 4.1a zeigt eine Goldterrasse mit molekularem Inselwachstum. Die Ränder der großflächig gewachsenen Inseln folgen der Au(111)-Oberflächenrekonstruktion. Innerhalb der Inseln existieren zwei verschiedene molekulare Anordnungen, kreisförmig und streifenförmig. Mit einem punktierten Kreis ist unten rechts eine Region markiert, in der die Moleküle keine geordnete Struktur bilden. Die Abbildungen 4.1b und 4.1c stellen vergrößerte Bereiche innerhalb der Molekülinseln dar, die die Regelmäßigkeit der geordneten Strukturen deutlich machen. Die Form der Streifen ist hantelförmig. Die kreisartigen Strukturen zeigen in der Vergrößerung Ansätze einer sechszähligen Symmetrie und ähneln somit einem Stern. Die Höhenprofile (Vgl. Abb. 4.1d) zeigen, dass diese Strukturen eine größere Höhe als die Hantelstrukturen aufweisen. Der Durchmesser von ~ 1 nm lässt vermuten, dass es sich um ein komplettes DBBA-Molekül handeln könnte. Demnach würde eine Hantel aus zwei DBBA-Molekülen bestehen (Vgl Abb. 2.13). Zwischen den „Sternen“ fehlen die mit türkis markierten, zwischen den Hanteln liegenden Einheiten. Hierauf beruht die Vermutung, dass ein „Stern“ aus jeweils zwei Hanteln und zwei türkisfarbenen Einheiten besteht, was auch konsistent zu der sechszähligen Symmetrie wäre. Die Höhendifferenz der türkisfarbenen Einheiten entspricht in etwa der Höhendifferenz zwischen den Sternen und den Hanteln. Die relevanten Einheiten sind in Abb. 4.1b markiert und die blauen Kreise fassen die Einheiten zusammen, die möglicherweise an einer Sternbildung beteiligt sind. Bei der vorherrschenden Temperatur wäre eine zigzagartige Struktur zu erwarten gewesen, wie sie die BA-Oligomerketten aufweisen. Diese zigzagartige Struktur entsteht durch die Verkipfung der beiden Anthracen-Einheiten des DBBA um einen Winkel Θ gegenein-

¹Bianthryl (BA) ist das DBBA-Molekül nach Abspaltung der beiden Br - Atome

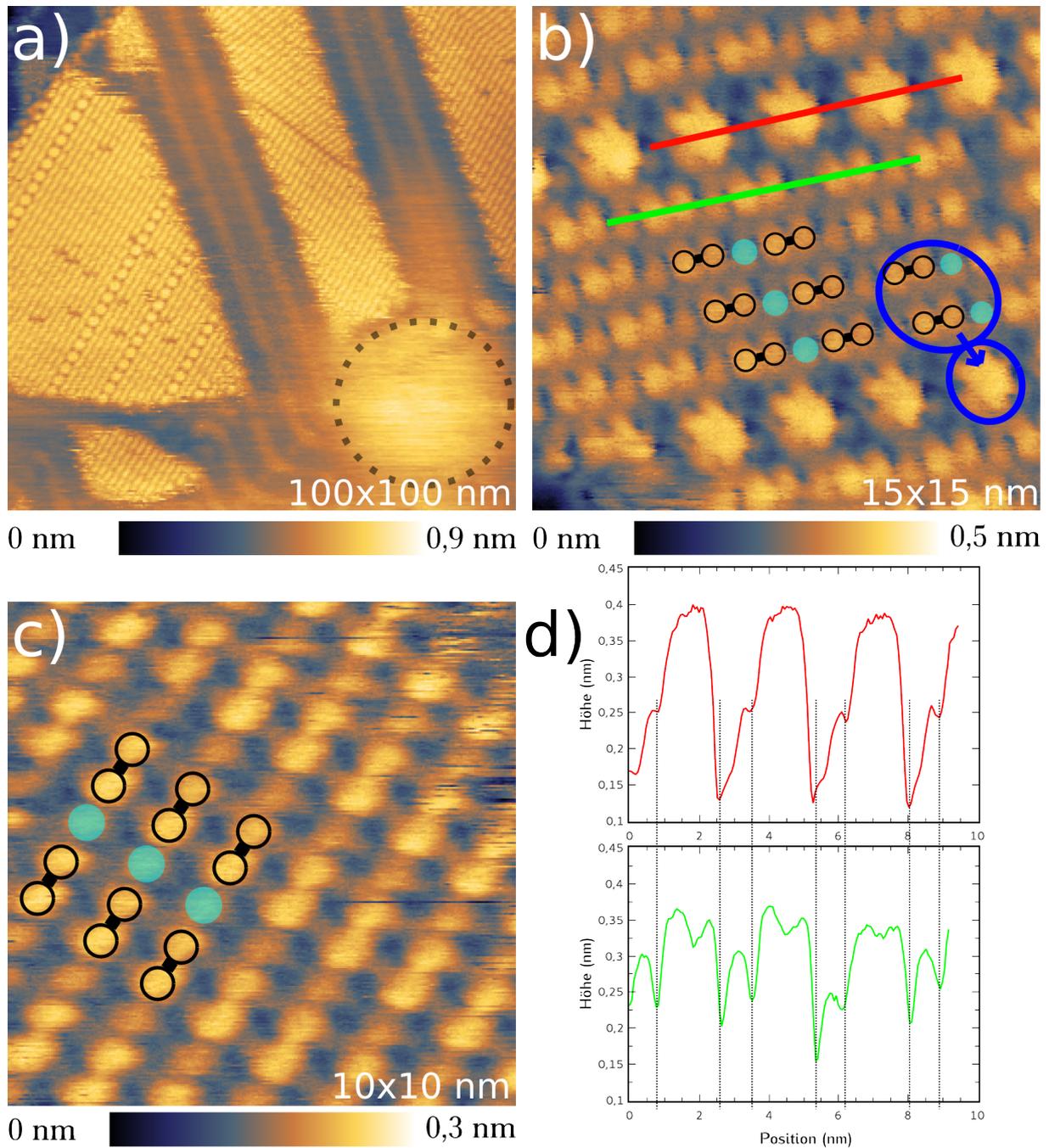


Abbildung 4.1: DBBA-Anordnung nach Aufbringen auf eine $\sim 180^\circ\text{C}$ heiße Au(111)-Oberfläche, Bedeckung = 1,4 ML; a) molekulare Anordnung innerhalb einer Molekülinsel, deren Ränder der Au(111)-Oberflächenrekonstruktion folgen; b) Vergrößerte Darstellung mit Position der Höhenprofile aus d); c) Darstellung der periodischen Streifenanordnung; d) Höhenprofile entlang der Linien in b); a) $\Delta f = -20$ Hz, $Q = 17000$ b) $\Delta f = -10$ Hz, $Q = 15500$ c) $\Delta f = -24$ Hz, $Q = 17000$ a)-c) $A = 10$ nm, $k = 40 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 = 340$ kHz.

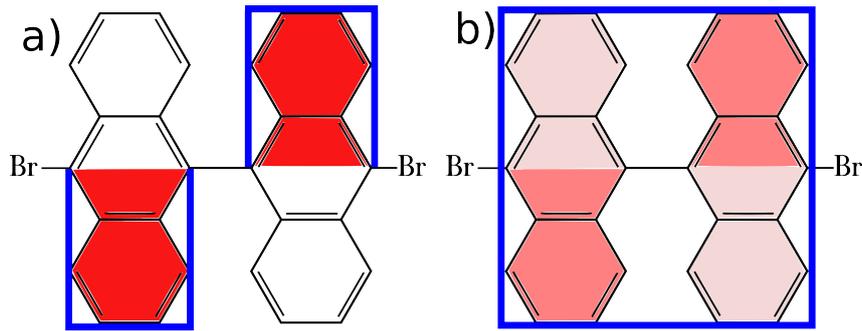


Abbildung 4.2: Einfluss der unterschiedlichen Winkel Θ zwischen den Anthraceneinheiten auf die Messung. In blau ist der wesentliche Beitrag markiert; a) Ursprünglicher Zustand mit $\Theta \sim 90^\circ$. Die Bildgebung im Messsignal wird von den mit rot markierten, aus der Oberfläche herausstehenden Anthracenteilen bestimmt. Eine Zigzag-Struktur entsteht; b) Durch eine anziehende Wirkung des Substrats auf das Molekül, wird Θ verringert. Das komplette Molekül trägt zum Messsignal bei und würde als Rechteck-Einheit detektiert.

ander, wie in Kapitel 3 beschrieben. Während für isolierte DBBA-Moleküle $\Theta \sim 90^\circ$ ist, zeigen die Ergebnisse in [55] und die Berechnungen von K. Fink, dargestellt in Abb. 2.14, eine Verkleinerung von Θ auf $\sim 30^\circ$.

Mit Hilfe von Abb. 4.2 soll die Auswirkung eines reduzierten Winkels Θ auf das Ergebnis der SFM-Messung veranschaulicht werden. Abb. 4.2a zeigt das isolierte Molekül ohne Substrateinfluss vor der Dehalogenierung. Folglich sind die Br-Atome noch nicht abgespalten. In rot sind die Teile des Moleküls markiert, die aus der Ebene heraus nach oben stehen. In der SFM-Messung sind die in weiß dargestellten Molekülteile für die Messspitze praktisch unsichtbar. Kommt es allerdings, wie in Abb. 4.2b dargestellt, zu einer schwächeren Verkipfung der Anthracene zueinander, wird der Zigzag-Charakter in den Topographiemessungen unterdrückt. In blau sind die relevanten Bereiche für die Bildgebung markiert, welche die Messspitze auf Grund unterschiedlicher Winkel Θ „sieht“. Durch das Abflachen des Winkels könnte das Molekül in Abb. 4.2b als eine Art rechteckige Struktur abgebildet werden. Eine nicht hinreichend scharfe Messspitze, welche die beiden Anthracene als eine Einheit detektiert, würde dies zudem begünstigen. Das Abflachen des Anthracenwinkels könnte somit eine Erklärung für das Fehlen der Zigzag-Struktur darstellen.

Welche molekularen Bindungsmechanismen für die hier abgebildeten Strukturen verantwortlich sind, bleibt unbeantwortet. Diverse Arbeiten bieten mögliche Ansätze. So wurde gezeigt [74, 75], dass bei der hier verwendeten Substrattemperatur Brom teilweise bzw. gänzlich zwar vom Molekül abgespalten ist, aber wegen Au-Br-Bindungen auf der Oberfläche bleibt. Die beiden ungesättigten $C\ sp^2$ -Orbitale des Rumpfmoleküls könnten, ähnlich wie bei der Herstellung von GNRs aus 1,4,5,8-Tetrabrom-Naphthalin auf Au [76] oder dem DBBA-Wachstum auf Cu [77] oder wie in [78] dargestellt, zu metallorganischen Verbindungen führen. Dies könnte zu einer Vielzahl von verschiedenen Molekülanordnungen führen. Für intakte DBBA-Moleküle auf Au(111) wurde, wie bereits besprochen, eine maximale Winkelabflachung auf $\sim 30^\circ$ beobachtet. Möglich wäre, dass die durch das Fehlen der Br-Atome entstandenen Radikale deutlich flachere Anthracenwinkel aufweisen. Ob die Reduzierung von Θ mit der Br-Abspaltung zusammenhängt, kann aus unseren Messungen nicht geklärt werden. Weitere Untersuchungen hinsichtlich der Erklärung der Strukturentstehung wären sinnvoll.

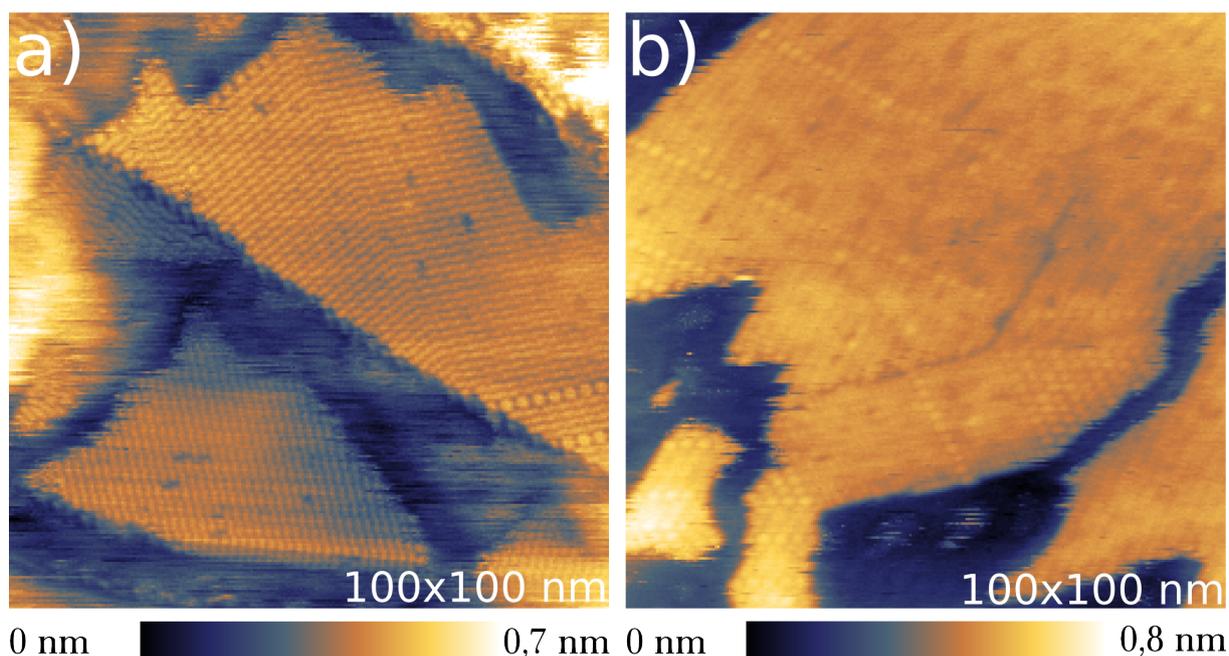


Abbildung 4.3: SFM-Bilder nach Molekülabscheidung auf eine vorgeheizte Au(111)-Oberfläche (a) und auf eine Oberfläche bei RT mit anschließendem Heizschritt (b). Die Verzerrung am oberen Bildrand liegt im thermischen Drift des Piezos begründet; a) $\Delta f = -20$ Hz, $A = 10$ nm, $Q = 17000$, $k = 40 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 = 340$ kHz; b) $\Delta f = -2$ Hz, $A = 8$ nm, $Q = 23000$, $k = 55 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 = 373$ kHz.

Abb. 4.3a zeigt eine Molekülanordnung, welche durch Aufbringen von DBBA auf eine vorgeheizte Oberfläche ($T_S \sim 180$ °C) entsteht. Abb. 4.3b zeigt das Resultat des Aufdampfens der Moleküle bei RT und anschließendem Heizen bei ansonsten vergleichbaren Prozessparametern. Beide Strukturen weisen identische Morphologie auf. Abb. 4.3b besitzt die gleichen molekularen Anordnungen, wie die aus Abb. 4.1 bekannten. Dass kein Unterschied zwischen dem Aufdampfen auf eine heiße Oberfläche und dem Aufdampfen bei RT, gefolgt von sofortigem Heizen existiert, wurde bereits von K. Bytyqi [36] gezeigt. Es wird im folgenden dazu übergegangen, das GNR-Wachstum mit dem Aufdampfen auf vorgeheizte Substrate zu beginnen.

Abb. 4.4a und Abb. 4.4b zeigen die molekularen Strukturen nach dem Heizen des Substrats auf $T_S \sim 250$ °C. Die molekulare Struktur auf den Inseln, wie sie bei $T_S \sim 180$ °C vorherrscht (Abb. 4.1), ist nicht mehr vorhanden. Offenbar sind bei $T_S \sim 250$ °C die Au-Br-Verbindungen gelöst und es sollten sich keine Br-Atome mehr auf der Oberfläche befinden [75, 74]. Im Umkehrschluss könnte Brom auf der Oberfläche die geordnete Molekülstruktur bei $T_S \sim 180$ °C beeinflusst bzw. stabilisiert haben. Wie bereits erwähnt, ist in diesem Temperaturbereich das DBBA-Molekül ganz oder teilweise dehalogeniert und die Br-Atome können sich mit der Goldoberfläche verbinden. Die Größe der Inseln hat sich drastisch reduziert und die Anzahl ist angewachsen. Die molekulare Bedeckung in Abb. 4.4a liegt bei 0,9 ML. Hier wird deutlich, dass das Inselwachstum seinen Ursprung an der reaktivsten Stelle von Au(111), den Ellenbogen der HBR hat. Ähnliches Verhalten haben die Studien zur bedeckungsabhängigen Selbstanordnung der intakten DBBA-Moleküle bei RT in Kapitel 3 gezeigt. Wie beim Wachstum von Cu auf Au(111) [53] bilden sich zuerst Cluster aus, welche im weiteren Wachstumsverlauf eine dreieckige Form annehmen. Zwei

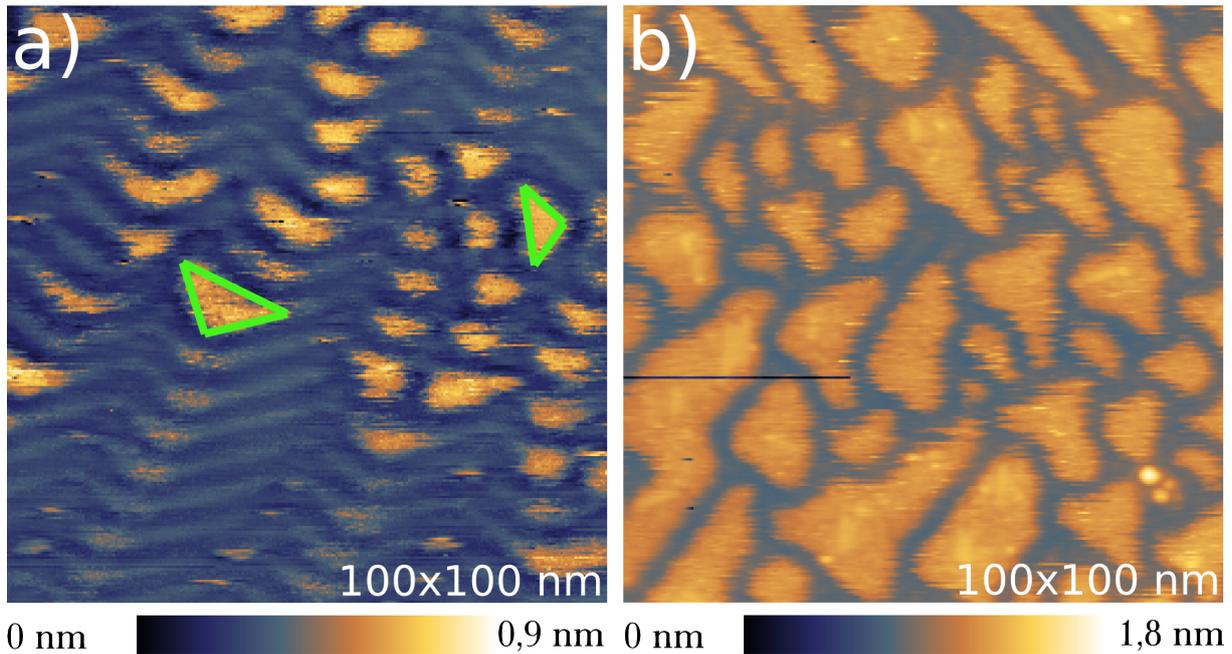


Abbildung 4.4: Molekulare Strukturen auf der Oberfläche bei $T_S \sim 250 \text{ °C}$; a) 0,9 ML Bedeckung. Die Moleküle ordnen sich zu kleinen dreieckigen Inseln, ausgehend von den Ellenbogen der Oberflächenrekonstruktion; b) 1,4 ML Bedeckung. Die Inseln sind dichter gepackt und folgen dem Verlauf der Oberflächenrekonstruktion; a) $\Delta f = -3 \text{ Hz}$, $A = 8 \text{ nm}$, $Q = 21000$, $k = 55 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 = 372 \text{ kHz}$; b) $\Delta f = -22 \text{ Hz}$, $A = 6 \text{ nm}$, $Q = 16000$, $k = 53 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 = 374 \text{ kHz}$.

dieser Strukturen sind mit grün markiert. Abb. 4.4b zeigt eine molekulare Bedeckung von 1,4 ML. Das Inselwachstum ist relativ dicht gepackt und die Ränder sind von der HBR geprägt.

In Abb. 4.5a und 4.5b ist das Resultat der Molekülanordnung nach dem Heizen des Substrats auf $T_S \sim 380 \text{ °C}$ für 20 min. dargestellt. Unter der Annahme, dass sich nach dem letzten Heizschritt bei $\sim 250 \text{ °C}$ kein Br mehr auf der Oberfläche befinden sollte, müsste in diesem Schritt die Bildung der Oligomerketten zu beobachten sein. Es ist auffallend, dass die beobachtete, ausgeprägte Inselanordnung entlang der Oberflächenrekonstruktion unterdrückt ist. Stattdessen formieren sich die Moleküle zu Clustern, welche anscheinend in ihrer Anordnung nicht vom Substrat beeinflusst sind. Da die Cluster zu gewissen Teilen eine aufgefächerte Streifenform annehmen, kann vermutet werden, dass in diesem Stadium die Bildung der Oligomerketten beginnt, d.h. sich einzelne BA-Moleküle über die beiden reaktiven Orbitale nach Brom-Abspaltung miteinander verbinden. Abb. 4.5a zeigt die Clusterbildung auf einer flachen Goldterrasse, Abb. 4.5b an Stufenkanten. Ein gewisser Anteil der Cluster in dieser Abbildung scheint eine gewisse Vorzugsrichtung zu besitzen. Dies lässt darauf schließen, dass der Substrateinfluss auf die Anordnung nicht gänzlich unterdrückt ist. Die vier Stufenkanten sind bei genauerer Betrachtung mit Molekülen dekoriert und auch die in der Nähe befindlichen Cluster scheinen in Richtung der Stufenkanten zu diffundieren.

Abb. 4.6 zeigt ebenfalls BA-Moleküle nach dem Heizen des Substrats auf $T_S \sim 380 \text{ °C}$. Allerdings liegt, im Vergleich zu den Resultaten in Abb. 4.5a - b, die Heizdauer bei 60 min. Das Ergebnis sind vollständig ausgebildete BA-Oligomerketten, die hauptsächlich an den Stufenkanten lokalisiert sind. Cluster sind weder an den Stufenkanten, noch auf

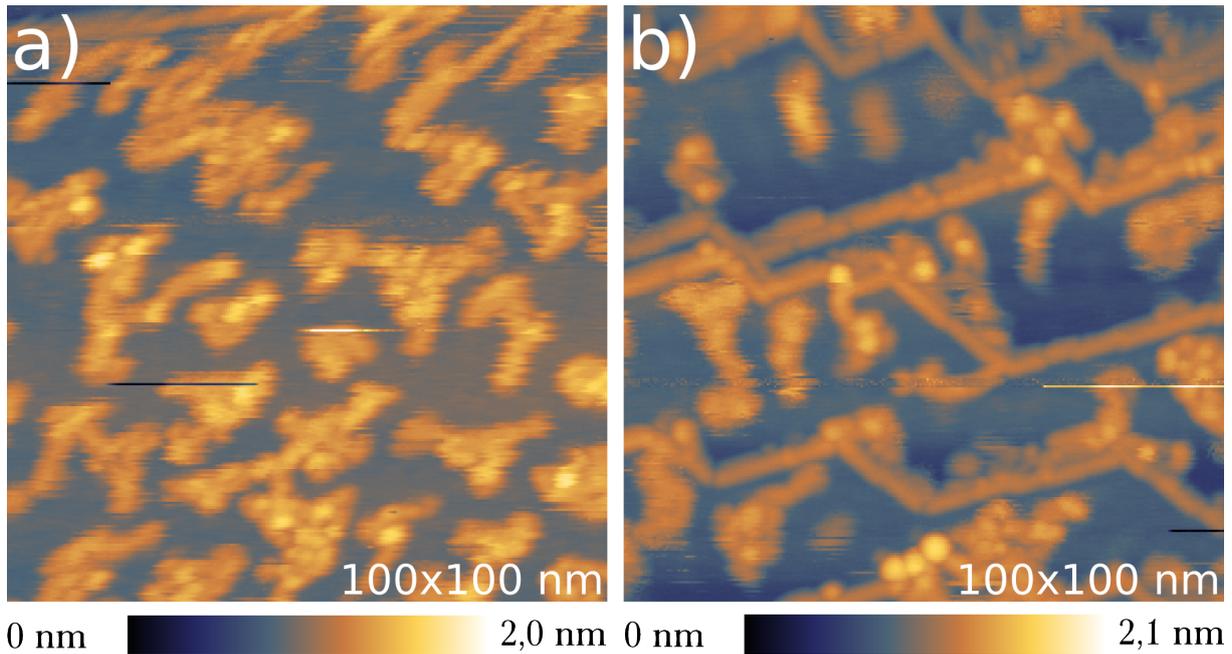


Abbildung 4.5: Molekulare Strukturen auf der Oberfläche bei $T_S \sim 380 \text{ }^\circ\text{C}$; a) Es zeigt sich eine deutliche Clusterbildung der Moleküle auf den Au-Terrassen; b) Die Stufenkanten sind bedeckt mit Molekülen und die Cluster sammeln sich an den Stufenkanten; a) $\Delta f = -3 \text{ Hz}$; b) $\Delta f = -2 \text{ Hz}$; a)-b) $A = 8 \text{ nm}$, $Q = 21000$, $k = 55 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 = 372 \text{ kHz}$.

den Terrassen vorhanden. Die Lokalisierung der Oligomere an den Stufenkanten ist möglicherweise auf das Diffusionsverhalten der Cluster zurückzuführen. Sie scheinen über die Terrassen zu diffundieren, bis sie an Stufenkanten lokalisiert werden. Dort wandeln sie sich, bei längerem Heizen bei $T_S \sim 380 \text{ }^\circ\text{C}$ in Oligomerketten, der direkten Vorstufe der GNRs um. Dieses Verhalten ist typisch für chemische Reaktionen, bei der die Reaktionsrate von der Temperatur abhängt, im einfachsten Fall in Form des Arrhenius-Gesetzes. Die hier dargestellten Daten sind nicht ausreichend, um eine detaillierte Analyse der zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen durchzuführen. Dies war nicht Ziel der Arbeit. In Abb. 4.6b sind die entstandenen Oligomerketten in einem größeren Maßstab dargestellt. Diese Darstellung offenbart deren zigzag-artige Struktur. In diesem Stadium behält das BA-Oligomer seinen dreidimensionalen Charakter, der auf der Verkipfung benachbarter Anthracen-Einheiten beruht, ähnlich isolierter Moleküle und Molekülketten (Vgl. Abb. 2.13 und Abb. 3.4). Die Periodizität der Struktur beträgt $\sim 1 \text{ nm}$. Die Halbwertbreite einer Anthraceneinheit beträgt $\sim 0,4 \text{ nm}$, der Abstand zu benachbarten Einheiten $\sim 0,5 \text{ nm}$. Die gemessene Höhe einer monoatomaren Stufenkante von $\sim 0,23 \text{ nm}$ in Abb. 4.6d stimmt gut mit dem Literaturwert von $0,235 \text{ nm}$ [79] überein. Die Frage, inwieweit die Stufenkanten die entstandenen Strukturen in ihren Dimensionen beeinflussen, muss an dieser Stelle unbeantwortet bleiben, da ein Vergleich zu freiliegenden Oligomeren auf flachen Terrassen fehlt.

Die Entstehung der Graphenstreifen nach dem Heizen des Substrats auf $T_S \sim 420 \text{ }^\circ\text{C}$ für 10 min, ist in Abb. 4.7 dargestellt. Abb. 4.7a zeigt, dass neben relativ kurzen Graphenstreifen auf der Oberfläche, sehr viele Cluster vorhanden sind. Diese bleiben auch nach einem erneuten Heizschritt bei einer geringfügig höheren Temperatur weitestgehend

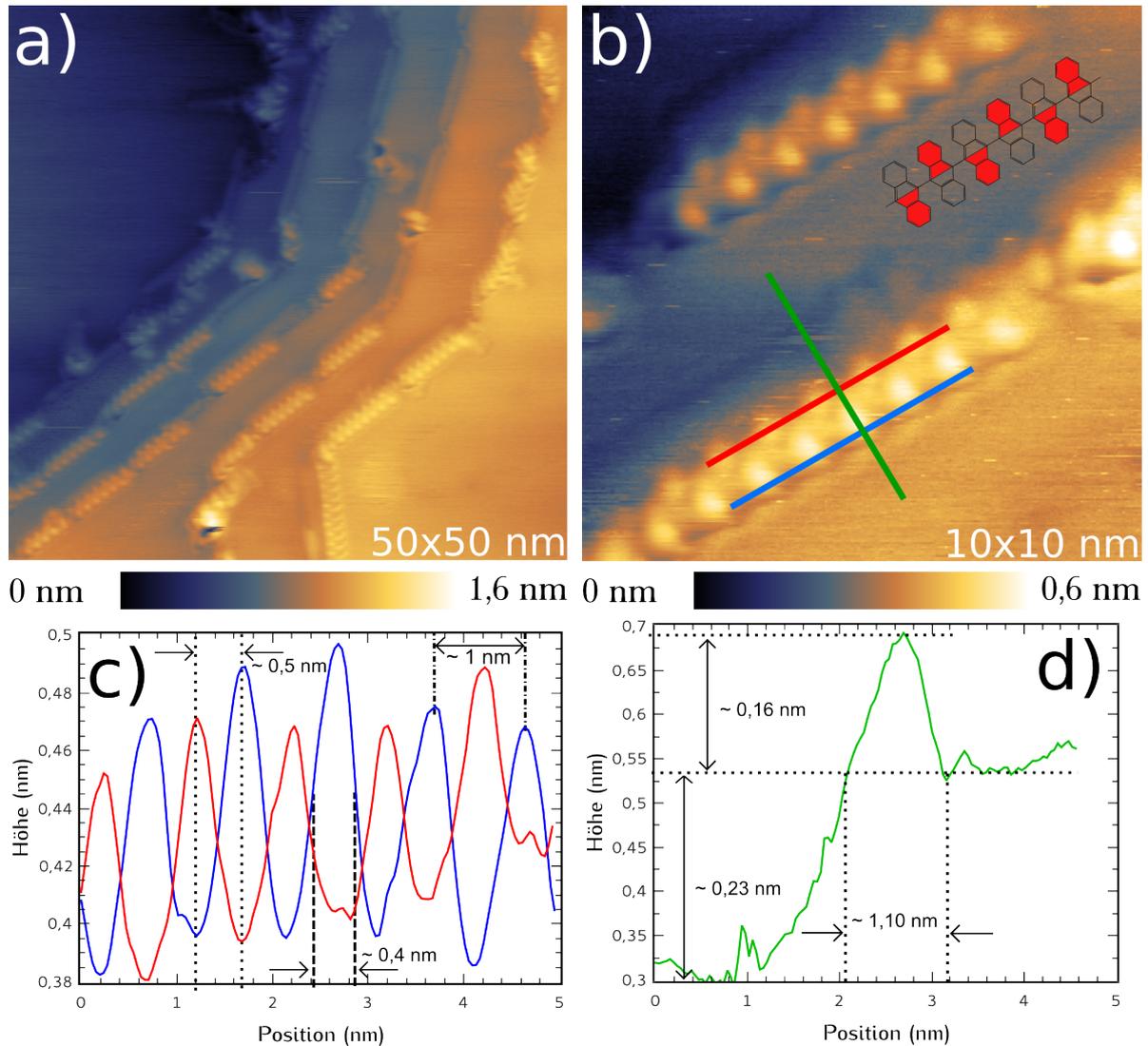


Abbildung 4.6: Oligomerketten an den Stufenkanten nach weiterem Heizen des Substrats auf $T_S \sim 380^\circ\text{C}$ für 60 min; a) Oligomerketten zeigen deutliche Lokalisierung an Stufenkanten; b) Oligomere mit schematischer Darstellung der Ketten- bzw. Zigzag-Bildung durch die DBBA-Moleküle. Über eine Kette sind drei Linienprofile gelegt um deren Dimension zu bestimmen; c) und d) Höhenprofile entlang der Linien in b); a) $\Delta f = -20\text{ Hz}$; b) $\Delta f = -27\text{ Hz}$; a)-b) $A = 8\text{ nm}$, $Q = 32000$, $k = 43 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 = 351\text{ kHz}$.

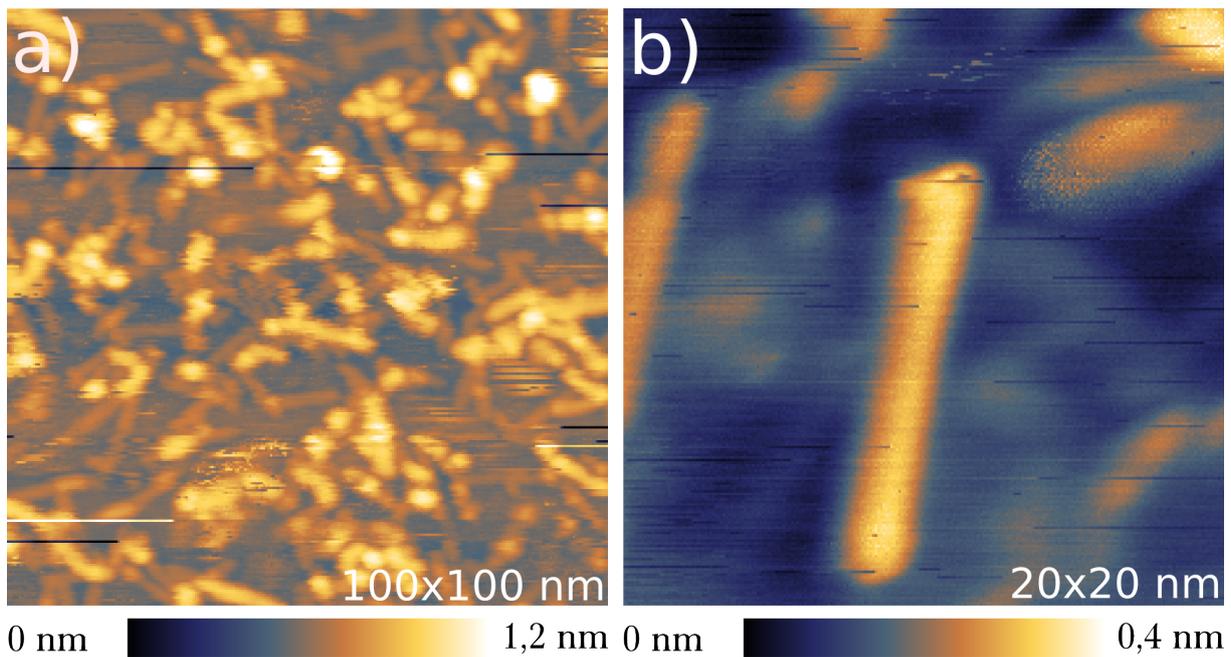


Abbildung 4.7: Moleküle nach weiterem Heizen des Substrats auf $T_S \sim 420$ °C; a) Koexistenz von kurzen Nanostreifen und Clustern; b) Großaufnahme eines einzelnen GNRs; a) $\Delta f = -2$ Hz; b) $\Delta f = -27$ Hz; a)-b) $A = 8$ nm, $Q = 22000$, $k = 55 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 = 372$ kHz.

bestehen. Die Länge der erhaltenen Graphenstreifen beträgt nur wenige Nanometer. Eine der erhaltenen Graphenstrukturen ist vergrößert in Abb. 4.7b dargestellt. Eine detaillierte Behandlung der GNRs folgt im nächsten Kapitel.

Es stellt sich die Frage, was das GNR-Wachstum begrenzt. Ein wesentlicher Grund ist die Verunreinigung der Oberfläche bzw. der Moleküle während des Durchlaufs der einzelnen Phasen. Das System Molekül-Oberfläche erfährt mehrere Heizschritte und nach jedem Heizschritt ein Abkühlen auf RT gefolgt von SFM-Abbildungen der Oberfläche. Hieraus resultiert eine gesamte Prozessdauer von mehreren Tagen, so dass selbst unter UHV-Bedingungen eine Verunreinigung der Oberfläche durch Restgase nicht ausgeschlossen werden kann. Durch Heizen spaltet sich Brom von den DBBA-Molekülen ab. Die verbleibenden BA-Moleküle können ihrerseits Verbindungen mit Verunreinigungen eingehen. Solche Verbindungen sind häufig unreaktiv und stehen nicht mehr zur weiteren Oligomerbildung zur Verfügung. Aus eben genau diesen „Restverbindungen“ könnten die Cluster, dargestellt in Abb. 4.7a, bestehen.

4.1.2 Optimierung des Wachstumsprozesses

Im letzten Abschnitt wurde die temperaturabhängige Anordnung der DBBA-Moleküle bis hin zu GNRs untersucht. Im Hinblick auf die Verwendung von GNRs wird in diesem Abschnitt die Prozessoptimierung besprochen. Die Optimierung zielt auf eine möglichst kurze Prozessdauer bzw. auf eine möglichst hohe Substratsauberkeit ab. Deshalb soll im Folgenden die Anzahl der Heiz- und Abkühlzyklen minimiert werden. Nach einer Reinigung der Au(111)-Oberfläche durch mehrere Sputter- und Anneal-Zyklen wird das Substrat für 2h auf ~ 180 °C vorgeheizt. Nach dem Abscheiden der Moleküle auf das Substrat wird die

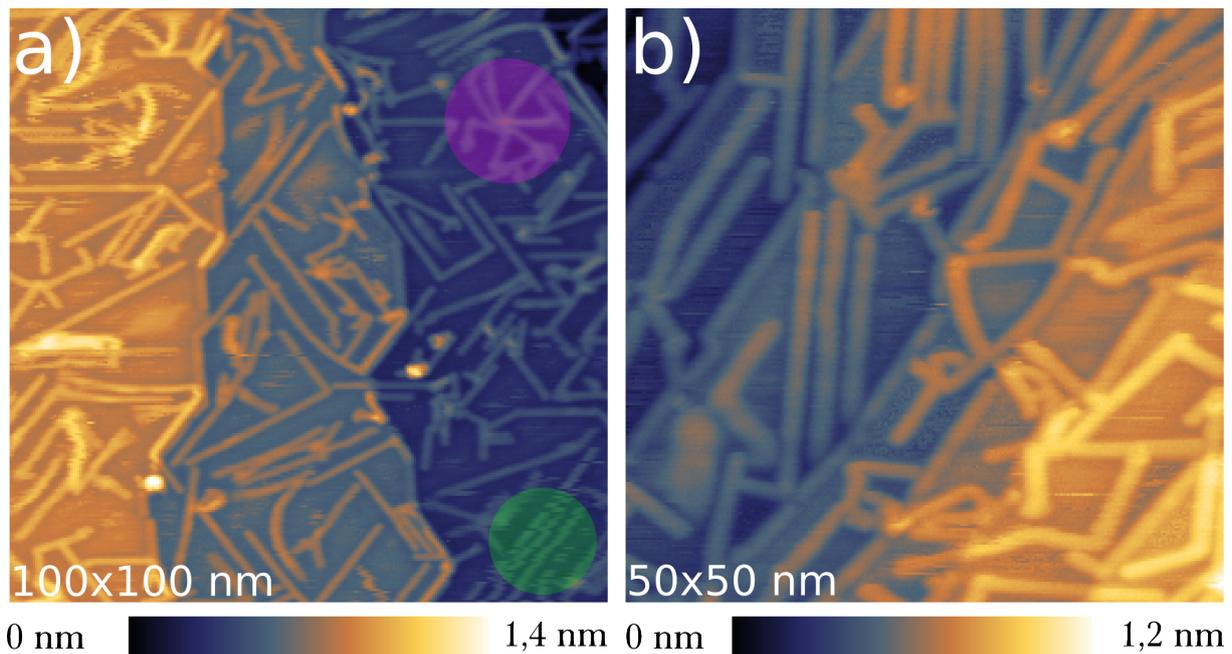


Abbildung 4.8: GNR-Entstehung bei optimiertem Prozess; a) GNRs stabilisieren sich auf der Oberfläche durch Knotenpunkte (violett), andere liegen ungebunden und somit relativ beweglich auf dem Substrat (grün); b) GNRs an Stufenkanten. Im Vergleich zu den BA-Oligomeren zeigen die fertig ausgebildeten GNRs keine Tendenz, sich an den Stufenkanten zu sammeln; a) $\Delta f = -29$ Hz, $A = 7$ nm, $Q = 22000$, $k = 40 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 = 340$ kHz; b) $\Delta f = -17,5$ Hz, $A = 8$ nm, $Q = 17000$, $k = 42 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 = 333$ kHz.

Temperatur sofort auf ~ 250 °C für 2h erhöht. Abschließend wird die Substrattemperatur auf ~ 420 °C für 1h gebracht. Somit reduziert sich der eigentliche Herstellungsprozess auf 5h. Die Dauer der einzelnen Heizschritte garantiert eine vollständige Thermalisierung der Oberfläche.

In Abb. 4.8 ist das Resultat der beschriebenen Zusammenfassung aller Heizschritte (im folgenden optimierter Prozess genannt) dargestellt. Die molekulare Bedeckung beträgt hierbei 1,4 ML. Im Vergleich zu der früheren schrittweisen Herstellung ist die Clusterbildung weitestgehend unterdrückt. Die Qualität der entstandenen GNRs hat sich deutlich verbessert und ihre Länge vergrößert. Die Abbildung 4.8a beinhaltet zwei monoatomare Au(111) Stufenkanten. Das Wachstum der GNRs bei dieser Bedeckung ist bestimmt durch häufige Verzweigungen der einzelnen Strukturen, in Abb. 4.8a mit einem violetten Kreis markiert. Daneben existieren auch weniger fest gebundene Strukturen, wie in der grün markierten Region zu erkennen. Diese durchbrochen aussehenden Streifen werden während der Messung durch die Spitze bewegt und können somit nicht stabil abgebildet werden. Sie scheinen relativ frei auf der Oberfläche zu liegen und nur durch abstoßende Wechselwirkung von den nächsten Nachbarn eine Stabilisierung zu erfahren. Die Anordnung der Streifen auf der Oberfläche wird in Kapitel 5 vertieft. In Abb. 4.8b ist ein vergrößerter Bereich mit mehreren monoatomaren Stufenkanten dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Streifen dicht gepackt aneinander liegen und sich so gegenseitig durch Knotenbildung und abstoßende Wechselwirkung stabilisieren. Im Vergleich zu den BA-Oligomeren zeigen die GNRs keine Tendenz, sich bevorzugt an den Stufenkanten zu sammeln.

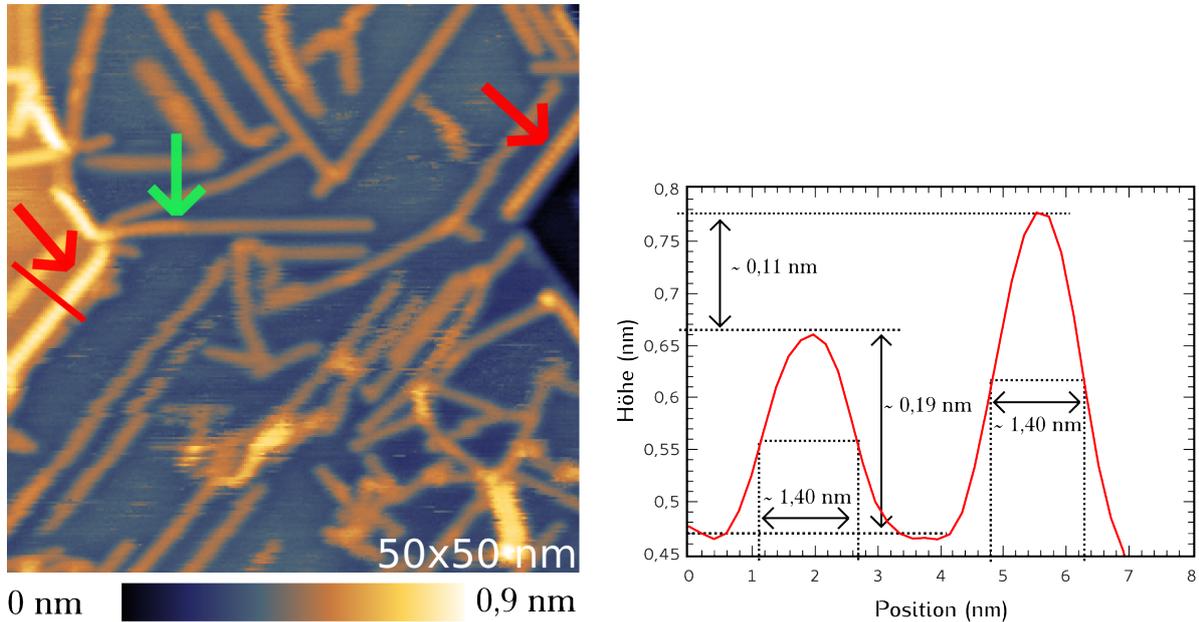


Abbildung 4.9: Koexistenz von Oligomeren und GNRs. Die Oligomere sind weiterhin an den Stufenkanten lokalisiert (rote Pfeile). Der grüne Pfeil markiert die Position des Übergangs zwischen Oligomer und GNR. Anhand des Höhenprofils können direkt die Größenverhältnisse zwischen GNR und Oligomer miteinander verglichen werden; $\Delta f = -29$ Hz, $A = 7$ nm, $Q = 22000$, $k = 40 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 = 340$ kHz.

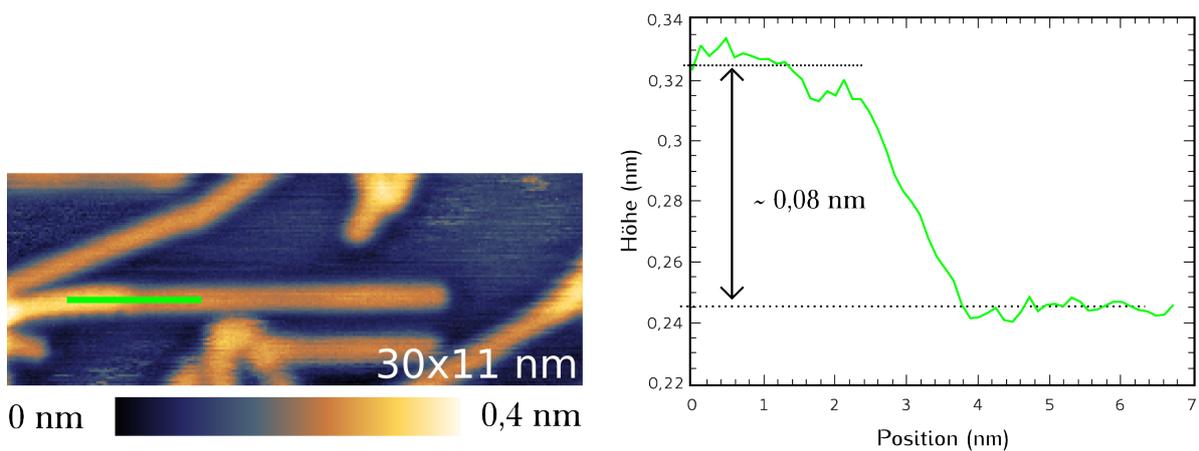


Abbildung 4.10: Übergang zwischen Oligomer- und GNR-Struktur (links, grüne Linie). Die Zigzag-Struktur der Oligomerkette durch die verkippten Anthracen-Einheiten verschwindet, wie auch das Höhenprofil längs der grünen Linie zeigt (rechts); $\Delta f = -29$ Hz, $A = 7$ nm, $Q = 22000$, $k = 40 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 = 340$ kHz.

Abb. 4.9 zeigt Koexistenz von Oligomerketten an den Stufenkanten und fertig ausgebildeten GNRs auf Terrassen. Zwei Oligomere (mit roten Pfeilen markiert) weisen bei genauerer Betrachtung die bekannte Zigzag-Struktur auf. Das Vorhandensein der Oligomere deutet darauf hin, dass die thermische Energie nicht ausgereicht hat, um alle Strukturen zu dehydrieren. Das Profil über beide Strukturen zeigt den Höhenunterschied zwischen GNR und Oligomer. Beide Strukturen besitzen eine gemessene Halbwertsbreite von $\sim 1,4$ nm. Dies ist zu erwarten, da beim Übergang von Oligomer zu GNR die BA-Moleküle zwar ihre dreidimensionale Struktur verlieren, aber ihre Breite im Wesentlichen beibehalten. Anhand der Höhendifferenz von 0,11 nm zwischen GNR und Oligomer kann durch geometrische Überlegungen am DBBA-Molekül darauf geschlossen werden, dass der Winkel Θ zwischen den beiden Anthraceneinheiten des Oligomer in diesem Fall grob 14° beträgt. Dieser Wert ist ein Anzeichen dafür, dass Stufenkanten möglicherweise eine stärkere WW auf die Oligomere ausüben und es folglich zu einem Winkel $\Theta < 30^\circ$ zwischen den beiden Anthraceneinheiten kommen kann. Um dies zu verifizieren, müssten allerdings mehrere GNR- und Oligomerstrukturen direkt miteinander verglichen werden, was nicht Teil der Arbeit war.

Mit einem grünen Pfeil ist eine weitere Besonderheit markiert, welche eine interessante Ausnahme darstellt. Dieses Gebilde beginnt als Oligomerkette auf der Stufenkante, wächst als Oligomer auf die darunterliegende Terrasse und wandelt sich dort in einen Graphenstreifen um. Diese Struktur beinhaltet also eine Koexistenz von Oligomer und GNR. In Abb. 4.10 ist ein kleinerer Messbereich des Gebildes im Übergangsbereich dargestellt. Der Übergang zwischen der dreidimensionalen Zigzag- und der flachen GNR-Struktur ist deutlich zu erkennen. Die hier untersuchte Struktur lässt darauf schließen, dass sobald die thermische Energie hoch genug ist, sich die zuvor an den Stufenkanten lokalisierten Oligomere umwandeln. Die fertigen Graphenstreifen sind nicht mehr an den Stufenkanten lokalisiert. Die final gebildeten GNRs scheinen auf einer Balance zwischen Substrat- bzw. Molekül-Molekül-Wechselwirkung zu beruhen. Eine Untersuchung bezüglich dieses Sachverhalts erfolgt in Kapitel 5.

Das vorliegende Kapitel zeigt, dass die Verkürzung der Prozessdauer durch Kombination von Heizschritten zu einer deutlichen Verbesserung des Wachstums der GNRs führt, was vermutlich auf die Minimierung der Kontamination von Substrat und Molekülen zurückzuführen ist. Daher wird im weiteren Verlauf der Arbeit, für das GNR-Wachstum immer der optimierte Herstellungsprozess verwendet.

4.2 Au(111) auf Saphir

Im folgenden Kapitel wird das GNR-Wachstum auf Goldschichten auf Saphir (Elektromigrationsproben) untersucht. Zu Beginn sind die Wachstumsresultate auf dicken, unelektromigrierten Au(111)-Schichten dargestellt. Anschließend wird versucht, das GNR-Wachstum auf eine dünne elektromigrierte Au-Schicht zu übertragen.

4.2.1 Dicke Au(111)-Schichten auf Saphir

Wie bereits in Kapitel 2.2 berichtet, führt die Elektromigration dünner Metallschichten auf Glimmer zu Aufschmelzungen an den Kontaktstellen, da die durch den Prozess entstehende Wärme nicht durch das Glimmersubstrat abgeleitet werden kann. Somit lassen sich GNRs auf Glimmer nicht mit durch Elektromigration hergestellte Nanokontakte kontaktieren. Einen möglichen Ausweg liefern Saphir-Substrate, da Saphir eine wesentlich höhere Wärmeleitfähigkeit aufweist. Die Wärmeleitfähigkeit von Saphir beträgt bei Raumtemperatur $30,3 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ senkrecht zur c-Achse und $32,5 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ parallel zur c-Achse [80]. Die Wärmeleitfähigkeit von Glimmer beträgt $3,89 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ parallel zur {001}-Richtung und $0,62 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ senkrecht zur {001}-Richtung [81]. Neben den stark unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten sind auch die typischen Substratstärken verschieden, bei Glimmer $\sim 0,1$ mm, bei Saphir $\sim 0,65$ mm, was zu einem noch größeren Unterschied im Wärmeleitwert führt.

Ein erster Versuch mit Übertragung der Heizparameter von Au(111) auf Glimmer auf das Saphir führte zu einer vollständigen Desorption der Moleküle von der Oberfläche. Deshalb werden die drei Heizströme des optimierten Heizzyklus für den GNR-Wachstumsprozess auf Glimmer, 2,3 A, 2,6 A, 3,7 A, die zu den Temperaturen $T_S \sim 180$ °C, ~ 250 °C und ~ 420 °C führen, jeweils um einen gleichen Prozentsatz reduziert. Die molekulare Bedeckung beträgt in jedem Versuch 1,4 ML. Der Prozentsatz wird solange in Richtung der ursprünglichen Parameter geändert, bis GNRs auf der Oberfläche in den SFM-Abbildungen zu beobachten sind.

Bei dem kommerziellen Au(111) auf Glimmer wird der Glimmer entlang der einzelnen Lagen unter Vakuumatmosphäre gespalten, was zu einer annähernd atomar flachen Oberfläche führt. Dagegen zeigt das durch Aufputtern hergestellte Au(111) auf Saphir eine höhere Dichte monoatomarer Stufenkanten und folglich, weniger großflächige Terrassen. Das Saphirsubstrat wird vor dem Aufputtern des Goldes nur poliert und mittels Aceton, Isopropanol und Ethanol gereinigt, was zu kleineren kristallinen Körnern, einer Facettierung der Oberfläche und damit zu einer höheren Anzahl von Stufenkanten führt. Dennoch sind die durch Aufputtern von Au auf Saphir hergestellten Schichten für das Wachstum von GNRs geeignet. Nach mehreren Zyklen von Argon-Sputtern und Ausheizen einer ~ 200 nm Goldschicht auf Saphir zeigen sich defektfreie und perfekt rekonstruierte Au(111)-Oberflächen, dargestellt in Kapitel 2.2.2, Abb. 2.12b.

In Abb. 4.11 sind die einzelnen Versuche mit reduzierten Heizströmen

$I_{\text{Saphir}} = \beta \cdot I_{\text{Glimmer}}$ mit $\beta = 0,5; 0,75; 0,875; 0,938; 0,969$ und 1 dargestellt. In Abb. 4.11a und b ist das Resultat von $\beta = 0,5$ dargestellt. Es bilden sich die gleichen Strukturen wie beim Aufdampfen auf eine ~ 180 °C heiße Oberfläche. Abb. 4.11c zeigt das Resultat von $\beta = 0,75$. Wie aus Kapitel 4.1.1 bekannt, wandeln sich die Molekülinseln zu kleinen, strukturlosen Inseln. Die Abbildungen 4.11d und e zeigen das Wachstumsergebnis bei β

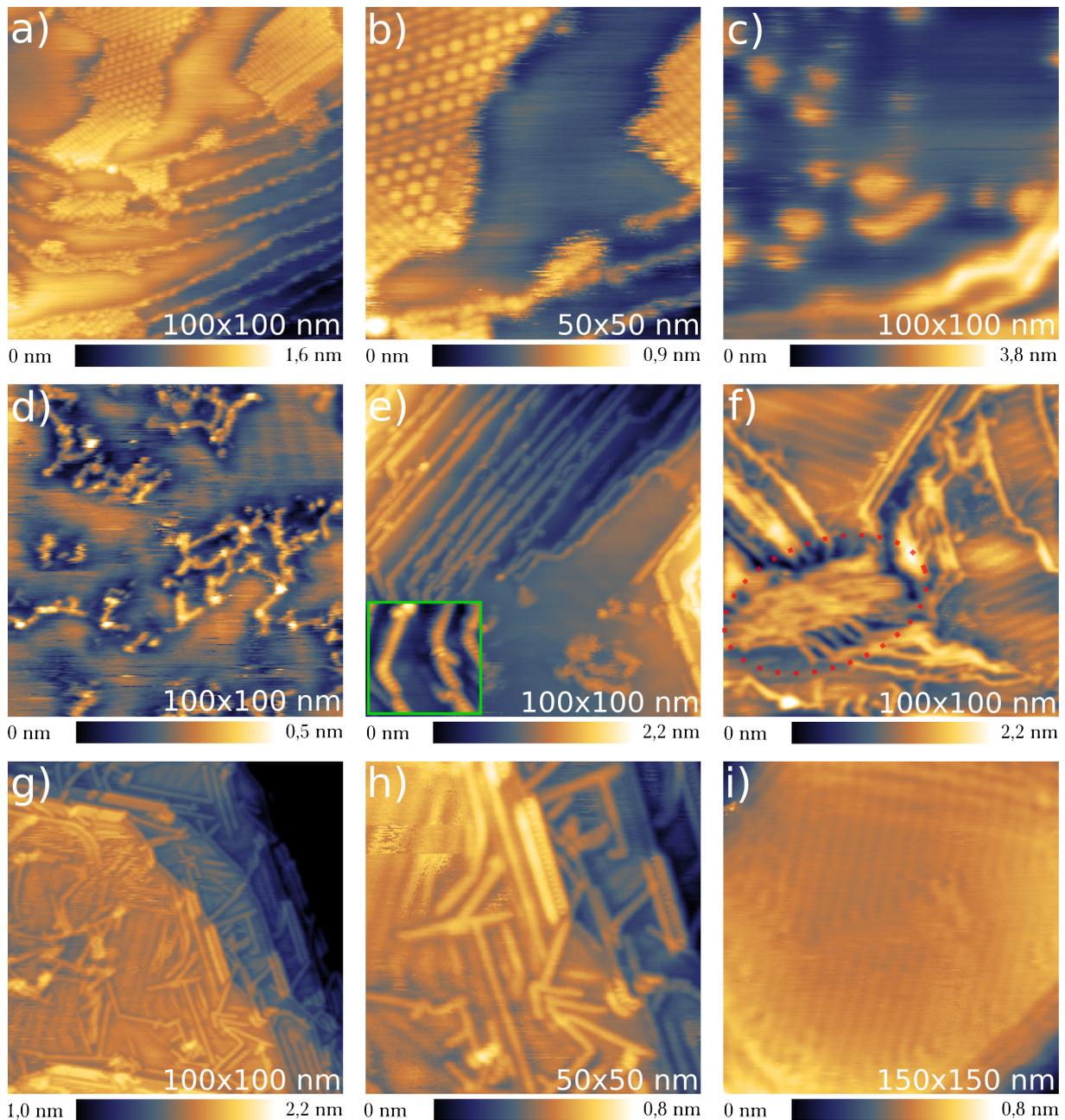


Abbildung 4.11: DBBA-Wachstum auf Au(111) auf Saphir mit angepassten Heizströmen; a) und b): $\beta = 0,5$. Die Molekülanordnung entspricht Glimmer-Resultat bei ~ 180 °C; c) $\beta = 0,75$. Entstehung kleiner Molekülinseln; d) und e): $\beta = 0,875$. Clusterbildung auf Terrassen und Oligomere an Stufenkanten; f) $\beta = 0,938$. Bildung GNR-artiger Strukturen (Polynomieller Untergrund entfernt); g) und h) $\beta = 0,969$. Realisierung von GNRs; i) $\beta = 1$. Keine Molekülstrukturen vorhanden; a) $\Delta f = -6,5$ Hz, b) $\Delta f = -8$ Hz; c) $\Delta f = -1,5$ Hz; d) $\Delta f = -5,5$ Hz; e) $\Delta f = -5$ Hz; f) $\Delta f = -4$ Hz; a)-f) $A = 7$ nm, $Q = 20000$, $k = 37 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 = 332$ kHz; g) $\Delta f = -8,5$ Hz; h) $\Delta f = -9$ Hz; g)-h) $A = 7$ nm, $Q = 5000$, $k = 35 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 = 327$ kHz; i) $A = 7$ nm, $Q = 22000$, $k = 40 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 = 340$ kHz.

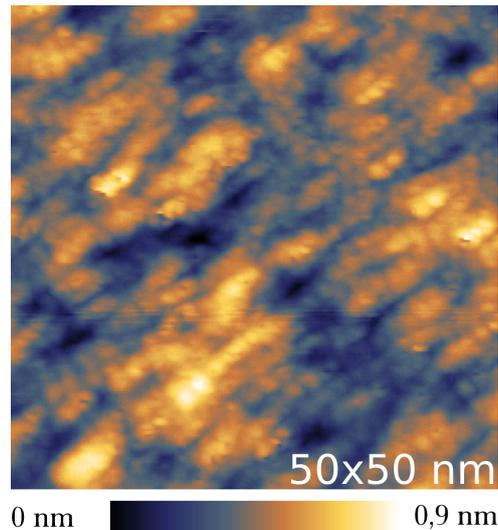


Abbildung 4.12: DBBA auf Saphir nach simultanem GNR-Wachstumsprozess auf Au(111) ($\beta = 0,969$); GNRs sind nicht vorhanden. Die Moleküle bilden keine geordneten Strukturen; $\Delta f = -10$ Hz, $A = 7$ nm, $Q = 5000$, $k = 35 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 = 327$ kHz.

= 0,875 mit Clusterbildung auf den Terrassen und Oligomerketten an den Stufenkanten. Abb. 4.11e beinhaltet eine Nahaufnahme der Oligomerketten. In Abb. 4.11f, bei einem Wert von $\beta = 0,938$, sind auf den Terrassen keine Cluster mehr vorhanden. Es bilden sich streifenartige Strukturen, die zu Clusterbildung tendieren. Eine große Clusterstruktur ist rot gepunktet markiert. Diese Strukturen können als direkte Vorstufe angesehen werden. Die finale Umwandlung in GNRs ist in Abb. 4.11g und h, bei $\beta = 0,969$ zu beobachten. Auch hier sind jedoch noch Oligomere an den Stufenkanten lokalisiert. Abb. 4.11i zeigt schließlich die unveränderte Anwendung der Heizparameter für Glimmer auf die Saphirsubstrate. Die GNRs scheinen vollständig von der Oberfläche desorbiert zu sein. Allerdings sollte auch ein Scheitern des Experiments mit unveränderten Heizströmen in Erwägung gezogen werden, da eine derart schmale Temperaturobergrenze nicht zu erwarten ist. Da der definierte Au-Steg auf dem Saphir nur einen geringen Teil der Breite des Saphirsubstrates einnimmt, ist es möglich, das Wachstumsverhalten der Moleküle auch auf reinem Saphir zu beobachten. Das Ergebnis ist in Abb. 4.12 dargestellt. Auf dem Saphirsubstrat sind keine geordneten Strukturen vorhanden, geschweige denn GNRs. Die Moleküle bilden auf der Oberfläche kleine, kreisähnliche Cluster.

Das Ergebnis zeigt, dass die reine Saphiroberfläche, wie zu erwarten, nicht für das Wachstum von GNRs geeignet ist. Bisher konnten GNRs aus DBBA Molekülen nur auf Metallen gewachsen werden.

4.2.2 Dünne Au-Schichten auf Saphir nach Elektromigration

Nach Anpassung der Heizparameter soll nun überprüft werden, ob die GNRs auch auf einer elektromigrierten Goldschicht auf Saphir wachsen. Hierzu wurde eine ~ 28 nm dicke, elektromigrierte Au-Schicht auf Saphir benutzt. Diese wird nach dem Elektromigrationsprozess nicht gesputtert, was unweigerlich den gebildeten Kontakt zerstören würde, sondern nur durch mildes Heizen bei ~ 150 °C ausgegast.

Abb. 4.13a-c zeigen die Au-Oberfläche an verschiedenen, durch die Grafik angezeigten Scanpositionen. Die Engstelle der Goldschicht in der Mitte, an welcher die Elektromigration begünstigt ist, ist mit roten Pfeilen markiert. Abb. 4.13a zeigt die Oberfläche, weit entfernt von der Stelle. Es zeigt sich eine wolkenartige Struktur der Goldschicht mit vereinzelt auftretenden Löchern. Eine flache Terrassenbildung oder die bekannte Au(111)-Oberflächenrekonstruktion ist nicht zu erkennen.

Abb. 4.13b zeigt eine Messposition unmittelbar angrenzend an die EM-Stelle. Hier zeigt sich bereits eine deutliche Anhäufung von Gold bedingt durch den graduellen Materialtransport, den die EM hervorruft. Die Höhenunterschiede und die Grabenbildung nehmen drastisch zu. Innerhalb der EM-Stelle, dargestellt in Abb. 4.13c, sind nur noch einzelne, sehr hohe Goldanhäufungen zu finden.

Abb. 4.13d zeigt schließlich das Resultat von DBBA auf der Goldoberfläche, weit entfernt von der EM-Stelle nach Anwendung des optimierten GNR-Heizprozesses. Die molekulare Bedeckung liegt bei 1,4 ML. Es sind weder GNRs auf der Oberfläche erkennbar, noch irgendwelche anderen geordneten Molekülstrukturen. Ein direkter Vergleich der Abbildungen 4.13a und 4.13d zeigt, dass die Korrugation der Oberfläche nach dem Heizen des Substrats deutlich geringer geworden ist. Ob dies durch die DBBA-Moleküle oder den GNR-Prozess mit maximaler Temperatur von ~ 420 °C entsteht, kann nicht unterschieden werden. Nach der Anwendung des im letzten Kapitel dargestellten Wachstumsprozesses mit einer molekularen Bedeckung von 1,4 ML zeigen sich an keinem Punkt auf der Oberfläche GNRs. Mögliche Gründe hierfür sollen an dieser Stelle kurz diskutiert werden.

Es werden keine flachen Terrassen und somit auch keine HBR beobachtet. Somit wäre es denkbar, dass sich das Fehlen der Rekonstruktion nachteilig auf den Wachstumsprozess auswirkt. Weiter können die Moleküle nicht ungehindert auf der Oberfläche diffundieren, sondern sammeln sich wahrscheinlich in Gräben oder binden sich an Defekten. Des weiteren erfolgte die Elektromigration des Goldstegs an Luft. Dieser wurde vor dem GNR-Wachstumsprozess nur durch mildes Heizen gereinigt. Daher kann von einer relativ hohen Verunreinigung der Oberfläche ausgegangen werden. In Kapitel 4.1.1 hat sich gezeigt, dass das GNR-Wachstum signifikant von der Sauberkeit des Prozesses abhängt.

Eine Möglichkeit, die Elektromigrationsstruktur zu verbessern, wäre die Anwendung von Elektronenstrahlolithographie. Hierdurch könnten deutlich präzisere Strukturen hergestellt werden, was zu einer wesentlich definierteren EM-Stelle ohne starke Materialanhäufung führen würde. Eine weitere Möglichkeit wäre das Durchführen der EM im Vakuum mit direkt darauf folgender Anwendung des GNR-Wachstumsprozesses. Dies würde das Verschmutzen der Probe auf ein Minimum reduzieren.

Die Verringerung der Korrugation der elektromigrierten Goldschicht durch den GNR-Wachstumsprozess weist auf ein weiteres mögliches Problem hin. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass durch Ausheilen der Oberfläche der durch EM hergestellte Kontakt wieder geschlossen wird.

Der alternative Ansatz, zuerst GNRs herzustellen und anschließend zu elektromigrieren

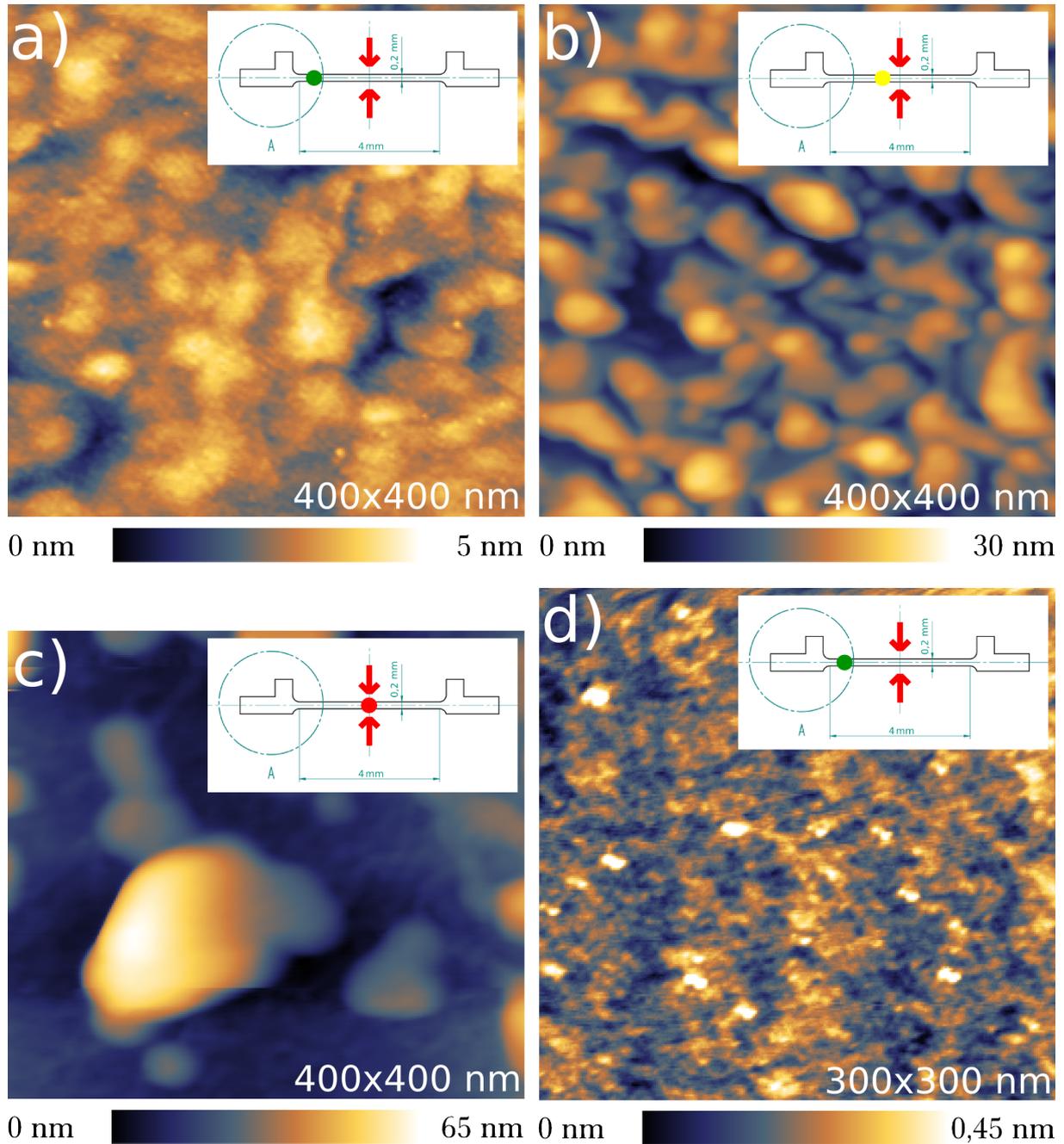


Abbildung 4.13: a)-c) Abbildung der elektromigrierten Goldschicht an verschiedenen Positionen. Die EM-Stelle ist mit roten Pfeilen markiert; d) Abbildung von DBBA-Molekülen nach Anwendung des optimierten GNR-Wachstumsprozess; a)-d) $\Delta f = -2 \text{ Hz}$, $A = 15 \text{ nm}$, $Q = 11000$, $k = 3,8 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 = 86 \text{ kHz}$.

ist nicht erfolgversprechend, da die bei der EM auftretenden hohen Temperaturen zur vollständigen Desorption der GNRs von der Oberfläche führen würden (siehe Abschnitt 4.2).

4.3 Hochauflösende Messungen der Graphenstreifen mit der bimodalen Messmethode

Die bestmögliche räumliche Auflösung, welche mittels NC-SFM-Technik erzielt werden kann, ist atomar. So wurde beispielsweise in einer kürzlich veröffentlichten Studie die Winkelbildung der GNRs mittels CO-funktionalisierten "Tuning Fork"-Messspitzen intramolekular untersucht [8]. Im Vergleich zu Standard-Cantilevern, welche auch funktionalisiert werden können, können "Tuning Fork"-Messspitzen zu deutlich kleineren Amplituden angeregt werden und sind somit wesentlich sensitiver für kurzreichweitige Kräfte.

Ziel dieses Kapitels ist es, die maximal möglichen, strukturellen Informationen über GNRs zu bekommen. Die maximal mögliche Auflösung des Messsystems ist hauptsächlich an zwei Restriktionen² beschränkt. Diese sind die Art des verwendeten Cantilevers und die Temperaturen von Cantilever und Probe während der Messung. In dem verwendeten System können nur herkömmliche Cantilever, also keine "Tuning Fork"-Messspitzen verwendet werden. Diese haben zudem immer Umgebungstemperatur, da eine direkte Kühlung nicht möglich ist. Das Substrat kann mit Hilfe eines Durchflusskryostaten gekühlt werden, was zu einer Immobilisierung der GNRs auf der Oberfläche führt.

Um eine höhere Auflösung der GNRs zu erreichen, kann die bimodale Messmethode angewendet werden, die bereits in Kapitel 2 eingeführt wurde. Hierbei wird ebenfalls die Topographie der Oberfläche mittels der ersten Resonanzfrequenz f_1 des Cantilevers gemessen. Zusätzlich wird der Cantilever bei seiner zweiten Resonanzfrequenz f_2 , die in etwa dem sechsfachen Wert von f_1 entspricht, angeregt. Die auf der zweiten Resonanzfrequenz beruhende Frequenzverschiebung reagiert empfindlicher auf kurzreichweitige Wechselwirkungen, was folglich zu einer besseren Auflösung in der Messung führt [82]. Im folgenden beträgt die molekulare Bedeckung für das GNR-Wachstum 1,4 ML und die Temperatur der Au(111)-Oberfläche ~ 113 K.

Der Gewinn an Auflösung ist in Abb. 4.14a und b ersichtlich, die eine Topographiemessung von GNRs und die dazugehörige Frequenzverschiebung der zweiten Resonanzfrequenz zeigen. Im Wesentlichen entspricht das zusätzliche Signal der Topographie, doch im direkten Vergleich ist ersichtlich, dass die Konturen der Graphenstreifen deutlich schärfer sind. Abb. 4.14c und d zeigen einen vergrößerten Bereich eines einzelnen GNRs. Während in der Topographie wie gewohnt keine intramolekulare Auflösung zu erkennen ist, zeigt die bimodale Messung ansatzweise molekulare Konturen. Ein Frequenzprofil über die punktierte Linie ist in Abb. 4.14e dargestellt. Die Maxima haben grob einen Abstand von $\sim 0,5$ nm zueinander. Deren Herkunft wird im Folgenden geklärt.

Abb. 4.15 zeigt die Topographie sowie die Frequenzverschiebung der zweiten Resonanzfrequenz zweier nebeneinander liegender GNRs. In Abb. 4.15a ist mit roten Pfeilen ein Schattenbereich zwischen dem Untergrund und dem GNR markiert. Dieses, durch die Spitze bedingte Messartefakt sorgt wahrscheinlich dafür, dass beide Strukturen in Abb.

²Die äußeren Einflüsse wie z.B. Vibrationen werden als bestmöglich kompensiert betrachtet

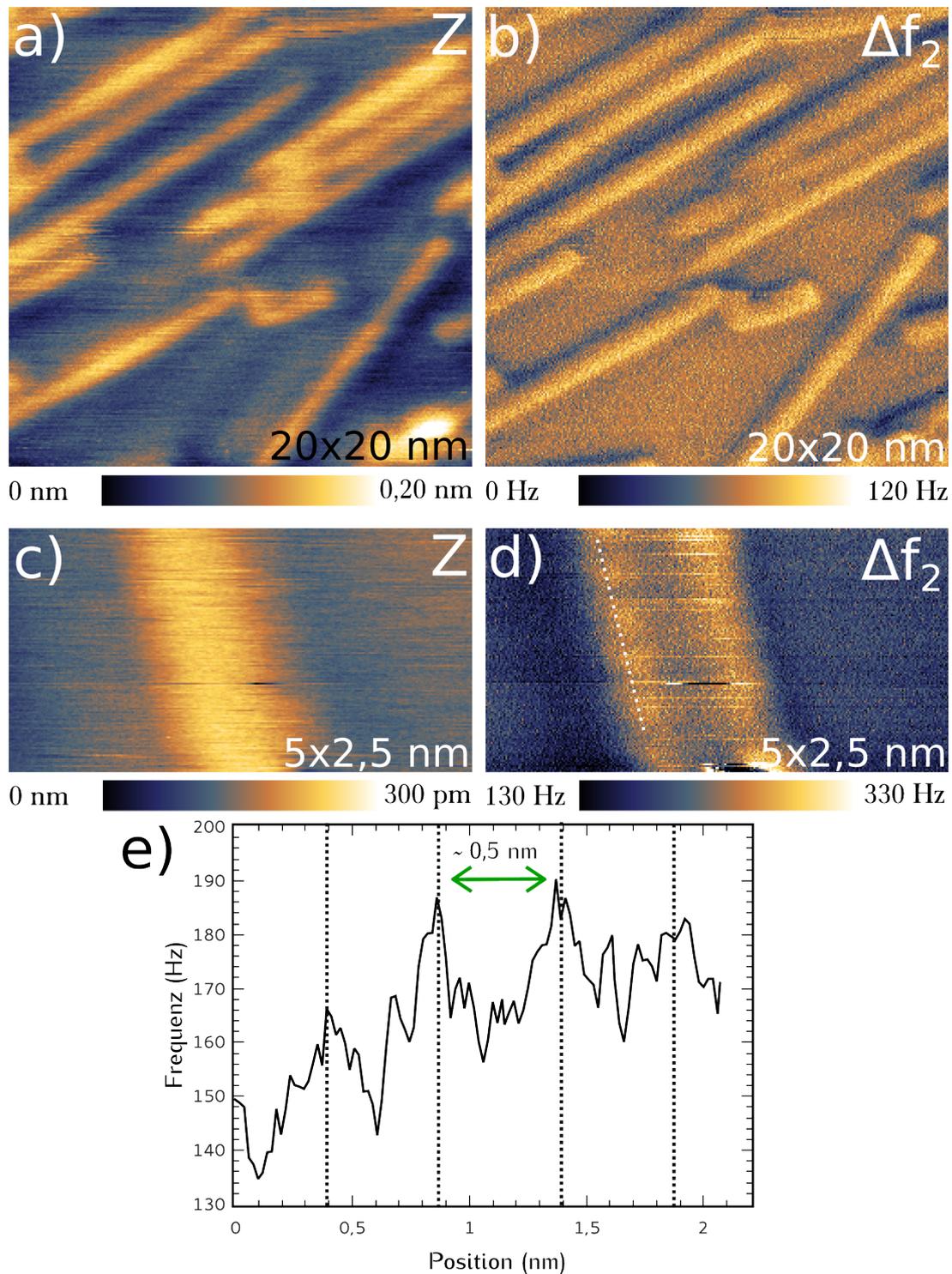


Abbildung 4.14: Bimodale Abbildung von GNRs bei tiefen Temperaturen; a)-b) Topographie-
 messung und dazugehörige Messung von Δf_2 . Die GNRs sind in b) deutlich schärfer aufgelöst;
 c)-d) Bimodale Abbildung eines einzelnen GNRs. In der zweiten Frequenzverschiebung sind Rän-
 der strukturiert; e) Frequenzprofil (gemittelt über 0,2 nm) entlang punktierter Linie in d); a)-b)
 $\Delta f = -27$ Hz, $A_1 = 15$ nm, $A_2 = 60$ pm, $Q_1 = 11000$, $Q_2 = 5200$, $k = 4,4 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_0 = 81$ kHz, $f_1 =$
 508 kHz; c)-d) $\Delta f = -50$ Hz, $A_1 = 15$ nm, $A_2 = 50$ pm, $Q_1 = 11000$, $Q_2 = 10000$, $k = 4,0 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 =$
 78 kHz, $f_2 = 496$ kHz.

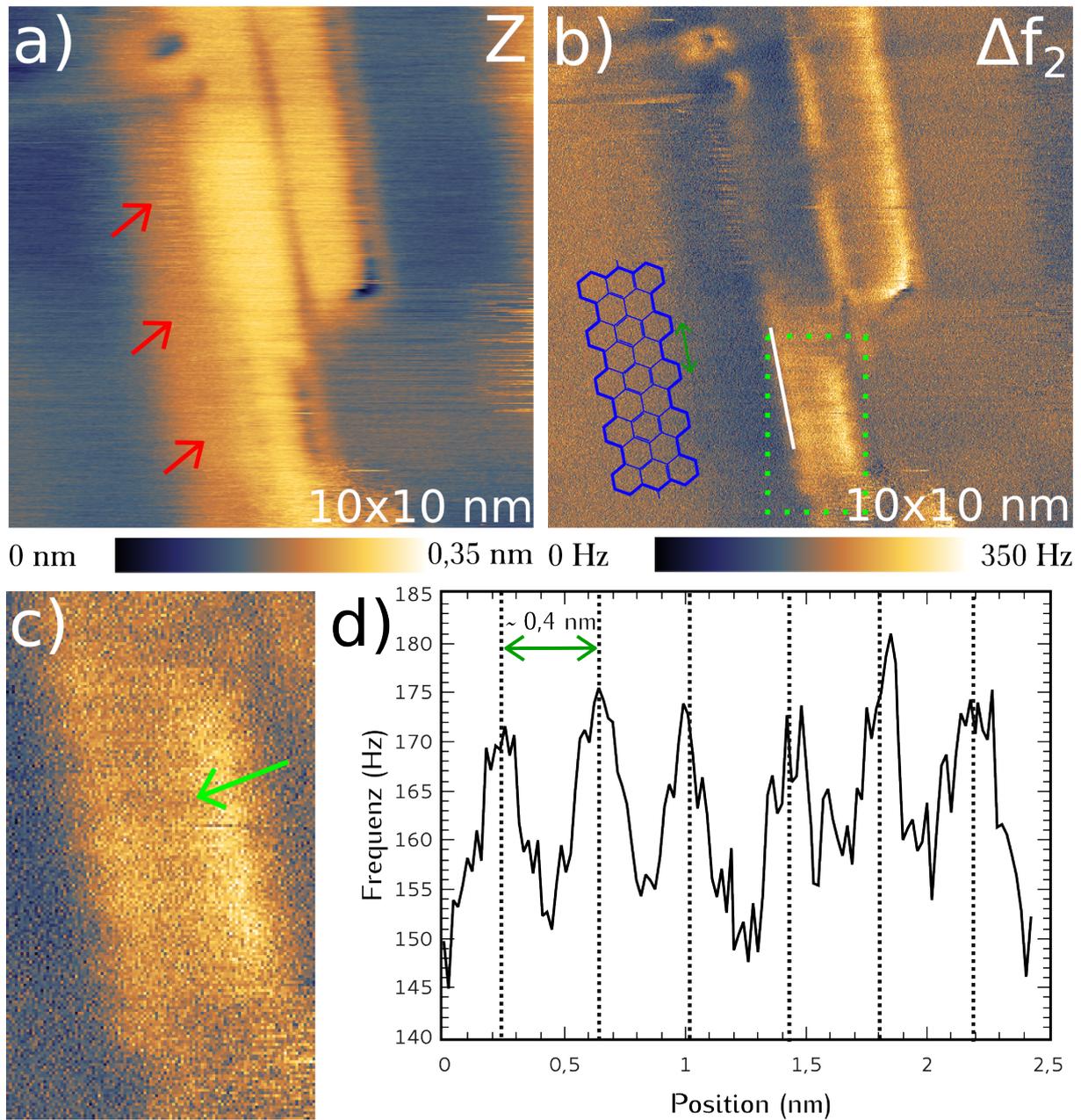


Abbildung 4.15: Bimodale Messungen zweier nebeneinander liegender GNRs bei tiefen Temperaturen; a)-b) Topographiemessung und dazugehörige Messung von Δf_2 mit schematisch dargestelltem GNR. Die strukturierten Ränder werden durch die Armchair-Konfiguration hervorgerufen; c) Vergrößerter Bereich aus b); d) Frequenzprofil (gemittelt über 0,2 nm) entlang weißer Linie aus b). Die Abstände benachbarter Anthracene beträgt $\sim 0,4$ nm; a)-b) $\Delta f = -56$ Hz, $A_1 = 15$ nm, $A_2 = 50$ pm, $Q_1 = 11000$, $Q_2 = 10000$, $k = 4,0 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 = 78$ kHz, $f_2 = 496$ kHz.

4.15b unterschiedliche Höhen aufweisen. Abb. 4.15b zeigt, genau wie Abb. 4.14d deutlich strukturierte, in diesem Fall gezackte Ränder. Der grün markierte Ausschnitt ist in Abb. 4.15c vergrößert dargestellt. Um die Herkunft der gezackten Ränder zu verdeutlichen, ist schematisch in blau die molekulare Struktur eines GNR eingefügt. Die weiße Linie gibt die Position des Frequenzprofils, dargestellt in Abb. 4.15d, an. Die Maxima besitzen einen Abstand von $\sim 0,4$ nm zueinander. Dieser lässt sich, wie auch in Abb. 4.14e, durch die Armchair-Konfiguration der GNRs erklären. Hierbei handelt es sich um den ungefähren Abstand zweier Anthraceneinheiten (siehe grüner Doppelpfeil Abb. 4.15b). Die bestimmten Abstände (Abb. 4.14e und 4.15d) liegen in der Größenordnung der in [8] mit CO-funktionalisierten Spitzen abgebildeten Strukturen.

Generell muss von einem thermischen Drift des Piezos in der vorliegenden Messung ausgegangen werden, welcher sich besonders in der langsamen Scan-Richtung auswirkt. Dieser könnte zu einer geringen Abweichung der gemessenen Werte geführt haben. Des Weiteren zeigen beide Profile aus Abb. 4.14e und 4.15d relativ starkes Rauschverhalten. Inwieweit die an den Rändern befindlichen Wasserstoffatome in der Messung abgebildet werden, kann nicht gesagt werden. Wahrscheinlich ist, dass die Kontrastbildung durch eine Detektion sowohl der äußersten C- als auch der H-Atome hervorgerufen wird. Die SFM-Abbildungen in [8] zeigen zudem ebenfalls keine komplett scharfen, sondern leicht verschwommene Ränder.

Eine tatsächlich intramolekulare Auflösung, also eine Abbildung der inneren Struktur der Anthracenringe zeigen die hier dargestellten Ergebnisse zwar nicht, allerdings zeigen sich in der vergrößerten Abb. 4.15c sehr schwach ausgeprägte, aber regelmäßige Streifen. Einer dieser Streifen ist mit einem hell-grünen Pfeil markiert. Diese können zwar nicht als direkter Nachweis für intramolekulare Bindungen zwischen den Kohlenstoffen gesehen werden aber es ist durchaus möglich, dass bei hinreichender Optimierung der Messparameter und deutlich tieferen Substrattemperaturen mit Hilfe der bimodalen Messmethode ebenfalls eine intramolekulare Auflösung der GNRs erreicht werden kann.

Kapitel 5

Anordnung von Graphenstreifen auf Au(111)

Die im Zuge der vorliegenden Arbeit durchgeführten Wachstumsexperimente von GNRs auf Au(111)-Oberflächen haben gezeigt, dass GNRs nicht willkürlich orientiert sind, sondern bestimmten Richtungen folgen. Es stellt sich die Frage, inwieweit die Au(111)-Oberfläche und die MM-WW diese Ausrichtungen beeinflussen. In diesem Abschnitt wird daher die Anordnung von GNRs auf Au(111), in Abhängigkeit der Menge der aufgedampften Moleküle untersucht. Hierfür werden drei verschiedene Bedeckungen, 0,4 ML, 0,7 ML und 1,4 ML verwendet. Zur Bestimmung der Winkel zwischen den GNRs werden von den SFM-Abbildungen Maskenprofile erstellt, welche ausschließlich Lage und Länge der GNRs auf dem Substrat repräsentieren. Defekte oder Rückstände bleiben unberücksichtigt. Die Masken werden sodann einer schnellen, zweidimensionalen Fourier-Transformation¹ unterzogen. Der Vorteil der 2D-FFT der Masken gegenüber der 2D-FFT der eigentlichen Topographiemessung liegt hierbei in der höheren Güte der 2D-FFT begründet. Der Farbkontrast der 2D-FFT wird invertiert, um die unterschiedlichen Richtungen deutlicher hervorzuheben.

Mit Hilfe der erstellten Masken wird untersucht, welcher Zusammenhang zwischen der molekularen Bedeckung der DBBA-Moleküle und der Menge der daraus entstehenden Streifen auf der Oberfläche besteht. Bei Abb.5.3b handelt es sich um das Ergebnis einer Messung bei Raumtemperatur, alle weiteren in diesem Kapitel gezeigten Messungen wurden bei tiefen Substrattemperaturen (~ 113 K) durchgeführt. Die Anordnung der Graphenstreifen auf dem Substrat wird zwischen RT und TT nicht von der Temperatur beeinflusst. Die Abbildungen zeigen jeweils die SFM-Messung bei verschiedenen Bedeckungen, sowie die zugehörigen Masken und deren 2D-FFT. Generell unterliegen alle Messungen einem gewissen thermischen Drift des Piezos. Dieser kann zu geringfügiger Verfälschung der GNR-Richtungen führen.

In Abb. 5.1 ist das GNR-Wachstum bei einer geringen molekularen Bedeckung von $\sim 0,4$ ML dargestellt. Abb. 5.1a zeigt, dass die GNR-Anordnung nahezu ausschließlich der HBR folgt. Dieses Verhalten ist konsistent mit der in Kapitel 3 untersuchten Selbstanordnung von DBBA auf Au(111) bei RT. Dort zeigt sich, dass bei einer ähnlich niedrigen Bedeckung die DBBA-Moleküle hauptsächlich die HBR dekorieren. Die GNRs besitzen einen äquidistanten Abstand von ~ 7 nm zueinander, was der Periodizität der HBR entspricht.

¹2D-FFT mit Hilfe der Grafiksoftware Gwyddion

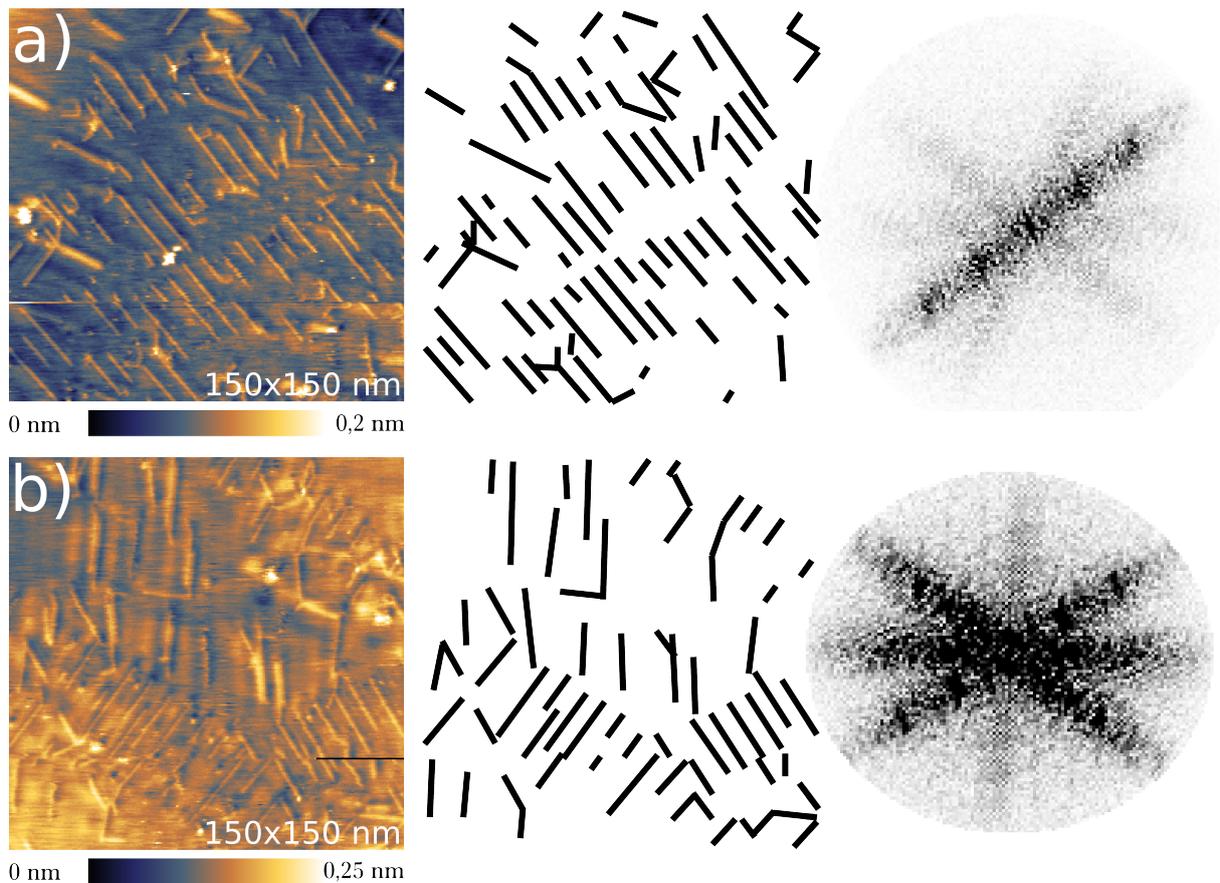


Abbildung 5.1: GNR-Wachstum bei $\sim 0,4$ ML Bedeckung; a) Es existiert hauptsächlich nur eine Vorzugsrichtung entlang der HBR. Die sechs-zählige Symmetrie ist ansatzweise zu erkennen; b) Das Anordnungsverhalten ist von der Substratsymmetrie geprägt; a)-b) $\Delta f = -37$ Hz, $A = 8$ nm, $Q = 30000$, $k = 54 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 = 377$ kHz.

Bereiche, in denen der Verlauf der HBR einen Ellenbogen aufweist, sind unbedeckt. In diesem Fall ist die Anordnung auf die geraden Abschnitte der HBR beschränkt. Somit ist das Auftreten von verzweigten GNRs weitestgehend unterdrückt. Es scheint, dass die HBR der Au(111)-Oberfläche einen signifikanten Einfluss auf die finale GNR-Struktur bzw. deren Länge nimmt. Auch die homogene Anordnung lässt vermuten, dass der Einfluss der SM-WW, im Vergleich zur MM-WW deutlich stärker ist. Die $[11\bar{2}]$ -Richtung (Vgl. Abschnitt 2.2.1, Abb. 2.10) ist deutlich dominierend und andere Richtungen praktisch nicht existent. Abb. 5.1b verdeutlicht ebenfalls, dass die GNR-Anordnung im wesentlichen von der hexagonalen Symmetrie und der Richtung der HBR bestimmt ist. Allerdings treten hier mehrere HBR-induzierte Richtungen auf, so dass die 2D-FFT besonders deutlich hexagonale Symmetrie zeigt.

Im Folgenden wird die molekulare Bedeckung für das GNR-Wachstum auf $\sim 0,7$ ML erhöht. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 5.2 dargestellt. Im Gegensatz zu Abb. 5.1 sind anscheinend alle GNRs stark verzweigt. Dennoch ist die vom Substrat vorgegebene Richtung noch weitestgehend erhalten. Die 2D-FFT in Abb. 5.2a zeigt eine hexagonale Vorzugsrichtung, die allerdings zwei zusätzliche schwach ausgeprägte Richtungen aufweist. Abb. 5.2b zeigt ebenfalls deutliche Vorzugsrichtungen. Die ausgeprägteste ist die entlang der HBR $[11\bar{2}]$ -Richtung. Die GNRs überdies haben einen äquidistanten Abstand von \sim

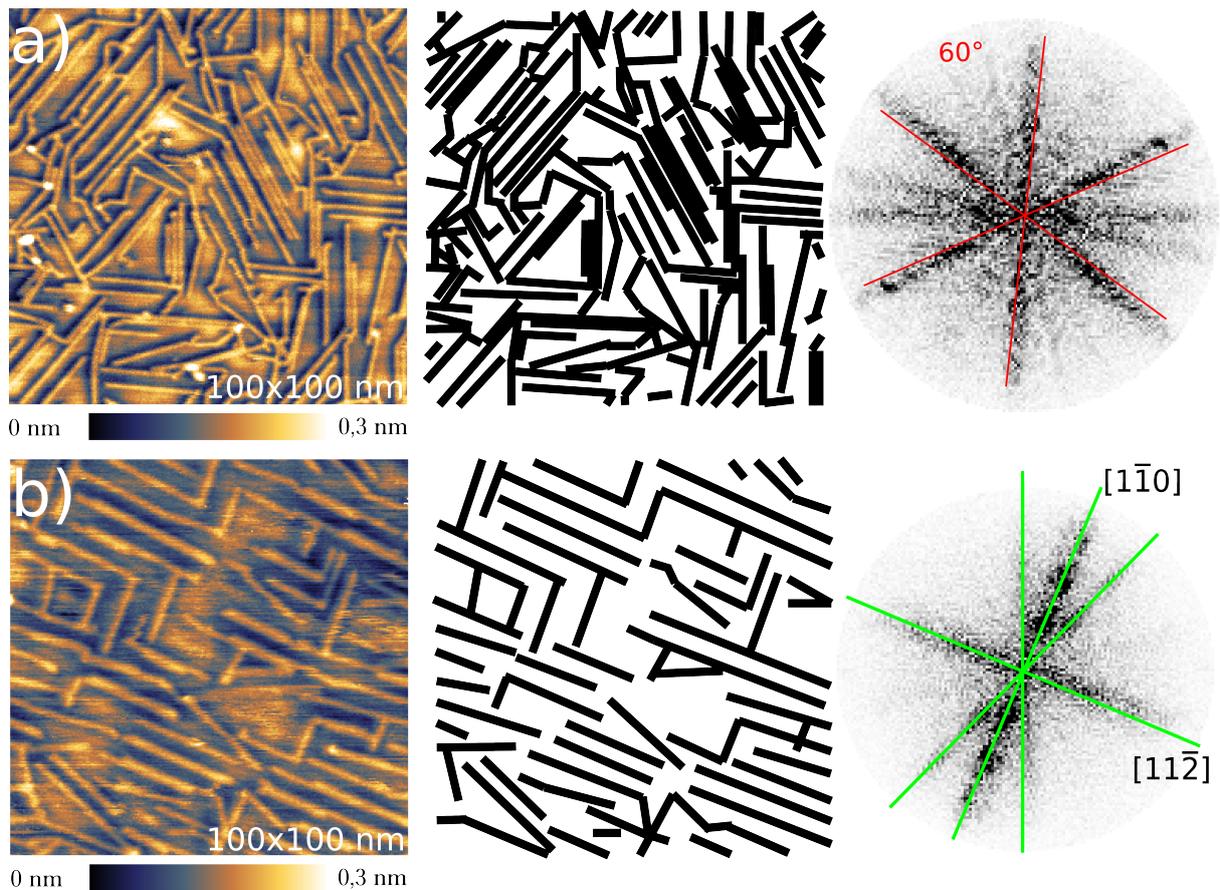


Abbildung 5.2: GNR-Wachstum bei $\sim 0,7$ ML molekularer Bedeckung; a) Die Vorzugsrichtungen der GNRs sind deutlich erkennbar; b) Zwei Orientierungen dominieren. Die GNRs ordnen sich entlang der $[11\bar{2}]$ -Richtung und senkrecht dazu ($[1\bar{1}0]$ -Richtung) an; a) $\Delta f = -10$ Hz, $A = 6$ nm, $Q = 24000$, $k = 37 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 = 331$ kHz; b) $\Delta f = -25$ Hz, $A = 15$ nm, $Q = 12000$, $k = 4 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 = 87$ kHz.

7 nm zueinander, was der Periodizität der HBR entspricht. Die in Abb. 5.1 nur schwach vertretene Vorzugsrichtung mit einem 90° -Winkel zu der $[11\bar{2}]$ -Richtung ist hier deutlich ausgeprägt. Diese entspricht der $[1\bar{1}0]$ -Richtung von Au(111) (Vgl. Abschnitt 2.2.1, Abb. 2.10). Aus 5.2b wird somit wiederum deutlich, dass die GNRs bevorzugt entlang der HBR orientiert sind und sogar die Übergangsregionen zwischen fcc- und hcp-Bereichen überwachsen können. Des Weiteren ist in Abb. 5.2b eine weitere Vorzugsrichtung, ähnlich stark der $[1\bar{1}0]$ -Richtung zu erkennen, deren Ursache aber nicht zweifelsfrei dem Substrat zugerechnet werden kann. Diese GNRs könnten ihre Position auch auf Grund von abstoßenden Wechselwirkungen der Wasserstoffatome zwischen den geordneten Strukturen erhalten haben. Was die Längenverteilung der GNRs angeht, kann im Vergleich zu der Bedeckung von $\sim 0,4$ ML kein signifikanter Unterschied festgestellt werden.

In Abb. 5.3 ist die Anordnung der Graphenstreifen bei einer molekularen Bedeckung von $\sim 1,4$ ML dargestellt. Auch wenn die sechszählige Substrat-induzierte Symmetrie der Ausrichtung noch erkennbar ist, deutet die stärker verrauschte 2D-FFT auf einen stärkeren Einfluss der MM-WW bei der Orientierung der GNRs hin. Dabei ist von einer repulsiven WW zwischen benachbarten GNRs auszugehen. Die Anordnung ist sterisch gehindert.

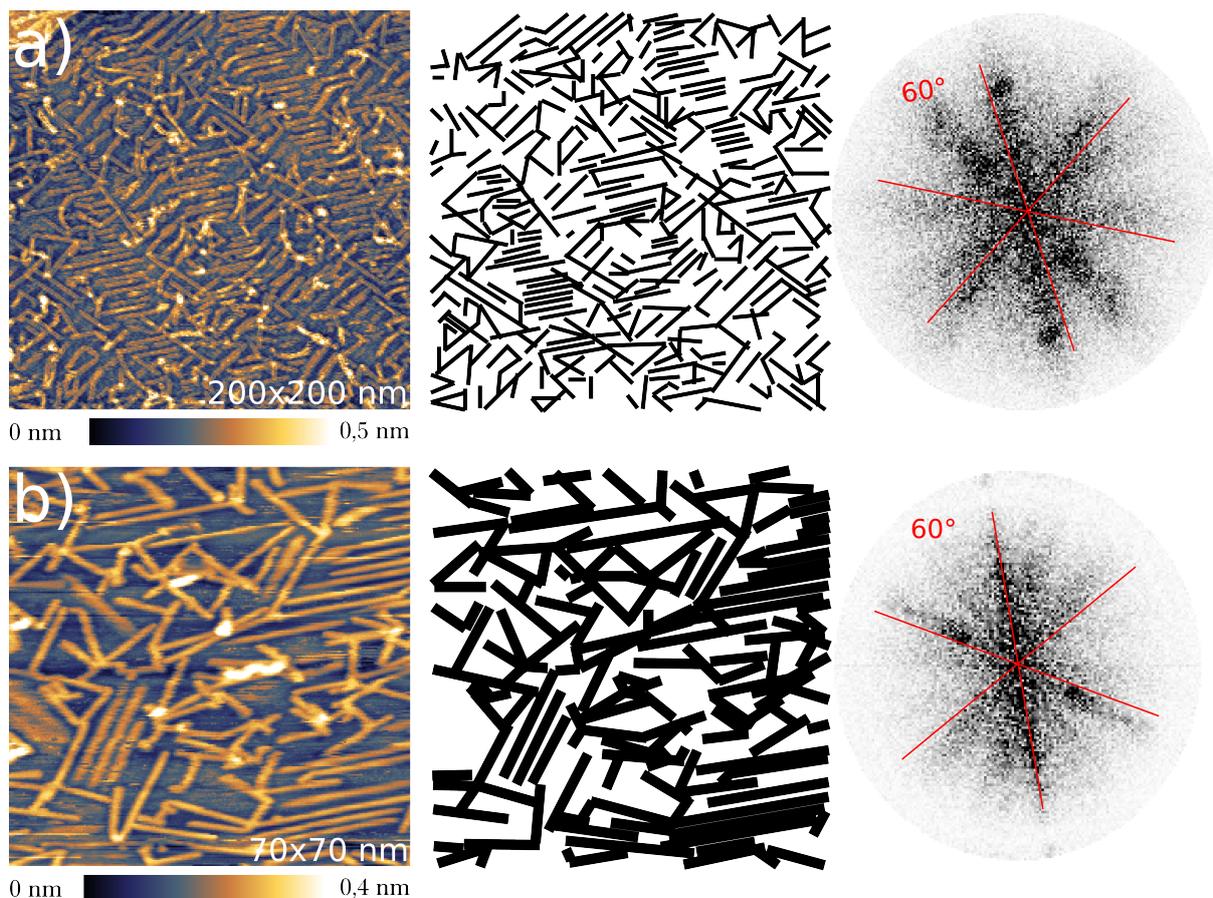


Abbildung 5.3: GNR-Wachstum bei $\sim 1,4$ ML molekularer Bedeckung; a) Großaufnahme einer Terrasse. Die GNRs besitzen ausgezeichnete Vorzugsrichtungen auf der Au(111)-Oberfläche. Die Fouriertransformationen zeigen neben den Vorzugsrichtungen relativ starke Beiträge; b) Vergrößerter Ausschnitt einer Terrasse. Die meisten Strukturen sind stark verzweigt, andere liegen relativ schwach gebunden auf der Oberfläche; a) $\Delta f = -14$ Hz, $A = 8$ nm, $Q = 33000$, $k = 40 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 = 340$ kHz; b) $\Delta f = -15$ Hz, $A = 7$ nm, $Q = 15000$, $k = 42 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 = 333$ kHz.

Im Folgenden soll die GNR-Dichte mit der molekularen DBBA-Bedeckung verglichen werden. Dazu wird aus den Masken aus Abb. 5.1-5.3, welche die Graphenstreifen repräsentieren, die prozentuale GNR-Bedeckung ermittelt und in Abb. 5.4 gegen die molekulare DBBA-Bedeckung aufgetragen. Zusätzlich wurden noch weitere Abbildungen von GNR-Wachstumsexperimenten mit vergleichbarer DBBA-Bedeckung, welche hier nicht dargestellt sind, ausgewertet und in Abb. 5.4 eingetragen. Es zeigt sich, dass eine Erhöhung der molekularen Bedeckung zwischen 0,4 ML und 0,7 ML zu einer signifikant höheren GNR-Dichte auf der Oberfläche führt. Bei beiden Bedeckungen ist ein ähnlich hoher, substratbedingter Ordnungsgrad zu beobachten. Bei 1,4 ML liegt eine ähnlich hohe GNR-Dichte auf der Oberfläche vor wie bei 0,7 ML, allerdings ist der Ordnungsgrad der GNRs reduziert. Offenbar gibt es eine Obergrenze der GNR-Bedeckung auf Au(111) von ~ 60 %. Während des Wachstumsprozesses scheint ein gewisser Anteil der DBBA-Moleküle vom Substrat zu desorbieren. Somit ist es nicht möglich, das Au-Substrat komplett mit GNRs zu bewachsen. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mit steigender molekularer Bedeckung die Unordnung, bedingt durch dominantere MM-WW steigt und die

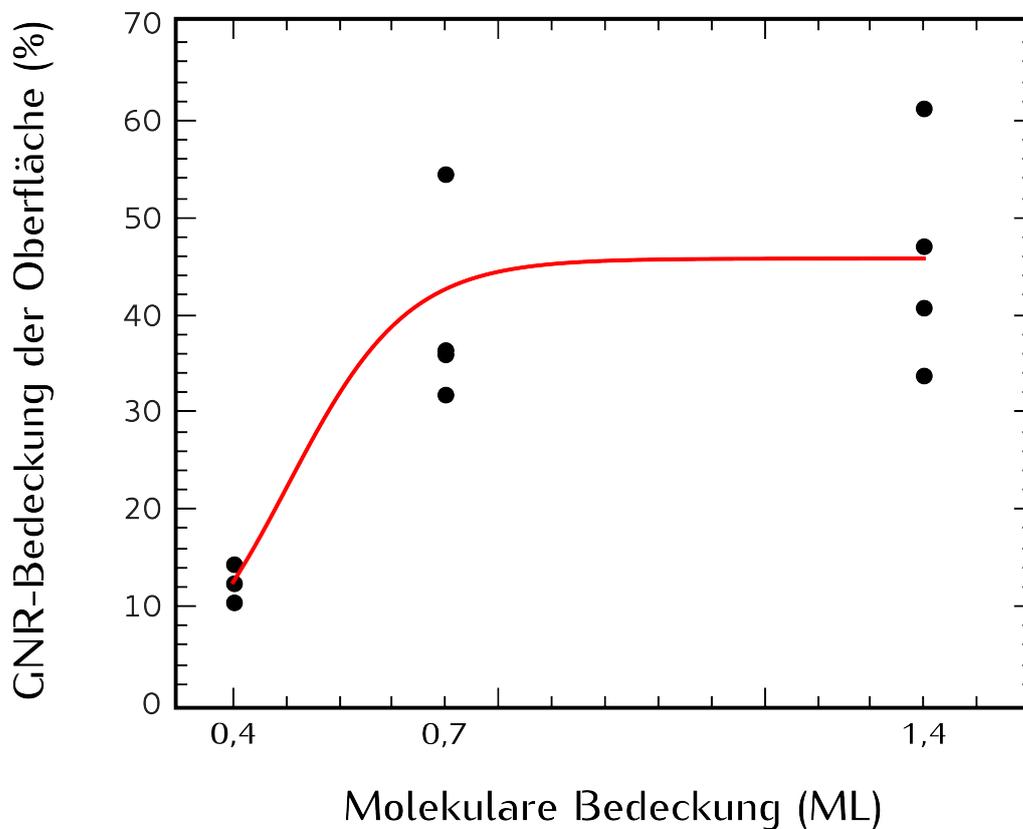


Abbildung 5.4: GNR-Dichte auf der Oberfläche vs. Molekulare DBBA-Bedeckung. Die rote Linie dient der optischen Führung.

GNR-Dichte einen Sättigungswert anstrebt.

Dennoch bleibt festzuhalten, dass der Einfluss der HBR selbst bei hoher Bedeckung deutlich anhand der sechszähligen Orientierung sichtbar ist. Die GNR-Orientierungen folgen also bis zu den erwarteten Bedeckungen der hexagonalen Struktur des Au(111). Allerdings treten häufig Winkel von 90° zu der HB-Orientierung auf. Dies lässt sich möglicherweise auf GNR-Wachstum längs der dichtesten Kette von Au-Atomen zurückführen, deren Orientierung nicht mit der HB-R übereinstimmt.

Zum Schluss sollte noch erwähnt werden, dass kein systematischer Zusammenhang zwischen der Dichte der GNRs und ihrer Länge besteht, vielmehr scheint die Länge, unabhängig von der Bedeckung, durch den mittleren Abstand der geraden Bereiche zwischen den Ellenbogen der HBR bestimmt zu sein.

Kapitel 6

Mechanische Manipulation von Graphenstreifen auf Au(111)

Die gezielte Verschiebung einzelner Atome oder Moleküle mit dem STM ist seit etwa 1990 bekannt [83, 84]. Die Realisierung mit dem SFM erfolgte nur wenig später [85, 86]. In neuerlichen SFM-Studien wird die gezielte Manipulation von einzelnen Atomen bzw. atomaren Defekten auf Isolatoren bei Raumtemperatur demonstriert [87, 88].

In diesem Kapitel wird untersucht, ob die Positionen einzelner Graphenstreifen auf der Au(111)-Oberfläche mittels NC-SFM verändert werden können. Das Substrat hat hierbei stets eine Temperatur von ~ 113 K. Die Cantilever hingegen können nicht aktiv gekühlt werden und haben infolgedessen ungefähr Umgebungstemperatur.

Bei der SFM-Manipulation wird der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche schrittweise verringert. Dabei wird mit Hilfe der SFM-Steuersoftware eine Strecke für die horizontale Spitzenbewegung definiert. Der zu manipulierende GNR befindet sich im Optimalfall in der Mitte dieser Strecke. Während die Spitze die Strecke in einer vordefinierten Geschwindigkeit abfährt, werden Z-Position, Amplitude und Frequenzverschiebung beobachtet. Eine deutliche Änderung einer dieser Größen lässt auf eine irreversible Positionsveränderung des GNRs schließen. Mit jeder Abstandsverkleinerung wird die Wechselwirkung zwischen Spitze und GNR beim Abfahren der Strecke größer. Ab einem gewissen Punkt ist die Wechselwirkung so groß, dass der GNR seine Lage auf dem Substrat ändert. Nach jedem Schritt wird die Spitze zunächst auf Ausgangshöhe gebracht und eine Übersichtsmessung gemacht, um eventuelle Veränderungen zu dokumentieren, bevor der Abstand weiter verringert wird.

In Abb. 6.1a ist ein Übersichtsbild von GNRs bei einer molekularen Bedeckung von $\sim 0,7$ ML dargestellt. Wie bereits aus Kapitel 5 bekannt, zeichnet sich diese Bedeckung durch die Bildung von Knotenpunkten und einer relativ homogenen Längenverteilung der GNRs aus. Ein typischer Knotenpunkt ist in Abb. 6.1a blau markiert. Darüber hinaus folgt die bevorzugte Orientierung der GNRs der sechszähligen Substratsymmetrie. Durch die Knotenpunkte und Verzweigungen wird das GNR-Netzwerk stabilisiert. Diese verbundenen GNRs sind für die Manipulation aufgrund ihrer Stabilität ungeeignet.

Daneben existieren allerdings auch relativ schwach gebundene GNRs auf der Au(111)-Oberfläche. Diese sind in Abb. 6.1a durch hellere Markierungen hervorgehoben und erscheinen im Vergleich zu dem stabilen Netzwerk leicht verrauscht, da sie durch das Abrastern mit der Messspitze leicht bewegt werden. Zur Manipulation wird zuerst nach GNRs

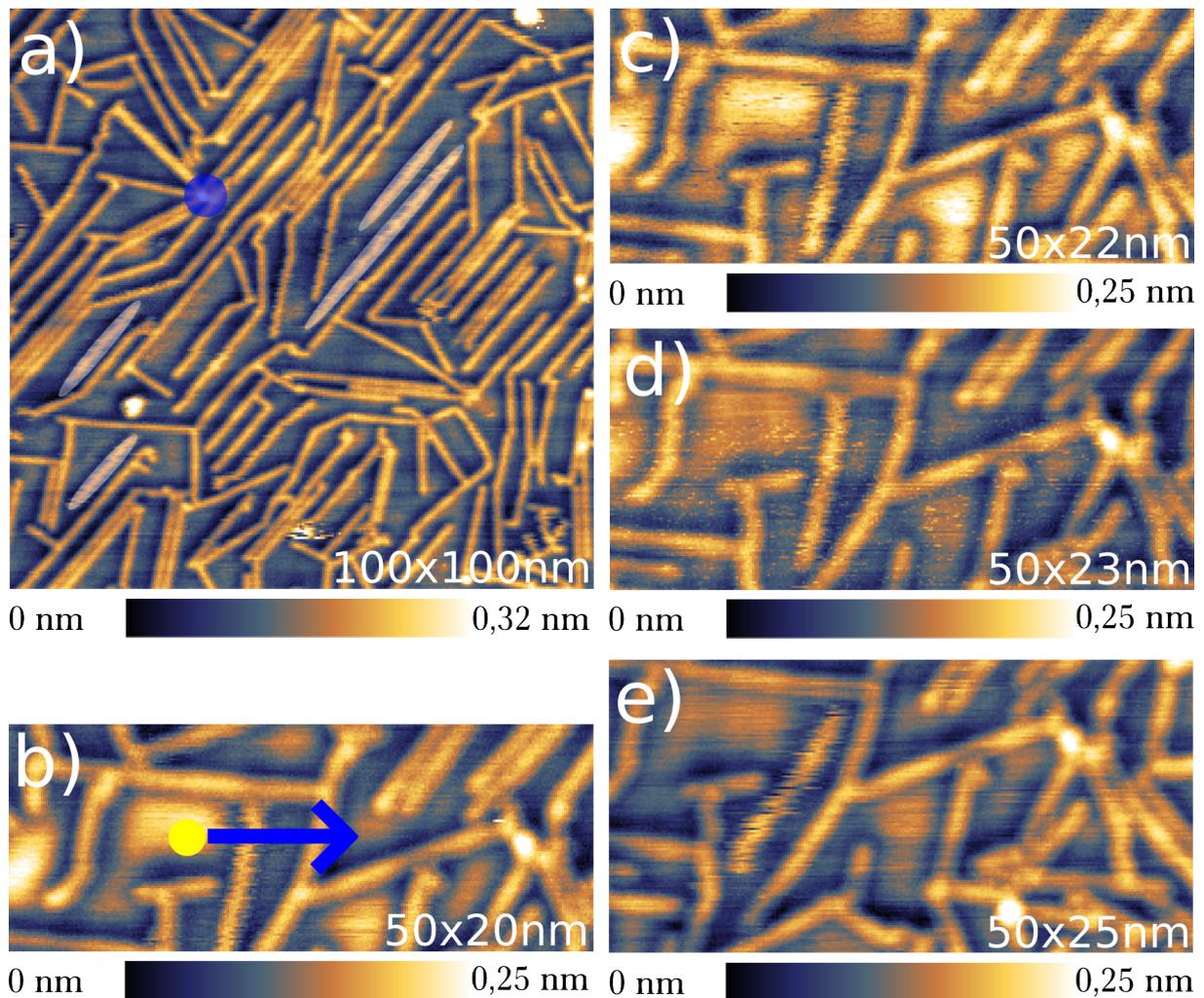


Abbildung 6.1: Manipulation durch schrittweises Annähern und anschließendem Verfahren der Messspitze; a) GNRs sind unterschiedlich stark gebunden, schwach gebundene sind mit hellem Untergrund hervorgehoben; b) Zu manipulierender GNR ist leicht verrauscht und somit schwach gebunden. Startpunkt ist gelb markiert und Pfeil zeigt Bewegung der Messspitze; c) GNR nach Manipulation bei - 50 Hz; d) GNR nach Manipulation bei -55 Hz; e) GNR nach Manipulation bei -60 Hz. Der GNR ist gedreht; a) $\Delta f = -13$ Hz; b) $\Delta f = -16$ Hz; c) $\Delta f = -16$ Hz; d) $\Delta f = -16$ Hz; e) $\Delta f = -16$ Hz; a-e) $A = 6$ nm, $Q = 24000$, $k = 37 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 = 331$ kHz.

mit verwaschenem Kontrast gesucht. Im Einzelnen wird die Messspitze an eine gewünschte Position gebracht, in Abb. 6.1b mit einem gelben Kreis markiert. Anschließend wird der Setpoint der Frequenzverschiebung und damit der Abstand der Spitze zur Oberfläche verringert. Die Spitze wird sodann in Richtung des blauen Pfeils bewegt. Dabei wird beobachtet, ob eine Änderung der erwarteten Messgrößen auftritt. Danach wird die Spitze an den Ausgangspunkt der Manipulation gebracht, ein Übersichtsbild von dem Bereich gemacht und der Setpoint erniedrigt. Diese Vorgehensweise wird solange wiederholt, bis der GNR irreversibel die Position verändert hat. Die Geschwindigkeit, mit der die Spitze den blauen Pfeil durchläuft, beträgt $V_{Spitze} = 49 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$. Bei einer verwendeten Bildbreite von 50 nm benötigt die Messspitze ungefähr eine Sekunde für einen Durchlauf.

In Abb. 6.1c ist der erste Schritt der versuchten Manipulation dargestellt. Der Setpoint wird hierfür von $\Delta f = -13 \text{ Hz}$ auf $\Delta f = -50 \text{ Hz}$ verringert. Hierbei hat der GNR seine Lage in Bezug auf die benachbarten GNRs noch nicht geändert. Allerdings zeigt die Messung nun kleine waagrechte Defekte, die an ein „Zittern“ des GNR in Scan-Richtung erinnern. Dies ist ein Anzeichen für eine deutliche Vergrößerung der WW. zwischen Spitze und Probe während der Manipulation. Die streifenartigen Defekte sind typisch für Änderungen an der Spitze, z.B. Anlagerung oder Verlust kleinster Partikel. Somit ist es vorstellbar, dass sich Spitze und Oberfläche während der Manipulation relativ nahe gekommen sind. Abb. 6.1d zeigt das Abbild des GNR, nachdem der Setpoint für die Manipulation auf $\Delta f = -55 \text{ Hz}$ verringert wird. Hier hat sich die Streifenbildung verstärkt. Allerdings ist der GNR trotzdem noch in seiner Ausgangsposition.

In Abb. 6.1e mit dem Setpoint $\Delta f = -60 \text{ Hz}$ hat sich der GNR um $\sim 24^\circ$ gedreht. Dabei hat sich der Abstand zwischen dem Drehpunkt und dem GNR nicht merklich vergrößert. Daher ist anzunehmen, dass durch die hohe Spitzengeschwindigkeit der GNR tatsächlich nicht verschoben, sondern hauptsächlich nur gedreht ist. Abschließend wird versucht, die Drehung rückgängig zu machen. Dies gelang jedoch nicht, vermutlich weil die Spitze nicht direkt den GNR treffen konnte, sondern an der rechten Begrenzung, direkt neben dem GNR hängen blieb.

Zwei weitere zu manipulierende GNRs sind in Abb. 6.2a mit unterschiedlichen Farben markiert. Der rote GNR erscheint stark verwaschen und ist somit relativ schwach gebunden. Der mit lila markierte GNR ist an einer Stelle zu einem benachbarten GNR verbunden und somit stabilisiert. Die mit grün markierten Strukturen dienen dazu, die Position des mit rot markierten GNRs besser kenntlich zu machen. Das Manipulationsprotokoll erfolgt ähnlich wie in Abb. 6.1. Der gelbe Punkt zeigt den Startpunkt der Manipulation und der Pfeil erneut die Richtung und Endposition der Spitze.

Abb. 6.2b zeigt eine vergrößerte Darstellung der zu manipulierenden GNRs. In dieser wird die unterschiedlich starke Bindung des roten und des violetten GNRs besonders deutlich. Der mit rot markierte GNR ist sehr schwach an die Au(111)-Oberfläche gebunden. Dies ist anhand der stark verschmierten Ränder zu erkennen. Der violett markierte GNR ist stärker gebunden aber nur an einer einzigen Stelle (roter Kreis) mit anderen GNRs verbunden. Ziel ist es, diesen GNR in Richtung der grünen Struktur zu schieben und damit die vorhandene, schwache Bindung aufzubrechen. Der Manipulationsweg wird länger gewählt, um auch den mit rot markierten, sehr schwach gebundenen GNR untersuchen zu können. Als Startpunkt der Manipulation wird $\Delta f = -60 \text{ Hz}$ gewählt, da bei diesem der GNR in Abb. 6.1 gedreht werden konnte. Der weißen Striche in Abb. 6.2b und d zeigt die Position des Höhenprofils in Abb. 6.2f und dienen zur Positionsbestimmung des mit rot

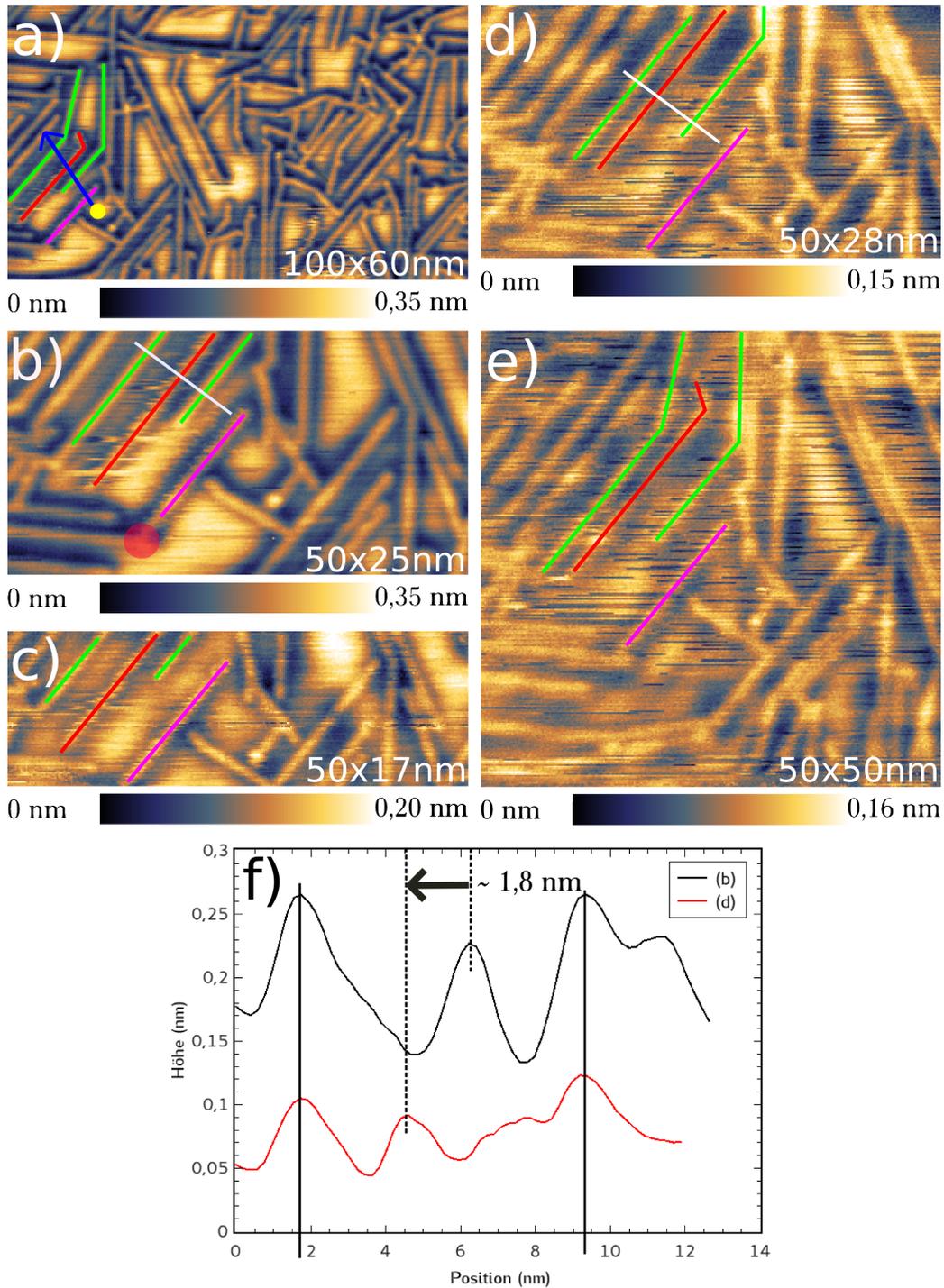


Abbildung 6.2: Manipulation unterschiedlich stark gebundener GNRs; a) Dargestellt sind die zu manipulierenden GNRs (violett und rot) sowie Startpunkt und Richtung der Verschiebung; b) Der violette GNR ist an einer Stelle (roter Kreis) mit weiterem GNR verbunden; c) GNRs nach Manipulation bei -60 Hz; d) Manipulation bei -75 Hz. Der rote GNR hat die Position verändert; e) Erneute Manipulation bei -75 Hz. Violetter GNR bleibt unverändert; f) Vergleich der Position des roten GNRs vor- und nach der Manipulation. Das schwarze Profil zeigt den GNR in Ausgangslage; a) $\Delta f = -15$ Hz; b) $\Delta f = -15$ Hz; c) $\Delta f = -15$ Hz; d) $\Delta f = -15$ Hz; e) $\Delta f = -15$ Hz; a-e) $A = 6$ nm, $Q = 24000$, $k = 37 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, $f_1 = 331$ kHz.

markierten GNR. Abb. 6.2c zeigt das Ergebnis nach einer Manipulation bei $\Delta f = -60$ Hz nach der sich die mit violett und rot markierten GNRs noch in der jeweiligen Ausgangslage befinden.

Im weiteren Verlauf wird $\Delta f = -60$ Hz auf $\Delta f = -75$ Hz verringert. Die Resultate sind in Abb. 6.2c und d dargestellt. Die schwarzen, strichförmigen Defekte in den Abbildungen, welche ebenfalls entlang der schnellen Scanrichtung entstehen und im Vgl. zu Abb. 6.1c und d sehr ausgeprägt sind, lassen auch hier vermuten, dass die WW zwischen Spitze und Oberfläche während der Manipulation relativ stark war. Der violette GNR bleibt in seiner Ausgangslage, allerdings hat sich die Position des roten GNRs geändert. Dieser ist von der rechten grünen Begrenzung zu der linken grünen Begrenzung verschoben. Dies wird durch den Vergleich der Höhenprofile vor bzw. nach der Manipulation in Abb. 6.2f deutlich. Der Manipulationsvorgang wird bei gleichen Parametern, also gleichem Δf , noch einmal wiederholt und das Resultat ist in Abb. 6.2e dargestellt. Ein erneutes Manipulieren führt nicht zu einer Veränderung des violetten GNRs.

Abschließend kann festgehalten werden, dass schwach gebundene, quasi freiliegende GNRs auf der Oberfläche relativ einfach bewegt werden können. Je nach Angriffspunkt der Manipulation kommt es entweder zu einer Drehung (Abb. 6.1) oder zu einer Verschiebung (Abb. 6.2). Die Länge der GNRs scheint keine große Rolle zu spielen. Allerdings ist, sobald eine Bindung zu einer Winkelstruktur entsteht, das Manipulieren mit der SFM-Spitze nicht möglich. Daraus lässt sich schließen, dass stark vernetzte Strukturen gegen SFM-induzierte Verschiebungen stabil sind. Bei einer hinreichend geringen Bedeckung und nur einer dominanten Vorzugsrichtung der GNR-Orientierung liegen diese schwach gebunden auf dem Substrat und scheinen somit für eine gezielte Manipulation prädestiniert, da alle GNRs beliebig verschiebbar sein sollten. Gegen diese Vorstellung spricht allerdings, dass die GNRs bei sehr niedriger Bedeckung keinen verrauschten Kontrast aufweisen, der aber auf die leichte Verschiebbarkeit der GNRs mit der Spitze zurückgeführt werden könnte. Weitere Untersuchungen sind nötig um das Wechselspiel zwischen MM-WW, SM-WW und der „mechanischen“ Kraft durch die Spitze quantitativ zu untersuchen.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde 10,10'-Dibromo-9,9'-bianthryl (DBBA) auf Au(111) mittels Rasterkraftmikroskopie vom unveränderten Zustand, bis hin zu den aus DBBA gewachsenen Graphenstreifen (GNRs) untersucht. Es wurde zunächst die bedeckungsabhängige Anordnung der DBBA auf Au(111) bei Raumtemperatur untersucht. Anschließend wurde die schrittweise Herstellung der GNRs und die dabei entstehenden Zwischenstrukturen bei verschiedenen Temperaturen und Bedeckungen im Detail betrachtet. Die Rolle des Au(111)-Substrats und dessen Oberflächenrekonstruktion wurde hinsichtlich des molekularen Wachstums analysiert. Am Schluss der Arbeit wurde die Manipulation der GNRs mittels der Spitze des Rasterkraftmikroskops untersucht.

Bei DBBA ($C_{28}H_{16}Br_2$) handelt es sich um ein bekanntes Präkursor-Molekül für "bottom-up" - gewachsene Armchair-GNRs. Das freie Molekül besitzt eine nicht planare Struktur aufgrund der Verkipfung der Anthracen-Einheiten um $\sim 90^\circ$. Bei dem GNR-Wachstum handelt es sich um einen mindestens dreistufigen, thermisch gesteuerten Prozess. Der erste Schritt ist die thermische Sublimation der DBBA-Moleküle auf das Goldsubstrat. Im zweiten Schritt (Dehalogenierung) spaltet Br vom Molekül ab und es bilden sich Oligomerketten. Der dritte Schritt führt zur Abspaltung von Wasserstoff (Dehydrogenierung) zwischen den beiden Anthraceneinheiten und zu einer Ausbildung von C-C-Bindungen und damit zu GNRs.

DBBA-Moleküle weisen mit steigender Bedeckung¹ auf dem Au(111)-Substrat bei Raumtemperatur (RT) ein starkes Selbstanordnungsverhalten auf. Für geringe Bedeckungen sammeln sich die Moleküle entlang der Fischgrätenrekonstruktion (HBR) der Au(111)-Oberfläche, insbesondere an deren Ellenbogen. Die HBR, i.A. auch $22 \times \sqrt{3}$ Überstruktur genannt, ist eine Besonderheit von Au(111) und entsteht durch eine Abweichung der Volumenstruktur von der Oberfläche, bedingt durch Stapelfehler der (111)-Ebenen. Molekulare Auflösung der Moleküle in den SFM-Abbildungen ist, bedingt durch deren hohe Beweglichkeit bei RT, nicht möglich. Eine Erhöhung der Bedeckung führt dazu, dass sich DBBA in Inseln anordnen. Die Molekül-Molekül-Wechselwirkung (MM-WW) nimmt zu. Die Inseln besitzen eine interne, streifenartige Struktur. Die Streifen selbst zeigen ausgeprägten Zigzag-Charakter, der auf die nicht planare DBBA-Struktur zurückgeführt wird. Die Richtung der Streifen folgt der Substratsymmetrie. Nach dem Aufdampfprozess auf die Oberfläche sind die Moleküle intakt. Die Streifenbildung lässt sich durch aromatische π - π -Wechselwirkung der Anthraceneinheiten erklären, die Inselbildung durch attraktive

¹Menge der Moleküle, angegeben in Anzahl nomineller Moleküllagen

Halogenbrücken zwischen den Molekülen benachbarter Streifen. Bei sehr hoher Bedeckung ($\sim 4,7$ ML) entstehen molekulare, streifenförmige Inseln, welche komplette Au-Terrassen bedecken. Die Streifen folgen nicht mehr ausschließlich der Substratsymmetrie. Die MM-WW stört den Einfluss des Substrats.

Die Untersuchung des schrittweisen Wachstums von GNRs auf kommerziellen Au(111)-Schichten auf Glimmer zeigt, dass gegenüber ersten Modellen [6] weitere Molekülstrukturen beobachtet werden. Nach der Dehalogenierung der DBBA-Moleküle bei ~ 180 °C verbleiben die Br-Atome in einem gewissen Temperaturbereich auf der Oberfläche. Es entstehen metallorganische Zwischenstrukturen in Form großflächig gewachsener Inseln mit unterschiedlichen Strukturen, welche möglicherweise auf der Anwesenheit von Br-Atomen auf der Oberfläche beruhen. Das Heizen der Substratoberfläche zu ~ 250 °C führt zur Desorption der Br-Atome von der Oberfläche und somit zu einer Aufspaltung der Inseln. Weiteres Heizen führt zu Clusterbildung, welche sich durch einen finalen Heizschritt zu Oligomerketten umwandeln. Die Oligomere scheinen ausschließlich an Stufenkanten und nicht auf flachen Terrassen des Au(111) lokalisiert. Durch die schrittweise Prozessierung können nicht alle Cluster zu GNRs umgewandelt werden. Es existiert eine deutliche Restkonzentration an Clustern und die Länge der GNRs ist gering.

Eine kompakte thermische Prozessierung (Prozessoptimierung) der DBBA-Moleküle ohne Zwischenstufen führt zu einer sehr geringen Cluster-Konzentration und deutlich längeren GNRs. Die Reduktion der Prozesszeit verringert zudem die Kontamination der Au(111)-Oberfläche, welche trotz UHV-Atmosphäre entsteht. Der GNR-Wachstumsprozess hängt signifikant von der Reinheit des Substrats ab.

Zur elektrischen Kontaktierung wurde versucht, den optimierten Wachstumsprozess auf gesputterte Au(111)-Schichten auf Saphir zu übertragen. Dazu sollen, durch Elektromigration hergestellte metallische Kontakte verwendet werden. Saphir hat im Vergleich zu Glimmer eine deutlich höhere Wärmeleitfähigkeit. Dies begünstigt das Abführen der Jouleschen Wärme, welche während der Elektromigration entsteht. Bei Glimmer führt die nicht abgeführte Wärme zum Aufschmelzen der Kontaktstelle. Vorversuche zeigten, dass GNRs erfolgreich auf dicken Au(111)-Schichten auf Saphir wachsen. Ein Wachstum auf dünnen, elektromigrierten Au-Schichten auf Saphir war nicht möglich, da diese nach der EM nicht die erforderliche Oberflächenqualität der HBR besitzen. Es bleibt die Frage offen, wie die unterschiedlichen Anforderungen von GNR-Wachstum auf Au(111) und die Herstellung von Kontakten zu GNRs erfüllt werden können.

Bei dem verwendeten Rasterkraftmikroskop verbleibt der Cantilever, der die Spitze trägt, bei allen Messungen bei Raumtemperatur. Um intramolekulare Auflösung der GNRs zu erreichen, wird das Au(111)-Substrat auf ~ 113 K abgekühlt um die GNRs zu immobilisieren. Zusätzlich wird der Cantilever bei einer weiteren Resonanzfrequenz angeregt (BM-SFM), welche sehr sensitiv auf Kräfte auf atomarer Skala reagiert. Mit BM-SFM ist es möglich, die Struktur der GNRs abzubilden. Unsere Testmessungen mit dieser Technik zeigten annähernd eine intramolekulare Auflösung. Durch weitere Präparationen der Messspitze, tieferen Substrattemperaturen und angepassten Messparametern könnte tatsächliche intramolekulare Auflösung möglich sein.

Die Untersuchung der bedeckungsabhängigen Anordnung der GNRs auf Au(111) zeigt den starken Einfluss des Substrats auf das Wachstumsverhalten. Wird eine sehr geringe DBBA-Bedeckung der Au(111)-Oberfläche zum GNR Wachstum verwendet ($\sim 0,4$ ML), folgen die entstandenen GNRs hauptsächlich der hexagonalen Symmetrie des Sub-

strats bzw. der HBR. Die GNRs weisen kaum Verzweigungen auf. Bei einer Erhöhung der DBBA-Bedeckung bilden die einzelnen GNRs Verzweigungen zu benachbarten GNRs. Eine weitere Erhöhung der Molekülmenge stört die durch das Substrat hervorgerufene Ordnung. Es kommt zu Abstößungen der GNRs untereinander. Die sechszählige HBR - induzierte Symmetrie der Ausrichtung der GNRs ist noch erkennbar, allerdings durch MM-WW gestört. Ein systematischer Zusammenhang zwischen Längenabhängigkeit der GNRs und verwendeter Molekülmenge ist nicht zu erkennen. Die maximale Länge scheint hauptsächlich durch die geraden Abschnitten der HBR gegeben zu sein.

Die maximale GNR-Dichte auf der Oberfläche ist limitiert. Selbst bei DBBA-Bedeckungen von etwa 1,4 ML bedecken GNRs nur etwa $\sim 60\%$ der Au(111)-Oberfläche. Die „überschüssigen“ Moleküle desorbieren möglicherweise während des Wachstumsprozesses von der Oberfläche. Während intakte DBBA-Moleküle bei Raumtemperatur mit steigender Bedeckung immer stärkere MM-WW und somit abgeschwächte SM-WW aufweisen, was sich durch das homogene Überwachsen kompletter Terrassen äußert, ist das Wachstum der GNRs, bei jeder untersuchten Bedeckung, stark durch die Substratsymmetrie geprägt.

Der letzte Teil der Arbeit untersucht die mechanische Manipulierbarkeit einzelner GNRs auf der Oberfläche. Hierfür wird der Abstand zwischen Messspitze und Oberfläche sukzessive verringert, was zu einer immer stärkeren Wechselwirkung führt. Nach jeder Verringerung wird die Messspitze nochmals über einen zu manipulierenden GNR verfahren, um den Bereich abzubilden. Dieses Verfahren wird solange wiederholt, bis der GNR eine andere Position eingenommen hat. Es zeigt sich, dass abhängig von der Position der Spitze, es entweder zu einer Verschiebung oder einer Drehung des GNR kommen kann. Dabei lassen sich allerdings nur GNRs manipulieren, welche nicht zu dicht an benachbarten GNRs liegen oder mit diesen verlinkt sind. Mögliche Kandidaten für manipulierbare GNRs weisen einen leicht verrauschten Kontrast in den Messungen auf, was auf eine hinreichend niedrige Bindung zum Substrat bzw. zu benachbarten GNRs schließen lässt.

Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zum besseren Verständnis des GNR-Wachstums aus DBBA-Molekülen auf Au(111)-Oberflächen. Obwohl diese als relativ unreaktiv gelten, ist der Substrateinfluss, insbesondere der Einfluss der HBR, deutlich präsent. Dieser zeigt sich sowohl in der bedeckungsabhängigen Anordnung der DBBA-Moleküle als auch im Wachstumsprozess der GNRs. Hier nimmt die Oberflächenrekonstruktion signifikanten Einfluss auf die finale Form, Länge sowie die Lage der GNRs. Die Arbeit zeigt, dass das GNR-Wachstum immer von der HBR ausgeht.

Der genaue Einfluss der Br-Atome und möglicher organometallischer Zwischenverbindungen nach der Dehalogenierung ist noch nicht gänzlich verstanden und sollte weiter untersucht werden, ebenso wie der Mechanismus, welcher zur Selbstanordnung von DBBA bei Raumtemperatur führt.

Bezüglich der Kontaktierung der GNRs durch EM hergestellte metallische Kontakte, gibt es eine Reihe von Ansätzen. Einer davon stellt die EM unter Vakuum mit anschließendem GNR-Wachstumsprozess dar. Alternativ können mittels Elektronenstrahlithographie metallische Kontakte mit definierten Kontaktstellen hergestellt werden. Ein GNR-Wachstum bei geringer molekularer Bedeckung führt zu unverzweigten GNRs auf der Oberfläche, welche sodann durch gezielte Manipulation zwischen die Kontakte geschoben werden könnten. Obwohl die elektrische Kontaktierung von einzelnen GNRs mit dem STM realisiert werden konnte, ist es noch ein weiter Weg bis mehrere GNRs präzise und dauerhaft kontaktiert

werden können. Die Kontrolle über die Kontaktierung von GNRs ist der erste Schritt hin zu „GNR-Elektronik“.

Literaturverzeichnis

- [1] <http://ark.intel.com/> (abgerufen am 22.02.2016).
- [2] C. Joachim, J. Gimzewski, *An electromechanical amplifier using a single molecule*, Chemical Physics Letters **265**, 353 (1997).
- [3] F. C. Grozema, L. D. A. Siebbeles, *Charge and Exciton Transport through Molecular Wires*, 1 ed. (Wiley-VCH, Weinheim, 2011), Vol. 1.
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science **306**, 666 (2004).
- [5] <http://www.nanomagazin.net/Wörterverzeichnis/bottom-up/> (abgerufen am 22.02.2016).
- [6] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, *Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons*, Nature **466**, 470 (2010), doi:10.1038/nature09211.
- [7] R. M. Jacobberger, B. Kiraly, M. Fortin-Deschenes, P. L. Levesque, K. M. McElhinny, G. J. Brady, R. Rojas Delgado, S. Singha Roy, A. Mannix, M. G. Lagally, P. G. Evans, P. Desjardins, R. Martel, M. C. Hersam, N. P. Guisinger, M. S. Arnold, *Direct oriented growth of armchair graphene nanoribbons on germanium*, Nat. Commun. **6**, 8006 (2015).
- [8] T. Dienel, S. Kawai, H. Söde, X. Feng, K. Müllen, P. Ruffieux, R. Fasel, O. Gröning, *Resolving Atomic Connectivity in Graphene Nanostructure Junctions*, Nano Lett. **15**, 5185 (2015).
- [9] M. Koch, F. Ample, C. Joachim, L. Grill, *Voltage-dependent conductance of a single graphene nanoribbon*, Nat Nano **7**, 713 (2012).
- [10] J. van der Lit, P. H. Jacobse, D. Vanmaekelbergh, I. Swart, *Bending and buckling of narrow armchair graphene nanoribbons via STM manipulation*, New J. Phys. **17**, 053013 (2015).
- [11] S. Kawai, A. Basagni, E. Gneco, H. Söde, R. Pawlak, X. Feng, K. Müllen, D. Passerone, C. A. Pignedoli, P. Ruffieux, R. Fasel, E. Meyer, *Superlubricity of graphene nanoribbons on gold surfaces*, Science **351**, 957 (2016).

-
- [12] S. Kawai, S. Saito, S. Osumi, S. Yamaguchi, A. S. Foster, P. Spijker, E. Meyer, *Atomically controlled substitutional boron-doping of graphene nanoribbons*, Nat. Commun. **6**, 8098 (2015).
- [13] P. B. Bennett, Z. Pedramrazi, A. Madani, Y.-C. Chen, D. G. de Oteyza, C. Chen, F. R. Fischer, M. F. Crommie, J. Bokor, *Bottom-up graphene nanoribbon field-effect transistors*, Appl. Phys. Lett. **103**, 25 (2013).
- [14] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Atomic Force Microscope*, Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).
- [15] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Theory of the scanning tunneling microscope*, Phys. Rev. B. **31**, 805 (1985).
- [16] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *7 x 7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space*, Phys. Rev. Lett. **50**, 120 (1983).
- [17] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, D. Rugar, *Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity*, J. Appl. Phys. **69**, 668 (1991).
- [18] E. Meyer, H. J. Hug, R. Bennewitz, *Scanning Probe Microscopy* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2004).
- [19] S. Morita, R. Wiesendanger, E. Meyer, *Noncontact Atomic Force Microscopy* (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2002).
- [20] F. Giessibl, *Advances in atomic force microscopy*, Rev. Mod. Phys. **75**, 949 (2003), <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.75.949>.
- [21] S. Lee, W. M. Sigmund, *AFM study of repulsive van der Waals force between Teflon AF(TM) thin film and silica or alumina*, Colloids and Surfaces - A: Physicochemical and Engineering Aspects **204**, 43 (2002).
- [22] S. Sadewasser, T. Glatzel, *Kelvin Probe Force Microscopy* (Springer, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011).
- [23] T. Späth, Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, Physikalisches Institut, 2014.
- [24] Y. Sugimoto, P. Pou, M. Abe, P. Jelinek, R. Pérez, S. Morita, Óscar Custance, *Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy*, Nature **446**, 64 (2007), doi:10.1038/nature05530.
- [25] Omicron NanoTechnology - The VT AFM XA Users Guide and Service Manual. Version 3.1.
- [26] R. García, R. Pérez, *Dynamic atomic force microscopy methods*, Surf. Sci. **47**, 197 (2002), [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00077-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00077-8).
- [27] <http://www.nanofunction.org/p/fmafim> (abgerufen am 22.02.2016).

-
- [28] J. Lübbecke, L. Tröger, S. Torbrügge, R. Bechstein, C. Richter, A. Kühnle, M. Reichling, *Achieving high effective Q-factors in ultra-high vacuum dynamic force microscopy*, Meas. Sci. Technol. **21**, 125501 (2010), <http://dx.doi.org/10.1088/0957-0233/21/12/125501>.
- [29] <http://www.nanosensors.com/Point-Probe-Plus-Non-Contact-Tapping-Mode-Long-Cantilever-Reflex-Coating-afm-tip-PPP-NCLR> (abgerufen am 22.02.2016).
- [30] T. Fukuma, M. Kimura, K. Kobayashi, K. Matsushige, H. Yamada, *Development of low noise cantilever deflection sensor for multienvironment frequency-modulation atomic force microscopy*, Rev. Sci. Instrum. **76**, 053704 (2005).
- [31] <http://www.nanophys.kth.se/nanophys/facilities/nfl/afm/fast-scan/bruker-help/Content/Service>(abgerufen am 22.02.2016).
- [32] C. Dietz, M. Schulze, A. Voss, C. Riesch, R. W. Stark, *Bimodal frequency-modulated atomic force microscopy with small cantilevers*, RSC Publishing **7**, 1849 (2014).
- [33] J. W. Li, J. P. Cleveland, R. Proksch, *Bimodal magnetic force microscopy: Separation of short and long range forces*, Appl. Phys. Lett. **94**, 163118 (2009).
- [34] S. Kawai, T. Glatzel, S. Koch, B. Such, A. Baratoff, E. Meyer, *Systematic Achievement of Improved Atomic-Scale Contrast via Bimodal Dynamic Force Microscopy*, Phys. Rev. Lett. **103**, 220801 (2009).
- [35] S. Kawai, T. Glatzel, S. Koch, B. Such, A. Baratoff, E. Meyer, *Ultrasensitive detection of lateral atomic-scale interactions on graphite (0001) via bimodal dynamic force measurements*, Phys. Rev. B. **81**, 085420 (2010).
- [36] K. Bytyqi, Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, Physikalisches Institut, 2015.
- [37] P. Han, K. Akagi, F. F. Canova, H. Mutoh, S. Shiraki, K. Iwaya, P. S. Weiss, N. Asao, T. Hitosugi, *Reply to Comment on Bottom-Up Graphene-Nanoribbon Fabrication Reveals Chiral Edges and Enantioselectivity*, ACS Nano **9**, 3404 (2015).
- [38] Omicron NanoTechnology - The VT AFM XA Users Guide and Service Manual. Version 3.1.
- [39] <http://www.chemie.de/lexikon/Muskovit.html> (abgerufen am 22.02.2016).
- [40] D. Arnold, Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, Physikalisches Institut, 2015.
- [41] J. M. van Ruitenbeek, A. Alvarez, I. Pineyro, C. Grahmann, P. Joyez, M. H. Devoret, D. Esteve, C. Urbina, *Adjustable nanofabricated atomic size contacts*, Review of Scientific Instruments **67**, 108 (1996).
- [42] L. Sun, Y. A. Diaz-Fernandez, T. A. Gschneidner, F. Westerlund, S. Lara-Avila, K. Moth-Poulsen, *Single-molecule electronics: from chemical design to functional devices*, Chem. Soc. Rev. **43**, 7378 (2014).

-
- [43] M. Austin, S. Y. Chou, *Fabrication of nanocontacts for molecular device using nanoimprint lithography*, J. Vac. Sci. Technol. B **20**, 665 (2002).
- [44] Mit freundlicher Genehmigung von Prof. Dr. Daniel Wegner, Radboud Universiteit Nijmegen, Institute for Molecules and Materials.
- [45] Z.-X. Xie, Z.-F. Huang, X. Xu, *Influence of reconstruction on the structure of self-assembled normal-alkane monolayers on Au(111) surfaces*, Phys. Chem. **4**, 1486 (2002), doi:10.1039/B109159J.
- [46] M. A. V. Hove, R. J. Koestner, P. C. Stair, J. P. Bibérian, L. L. Kesmodel, I. Bartos, G. A. Somorjai, *The surface reconstruction of the (111) crystal faces of iridium, platinum and gold*, Surf. Sci. **103**, 189 (1982).
- [47] U. Harten, M. M. Lahee, J. P. Toennies, C. Wöll, *Observation of a Soliton Reconstruction of Au(111) by High-Resolution Helium-Atom Diffraction*, Phys. Rev. Lett. **54**, 2619 (1985).
- [48] C. Wöll, S. Chiang, R. J. Wilson, P. H. Lippel, *Determination of atom positions at stacking-fault dislocations on Au(111) by scanning tunneling microscopy*, Phys. Rev. B. **39**, 7988 (1989).
- [49] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, *Scanning tunneling microscopy observation on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects*, Phys. Rev. B. **42**, 9307 (1990).
- [50] L. Bürgi, H. B. B. Kern, *Imaging of Electron Potential Landscapes on Au(111)*, Phys. Rev. Lett. **89**, 17 (2002).
- [51] D. L. Abernathy, D. Gibbs, G. Grübel, K. G. Huang, S. G. J. Mochrie, A. R. Sandy, D. M. Zehner, *Reconstruction of the (111) and (001) surfaces of Au and Pt: thermal behaviour*, Surf. Sci. **283**, 260 (1992).
- [52] F. Hanke, J. Björk, *Structure and local reactivity of the Au(111) surface reconstruction*, Phys. Rev. B. **87**, 235422 (2013).
- [53] F. Grillo, H. Früchtl, S. M. Francis, N. V. Richardson, *Site selectivity in the growth of copper islands on Au(111)*, New J. Phys. **13**, 013044 (2011).
- [54] M. Sarkar, A. Samanta, *10,10'-Dibromo-9,9'-bianthryl*, Acta Cryst. **59**, 1764 (2003).
- [55] C. Bronner, M. Utrecht, A. Haase, P. Saalfrank, T. Klamroth, P. Tageder, *Electron structure changes during the surface-assisted formation of a graphene nanoribbon*, J. Chem. Phys. **140**, 024701 (2014).
- [56] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu*, J. Chem. Phys. **132**, 154104 (2010).
- [57] H. Schröder, A. Creon, T. Schwabe, *Reformulation of the D3(Becke-Johnson) Dispersion Correction without Resorting to higher than C6 Dispersion Coefficients*, J Chem J. Chem. Phys. **11**, 3163 (2015).

- [58] Private Mitteilung R. Fasel.
- [59] M. Kolár, P. Hobza, A. K. Bronowska, *Plugging the explicit sigma-holes in molecular docking*, Chem. Commun. **49**, 981 (2013), doi:10.1039/C2CC37584B.
- [60] S. M. Walter, F. Kniep, E. Herdtweck, S. M. Huber, *Halogenbrücken-induzierte Aktivierung einer Kohlenstoff-Heteroatom-Bindung*, Angew. Chem. **123**, 7325 (2011).
- [61] F. Meyer, P. Dubois, *Halogen bonding at work: recent applications in synthetic chemistry and materials science*, CrystEngComm **15**, 3058 (2013).
- [62] M. R. Scholfield, C. M. V. Zanden, M. Carter, P. S. Ho, *Halogen bonding (X-bonding): A biological perspective*, Protein Sci. **22**, 139 (2013).
- [63] R. Wilcken, X. Liu, M. O. Zimmermann, T. J. Rutherford, A. R. Fersht, A. C. Joerger, F. M. Boeckler, *Halogen-Enriched Fragment Libraries as Leads for Drug Rescue of Mutant p53*, J. Am. Chem. Soc. **134**, 6810 (2012).
- [64] T. A. Pham, F. Song, M.-T. Nguyen, M. Stöhr, *Self-assembly of pyrene derivatives on Au(111): substituent effect on intermolecular interactions*, Chem. Commun. **50**, 14089 (2014).
- [65] H. Walch, R. Gutzler, T. Sirtl, G. Eder, M. Lackinger, *Material- and Orientation-Dependent Reactivity for Heterogeneously Catalyzed Carbon-Bromine Bond Homolysis*, J. Phys. Chem. C **114**, 12604 (2010).
- [66] K. A. Simonov, N. A. Vinogradov, A. S. Vinogradov, A. V. Generalov, E. M. Zagrebina, E. Lundgren, A. Mikkelsen, N. Märtensson, A. B. Preobrajenski, *Towards aligned graphene nanoribbons on Au(110): an X-ray spectroscopy study*, MAXlab Activity Report -, 2 (2013).
- [67] A. Basagni, F. Sedona, C. A. Pignedoli, M. Cattelan, L. Nicolas, M. Casarin, M. Sambri, *Molecules-Oligomers-Nanowires-Graphene Nanoribbons: A Bottom-Up Step-wise On-Surface Covalent Synthesis Preserving Long-Range Order*, J. Am. Chem. Soc. **137**, 1802 (2015).
- [68] P. Han, K. Akagi, F. F. Canova, H. Mutoh, S. Shiraki, K. Iwaya, P. S. Weiss, N. Asao, T. Hitosugi, *Bottom-Up Graphene-Nanoribbon Fabrication Reveals Chiral Edges and Enantioselectivity*, ACS Nano **8**, 9181 (2014).
- [69] L. Massimi, O. Ourdjini, L. Lafferentz, M. Koch, L. Grill, E. Cavaliere, L. Gavioli, C. Cardoso, D. Prezzi, E. Molinari, A. Ferretti, C. Mariani, M. G. Betti, *Surface-Assisted Reactions toward Formation of Graphene Nanoribbons on Au(110) Surface*, J. Phys. Chem. C **119**, 2427 (2015).
- [70] G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Self-Assembly at All Scales*, Science **295**, 2418 (2002).
- [71] C. R. Martinez, B. L. Iverson, *Rethinking the term pi-stacking*, Chem. Sci. **3**, 2191 (2012).

- [72] S. Kawai, A. Sadeghi, F. Xu, L. Peng, A. Orita, J. Otera, S. Goedecker, E. Meyer, *Extended Halogen Bonding between Fully Fluorinated Aromatic Molecules*, ACS Nano **3**, 2574 (2015).
- [73] A. Kühnle, *Self-assembly of organic molecules at metal surfaces*, Current Opinion in Colloid and Interface Science **14**, 157 (2008).
- [74] K. A. Simonov, N. A. Vinogradov, A. S. Vinogradov, A. V. Generalov, E. M. Zagrebina, N. Martensson, A. A. Cafolla, T. Carpy, J. P. Cunniffe, A. B. Preobrajenski, *Effect of Substrate Chemistry on the Bottom-Up Fabrication of Graphene Nanoribbons: Combined Core-Level Spectroscopy and STM Study*, J. Phys. Chem. C **118**, 12532 (2014).
- [75] A. Batra, D. Cvetko, G. Kladnik, O. Adak, C. Cardoso, A. Ferretti, D. Prezzi, E. Molinari, A. Morgante, L. Venkataraman, *Probing the mechanism for graphene nanoribbon formation on gold surfaces through X-ray spectroscopy*, Chem. Sci. **5**, 4419 (2014).
- [76] H. Zhang, H. Lin, K. Sun, L. Chen, Y. Zagranjarski, N. Aghdassi, S. Duhm, Q. Li, D. Zhong, Y. Li, K. Müllen, H. Fuchs, L. Chi, *On-Surface Synthesis of Rylene-Type Graphene Nanoribbons*, J. Am. Chem. Soc. **137**, 4022 (2015).
- [77] K. A. Simonov, N. A. Vinogradov, A. S. Vinogradov, A. V. Generalov, E. M. Zagrebina, G. I. Svirskiy, A. A. Cafolla, T. Carpy, J. P. Cunniffe, T. Taketsugu, A. Lyalin, N. Martensson, A. B. Preobrajenski, *From Graphene Nanoribbons on Cu(111) to Nanographene on Cu(110): Critical Role of Substrate Structure in the Bottom-Up Fabrication Strategy*, ACS Nano **9**, 8997 (2015).
- [78] J. Björk, F. Hanke, S. Stafström, *Mechanisms of Halogen-Based Covalent Self-Assembly on Metal Surfaces*, J. Am. Chem. Soc. **135**, 5768 (2013).
- [79] D. D. Chambliss, R. J. Wilson, *Relaxed diffusion limited aggregation of Ag on Au(111) observed by scanning tunneling microscopy*, J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 928 (1991).
- [80] E. Dobrovinskaya, L. Lytvynov, V. Pishchik, *Sapphire: Material, Manufacturing, Applications, Micro- and Opto-Electronic Materials, Structures and Systems* (Springer US, New York City, 2009).
- [81] C. Clauser, E. Huenges, *Rock Physics and Phase Relations* (American Geophysical Union, Washington, D. C., 2013).
- [82] S. Kawai, T. Glatzel, S. Koch, B. Such, A. Baratoff, E. Meyer, *Improved atomic scale contrast via bimodal DFM: Dual OC4*, Nanonis application note .
- [83] D. M. Eigler, E. K. Schweizer, *Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope*, Nature **344**, 524 (1990).
- [84] J. A. Stroscio, D. M. Eigler, *Atomic and Molecular Manipulation with the Scanning Tunneling Microscope*, Science **254**, (1991).

- [85] R. Lüthi, E. Meyer, H. Haefke, L. Howald, W. Gutmannsbauer, H. J. Güntherodt, *Sled-Type Motion on the Nanometer Scale: Determination of Dissipation and Cohesive Energies of C60*, Science **266**, 1979 (1994).
- [86] P. E. Sheehan, C. M. Lieber, *Nanotribology and Nanofabrication of MoO₃ Structures by Atomic Force Microscopy*, Science **272**, 1158 (1996).
- [87] S. Kawai, A. S. Foster, F. F. Canova, H. Onodera, S. ichi Kitamura, E. Meyer, *Atom manipulation on an insulating surface at room temperature*, Nat. Commun. **5**, 4403 (2014).
- [88] I. Yi, R. Nishi, M. Abe, Y. Sugimoto, S. Morita, *Lateral Manipulation of Single Defect on Insulating Surfaces Using Noncontact Atomic Force Microscope*, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 1 (2011).

Danksagung

Das Zustandekommen der vorliegenden Arbeit wäre ohne die Unterstützung der folgenden Personen nicht möglich gewesen. Diesen möchte ich im Folgenden danken:

Zuallererst danke ich Herrn Prof. H. v. Löhneysen für die regen und äußerst hilfreichen Diskussionen und Anregungen. Ihr Blick auf die Ergebnisse hat häufig zu neuen Denkweisen inspiriert. Besonders danke ich Ihnen auch für die intensive und zielführende Betreuung gegen Ende meiner Arbeit.

Herrn Prof. T. Schimmel danke ich recht herzlich für die Übernahme des Korreferats dieser Arbeit.

Vielmals bedanken möchte ich mich bei Frau Dr. R. Hoffmann-Vogel für die Betreuung der Arbeit. Das Thema, welches du mir gestellt hast, hat mich sofort gefesselt und durch dich war es mir möglich, die faszinierende Welt der kontaktlosen Rasterkraftmikroskopie kennenzulernen. Ich möchte dir besonders dafür danken, dass du mich stets motiviert hast, wenn die Zeiten mal nicht einfach waren.

Ich danke ganz herzlich Frau Dr. C. Pérez León und Herrn Dr. M. Marz. Ohne eure Hilfe hätte ich mein Ziel nicht erreicht. Ihr habt mir alles beigebracht, was ich zum selbstständigen Arbeiten im Labor benötigte. Darüber hinaus habe ich von euch immer gute Ratschläge erhalten. Ich danke Carmen dafür, dass du dich akribisch mit meinen Daten auseinandergesetzt hast, was mich bei der Interpretation unterstützt hat. Zudem möchte ich dir für die Korrektur meiner Arbeit und die hilfreichen Hinweise danken.

Vielmals danke ich Herrn Dr. C. Sürgers. Ich konnte stets mit allen physikalischen und technischen Angelegenheiten zu dir kommen und du hattest immer die passenden Lösungen parat.

Ich danke Frau Dr. K. Fink für die DFT-Rechnungen zu den Molekülen.

Der mechanischen Werkstatt unter Herrn M. Meyer gilt mein Dank für die stets rasche Realisierung von Bauteilen und Reparaturen. Gleiches gilt für die Elektronikwerkstatt unter Herrn R. Jehle und Herrn U. Opfer. Für alle Angelegenheiten rund um Computer danke ich Lars Behrens. Du konntest stets Lösungen zu allen Problemen liefern und die gelegentlichen smalltalks vor der Kaffeemaschine haben oft für Erheiterung gesorgt. Ebenfalls danke ich dem Sekretariat unter Frau I. Brosch, Frau B. Schelske und Frau S. Baatz für eine stets angenehme Atmosphäre und einer immer unkomplizierten Zusammenarbeit. Zuletzt danke ich allen Personen am Physikalischen Institut, die mich während meiner

Doktorarbeit unterstützt haben.

Großer Dank gilt meiner Partnerin Simone Huber. Du hast mich stets aufgebaut und unterstützt, wenn die Zeiten einmal schwierig waren. Zudem danke ich dir für das akribische Korrekturlesen meiner Arbeit.

Abschließend möchte ich meinen Eltern dafür danken, dass sie mich während meines Studiums sowohl in Würzburg als auch in Karlsruhe stets unterstützt haben.