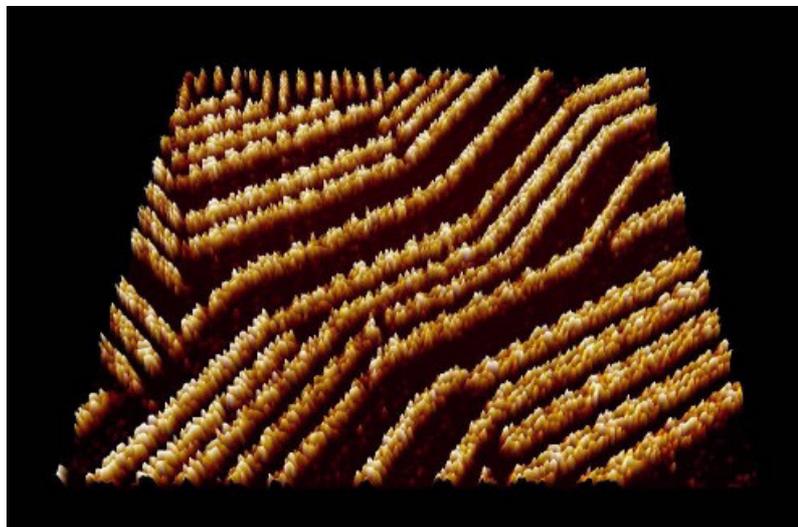

Erzeugung organischer Halbleiter- Nanostrukturen durch Festphasenbenetzung

Geführtes Wachstum, molekulare
Datenspeicherung und lokale Koadsorption

Frank Trixler



München, den 10.09.2007

Erzeugung organischer Halbleiter- Nanostrukturen durch Festphasenbenetzung

Geführtes Wachstum, molekulare
Datenspeicherung und lokale Koadsorption

Frank Trixler

Dissertation
an der Fakultät für Geowissenschaften
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Frank Trixler
aus München

München, den 10.09.2007

Erstgutachter: Prof. Wolfgang M. Hechl

Zweitgutachter: Prof. Wolfgang Moritz

Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.2007

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt Fragen aus dem interdisziplinären Gebiet der Nanowissenschaften durch Untersuchungen mittels Rastertunnelmikroskopie und Computerchemie. Sie steht im Kontext der Entwicklung nanotechnologischer Herstellungsverfahren, die sich auf die „*bottom-up*“ - Fertigungsstrategie beziehen. Diese Strategie verfolgt das Ziel, aus einzelnen elementaren Bausteinen (z.B. Molekülen) grössere funktionelle Strukturen und Systeme kontrolliert zusammenzusetzen.

Kern dieser Arbeit ist die Vorstellung eines neuartigen Strukturbildungsprozesses auf molekularer Ebene und die Erschliessung dessen Potentials.

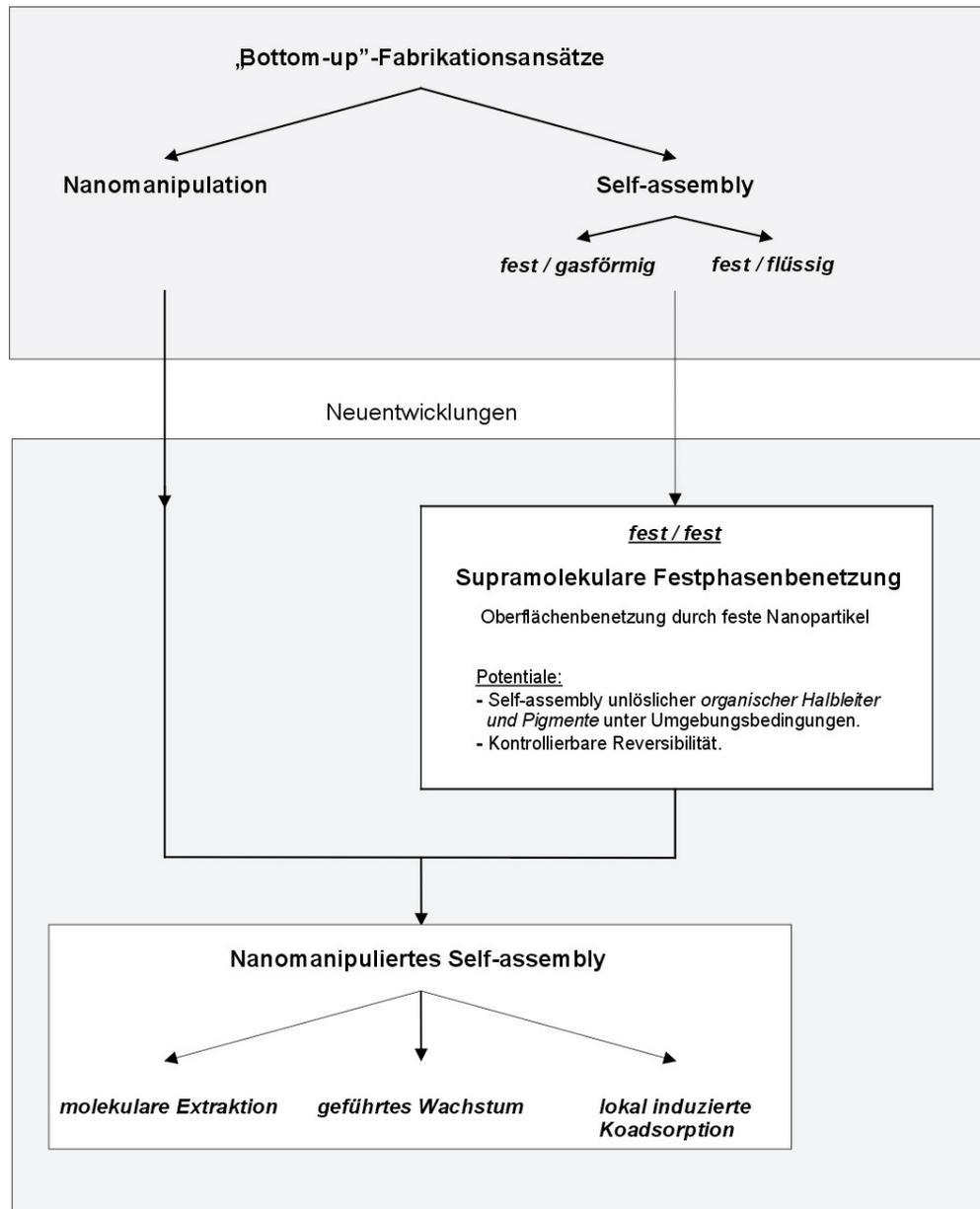
Für diesen Prozess wird der Begriff „supramolekulare Festphasenbenetzung“ vorgeschlagen. Damit wird ausgedrückt, dass die Ergebnisse als eine neue Bedingung für supramolekulare, spontane Strukturbildung (engl. *self-assembly*) interpretiert werden, die bei Raumtemperatur an der Grenze zwischen zwei festen Phasen stattfindet. Das vorgestellte Modell beschreibt diesen Prozess durch Nanokristalle, die – in einer Matrix suspendiert – bei Kontakt mit einer Kristalloberfläche ein Verhalten zeigen, das trotz vorhandener Festkörpereigenschaften (kristalline Ordnung) dem Verhalten flüssiger Tropfen bei der Benetzung von Oberflächen verwandt ist.

Darauf aufbauend wird das technologische Potential des neuen Prozesses erschlossen:

1. Adsorbatstrukturen von einer Reihe organischer Halbleiter werden erstmals beschrieben. Damit wird zudem gezeigt, dass sich durch supramolekulare Festphasenbenetzung unlösliche Halbleitermoleküle sehr einfach und unter Umgebungsbedingungen geordnet adsorbieren lassen – ein Ergebnis, das sonst nur mit grossen Aufwand (z.B. Molekularstrahlepitaxie im Vakuum) möglich wäre.
2. Ein Erklärungsmodell wird entwickelt, mit dem sich die bislang unverstandene Möglichkeit molekularer Datenspeicherung mittels PTCDA- Moleküle theoretisch erklären und auf weitere, unter (1) vorgestellte Moleküle erweitern lässt.
3. Die Entwicklung eines Nanofabrikationskonzeptes wird vorgestellt, das eine lokale Kontrolle des Wachstums von Nanostrukturen ermöglicht. Der Vorteil gegenüber einer klassischen, Molekül für Molekül durchgeführten Nanostrukturierung liegt darin, dass durch die Spitze eines Rastertunnelmikroskops allein die Information über Wachstumsrichtungen in das System lokal einzubringen ist, die eigentliche Bildung der Strukturen jedoch durch selbständig ablaufende und somit qualitativ und zeitlich hocheffiziente Wachstumsprozesse stattfindet („geführtes Wachstum“). Damit lässt sich die bisherige Beschränkung von *self-assembly* auf streng periodische Strukturen durchbrechen und die vordefinierte Bildung komplexer Strukturen erreichen.

4. Ein Verfahren wird vorgestellt, das eine lokale Adsorption von Molekülen zu geordneten Schichten innerhalb einer Lage fremder Moleküle erlaubt und somit den Aufbau heterogener Adsorbatschichten ermöglicht.

Die folgende Abbildung gibt eine grafische Zusammenfassung der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse und Entwicklungen und zeigt deren Zusammenhang mit übergeordneten Ansätzen.



Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	i
1 Einleitung	1
1.1 Interdisziplinärer Kontext	1
1.1.1 Biowissenschaften	1
1.1.2 Nanotechnologie	2
1.2 <i>Self-assembly</i> als <i>bottom-up</i> -Ansatz	3
1.2.1 Kovalentes <i>self-assembly</i>	3
1.2.2 Supramolekulares <i>self-assembly</i>	3
1.3 Einschränkungen des supramolekularen <i>self-assembly</i>	5
1.3.1 Beschränkung auf Periodizität	5
1.3.2 Praktische Einschränkungen	5
1.4 Ausgangspunkt dieser Arbeit	7
1.5 Gegenstand und Inhalt der Arbeit	8
2 Grundlagen	9
2.1 <i>Self-assembly</i>	9
2.1.1 Definition	9
2.1.2 Abgrenzung zum Begriff „Selbstorganisation“	11
2.1.3 Folgerung	11
2.2 Adsorption	12
2.2.1 Definitionen	12

2.2.2	Adsorptionsarten	12
2.2.3	Beteiligte Wechselwirkungskräfte	13
2.3	Organische Halbleiter	15
2.3.1	Elektronische Eigenschaften	15
2.3.2	Klassifizierung	17
2.3.3	Verwendungsmöglichkeiten	18
2.4	Rastertunnelmikroskopie	22
2.4.1	Arbeitsprinzip	22
2.4.2	Tunneltheorie	22
2.4.3	Bilderzeugung	27
2.5	Bildverarbeitung	30
2.5.1	Autokorrelation	30
2.5.2	2D-Fouriertransformation	31
2.6	Computerchemie	33
2.6.1	Definitionen	33
2.6.2	Überblick	33
2.6.3	Kraftfeldrechnung	34
2.6.4	Dichtefunktionalrechnung	39
3	Materialien und Methoden	43
3.1	Materialien	43
3.1.1	Substrat	43
3.1.2	Adsorptive	45
3.1.3	Adsorptionshilfsmittel	54
3.2	Präparationen	55
3.2.1	Spitze	55
3.2.2	Substrat	57
3.2.3	Adsorptive	57

3.3	Löslichkeitsbestimmung	58
3.4	Rastertunnelmikroskopie	58
3.4.1	Aufbau des STM-Systems	58
3.4.2	Abbildung	61
3.4.3	Nanomanipulation	61
3.4.4	Tunnelspektroskopie	63
3.5	Bildverarbeitung	64
3.5.1	Kalibrierung	64
3.5.2	Vermessung	65
3.6	Computerchemische Berechnungen	66
4	Supramolekulare Festphasenbenetzung	67
4.1	Probleme des konventionellen PTCDA/8CB-Modells	67
4.2	Vergleich mit dem Gemisch QAC/8CB	70
4.3	Prüfung von Einflussfaktoren	74
4.3.1	Die mögliche Rolle der Flüssigkristalleigenschaften	74
4.3.2	Die mögliche Rolle des STM-Spannungspulsens bei der Adsorbatbildung	75
4.4	Theorie der supramolekularen Festphasenbenetzung	77
4.4.1	Hypothese zur Adsorbatbildung	77
4.4.2	Theorie zur Adsorption ungelöster Moleküle	84
4.4.3	Abgrenzungen	85
4.4.4	Zusammenfassung	86
5	Adsorbatchesarakterisierung	87
5.1	Chinacridon	87
5.1.1	Charakterisierung der Ausgangssubstanz	87
5.1.2	Strukturbestimmung	88
5.1.3	Kristallstruktur suspendierter Nanopartikel	92

5.1.4	Charakterisierung der Halbleitereigenschaft	92
5.1.5	Fazit	95
5.2	Überblick über weitere Moleküle	96
5.2.1	Gitterparameter	96
5.2.2	STM Aufnahmen	97
5.3	Schlussbetrachtung	100
6	Molekulare Datenspeicherung	101
6.1	Hintergrund	101
6.2	Erklärungsmodell	102
6.3	Nanomanipulation alternativer Moleküladsorbate	106
6.4	Fazit	108
7	Geführtes Wachstum von Nanostrukturen	109
7.1	Hintergrund	109
7.2	Extraktionsexperimente	109
7.3	Gerichtete Resorptions-Strukturen	111
7.4	Berechnung induzierter Auslenkungskräfte	113
7.5	Theorie des geführten Wachstums	115
7.6	Nanoskopisch kontrolliertes self-assembly	116
7.7	Zusammenfassung	116
7.8	Schlussfolgerungen	118
8	Lokal induzierte Koadsorption	119
8.1	Hintergrund	119
8.2	Verfahren	119
8.3	Experimente zur Koadsorption	120
8.3.1	QAC/PTCDA	120
8.3.2	QAC/PTCDI	121

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	vii
8.4 Schlussfolgerung	122
9 Schlussbetrachtung	123
10 Ausblick	125
A Manipulationsvektoren	129
B Python-Script zur Tunnelspektroskopie	131
Literaturverzeichnis	134
Abbildungsverzeichnis	155
Abkürzungsverzeichnis	161
Veröffentlichungen	163
Dank	168
Lebenslauf	169

Kapitel 1

Einleitung

Im Zentrum dieser Arbeit stehen selbständig ablaufende, natürliche Prozesse, die unter bestimmten Bedingungen spontan organische Moleküle zu grösseren, funktionellen Einheiten reversibel verbinden. Diese Prozesse sind als sogenannte „supramolekulare Selbstassoziierung“ (engl. *supramolecular self-assembly*“ [1]) von grossem interdisziplinärem Interesse, das sich neben rein wissensorientierten Disziplinen auch auf technologisch motivierte Forschungsgebiete bezieht.

1.1 Interdisziplinärer Kontext

1.1.1 Biowissenschaften

Für die Biowissenschaften ist die Erforschung von spontanen supramolekularen *self-assembly*-Prozessen besonders im Kontext der Frage nach der Entstehung des Lebens unter präbiotischen Bedingungen von Interesse. Diese Frage gründet auf der Annahme, dass eine chemische Evolution organischer Verbindungen der biologischen Evolution vorausging, in der u.a. durch *self-assembly* supramolekulare Verbände als funktionelle Einheiten aufgebaut wurden [2, 3, 4, 5]. Von dieser Annahme ausgehend lassen sich Szenarien entwickeln, die präbiotische Schritte der molekularen Evolution beschreiben [6]. Als Basis solcher Szenarien dient u.a. die Kenntnis über mögliche Bedingungen, unter denen supramolekulares *self-assembly* spontan ablaufen kann. Dabei können Erweiterungen dieser Kenntnis von grossem Interesse sein, da allein mit den bisher vorliegenden Szenarien eine Synthese zu einem konkreten, schlüssigen Gesamtprozess der Lebensentstehung nicht erreicht werden kann.

1.1.2 Nanotechnologie

Erweiterungen der Kenntnisse über mögliche Bedingungen für supramolekulares *self-assembly* sind auch im Bereich der Nanowissenschaft von Bedeutung, um Grundlagen für die Realisierung von Nanotechnologien zu entwickeln. Zu diesen Technologien zählt insbesondere die Nanoelektronik [7]. Motiviert ist deren Entwicklung nicht nur durch die extreme Ausnutzung reiner Miniaturisierungsvorteile, wie sie z.B. für die Datenspeicherung besteht; bei einer Reduktion der Abmessungen leitfähiger Strukturen unter 100 Nanometer beginnen Quanteneffekte beim Elektronentransport eine zunehmende Rolle zu spielen [8, 9]. Damit eröffnet sich prinzipiell die Möglichkeit, eine völlig neue Elektronik mit neuen technologischen Möglichkeiten auf Basis genutzter Quanteneffekte zu realisieren, in der quasi-eindimensionale und -nulldimensionale Elemente die Ladungsübertragung und -verarbeitung übernehmen.

Top-down-Strategie

Entwicklungsansätze zur Erzeugung niederdimensionaler Strukturen, die auf der klassischen Miniaturisierungsstrategie (engl. *top-down approach*) basieren, sind jedoch mit einem prinzipiellen Problem verbunden: Je kleiner die zu erzeugenden Strukturen werden sollen, desto grösser sind die dafür notwendigen Anforderungen an die Herstellungs-, Strukturierungs- und Regelprozesse – ein Trend, der unter dem Kostenaspekt als „Moore's zweites Gesetz“ bekannt ist [10]. Durch diesen Trend stösst die konventionelle Strategie bei niederdimensionalen Nanostrukturen an ihre physikalischen und wirtschaftlichen Grenzen. Solche Strukturen bestehen aus nur wenigen Atomen bzw. Molekülen und erlauben damit nahezu keine Toleranz mehr gegenüber Defekten, wie sie durch selbst minimale Prozessabweichungen entstehen.

Bottom-up-Strategie

Eine zum *top-down* Ansatz alternative Strategie geht von einzelnen Atomen bzw. Molekülen aus, um daraus grössere funktionelle Einheiten (*assemblies*) gezielt aufzubauen. Diese als sogenannte „*bottom-up approach*“¹ [11] bezeichnete Strategie bietet die Möglichkeit, die zunehmenden Probleme der Miniaturisierungsstrategie sehr einfach zu umgehen, indem autonom systembildende Prozesse ausgenutzt werden.² Mit einem solchen Ansatz lassen sich Systeme durch systematische Wechselwirkungen ihrer Bausteine bilden, ohne dass eine direkte Prozesskontrolle erforderlich ist.

¹nicht zu den *bottom-up* Ansätzen zählt die Einzelmolekülelektronik (vgl. Kap. 2.2.3), da sie nicht auf Assemblierung größerer Einheiten abzielt.

²Einzelmanipulationen von Atomen/Molekülen [12] besitzen als *bottom-up* Verfahren ein nur geringes Potential für die praktische Anwendung, da das Fehlen autonomer Prozesse einen sehr großen Zeit- und Prozeßaufwand bedingt und zudem thermisch instabile Aggregate entstehen.

1.2 *Self-assembly als bottom-up-Ansatz*

1.2.1 *Kovalentes self-assembly*

Zu den *bottom-up*-Ansätzen gehören Verfahren, in denen durch kovalentes *self-assembly* eindimensionale nanoskopische Elemente aus anorganischen Materialien erzeugt werden. Hierzu zählen insbesondere das mittels Laser unterstützte katalytische Wachstum [13] anorganischer Halbleiter-Nanodrähte [14] sowie Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoff-Nanoröhren [15, 16].

Ein gemeinsames Merkmal derartiger Methoden ist, dass eindimensionale nanoskopische Elemente zwar durch autonome Prozesse erzeugt werden, danach jedoch noch völlig ungeordnet in Pulverform vorliegen. Diese Elemente müssen daher für einen direkten technischen Zugriff noch zusätzlich mittels nachgeschalteter Prozesse auf eine Substratoberfläche geordnet aufgebracht werden.

Eine gezielte Anordnung mit den dazu veröffentlichten Methoden ist jedoch entweder sehr anfällig gegenüber statistischen Ausrichtungsfehlern und kann nicht selektiv auf lokale nanoskopische Bereiche oder einzelne Elemente angewendet werden [17] oder erfordert eine aufwendige, durch Interaktion mit einer Rastersondenspitze durchgeführte Einzelpositionierung ausgewählter Nanoröhrchen [15].

1.2.2 *Supramolekulares self-assembly*

Im Gegensatz zu nanoelektronischen Elementen aus anorganischen Materialien, die über starke kovalente Bindungen gebildet werden, können halbleitende organische Moleküle spontan zu Verbänden auf Basis relativ schwacher intermolekularer Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen, van-der-Waals-Wechselwirkungen u.a.) assoziieren.

Durch gezielte chemische Veränderungen der Molekülstruktur sind diese Wechselwirkungen in ihrer Richtung und Art beeinflussbar, so dass sich massgeschneiderte supramolekulare Netzwerke bilden lassen. Aus der geringen Stärke intermolekularer Wechselwirkungen ergibt sich zudem die prinzipielle Möglichkeit, derartige Netzwerke auf lokaler Ebene gezielt zu beeinflussen. Dies eröffnet die Aussicht, über die Kombination beider Einflussmöglichkeiten ein lokal kontrollierbares supramolekulares *self-assembly* eindimensionaler elektronischer Elemente und Quantenstrukturen zu erreichen und als alternativen Ansatz im Rahmen der *bottom-up*-Strategie zu entwickeln.

Vorteile

Ein solcher Ansatz bietet gegenüber den erwähnten Verfahren auf Basis von kovalentem *self-assembly* v.a. folgende Vorteile:

- Supramolekulares *self-assembly* kann auch direkt zwei- bzw. eindimensional erfolgen, wenn monomolekular dünne Schichten auf einem Trägermaterial durch Anlagerung von Molekülen (Adsorption) entstehen (epitaktisches *self-assembly*). Dadurch besteht gegenüber den oben erwähnten anorganischen Verfahren die Möglichkeit, dass die Erzeugung nanoskopischer Elemente und deren Aufbringung auf eine Substratoberfläche keine getrennten Prozesse sind, sondern die Bildung von Nanostrukturen direkt auf einer kristallinen Oberfläche hoch geordnet erfolgen kann.
- Im Vergleich zu anorganischen Nanostrukturen kann die Herstellung und Verarbeitung supramolekularer Einheiten aufgrund der nicht-kovalenten Bindungen bei wesentlich geringeren Temperaturen erfolgen und setzt im Prinzip auch keine speziellen Bedingungen wie Ultrahochvakuum voraus, wie sie auch bei klassischen Miniaturisierungsverfahren unumgänglich sind.

Potentiale

Neben diesen Vorteilen ist auch ein Potential völlig neuer technologischer Möglichkeiten vorhanden, da mit supramolekularem *self-assembly* aufgrund der Art der intermolekularen Wechselwirkungen prinzipiell dynamische Eigenschaften und Prozesse verbunden sein können [4], zu denen die Elektronik bisher keinen Zugang hat und die nur von biologischen Systemen bekannt sind.

Zum Potential neuer technologischer Möglichkeiten zählen:

- Wiederholte Rekonfigurierbarkeit von Strukturen durch Reversibilität,
- Selbstkontaktierung bzw. Selbstheilung beschädigter Elemente.

1.3 Einschränkungen des supramolekularen *self-assembly*

Der Ausschöpfung dieser Potentiale und der genannten Vorteile stehen jedoch grundsätzliche Probleme sowie praktische Einschränkungen entgegen, die sich mit den bisher bekannten Verfahren zum epitaktischen *self-assembly* ergeben.

1.3.1 Beschränkung auf Periodizität

Supramolekulares *self-assembly* führt in der Regel zur Ausbildung hoch symmetrischer molekularer Netzwerke. Durch diese Eigenschaft lassen sich zwar Systeme erzeugen, die von streng periodischen Strukturen ausgehen (z.B. Datenspeicher), jedoch schliesst diese zugleich einen breiteren Anwendungsbereich aus – die Herstellung von Nanosystemen, die strukturelle Komplexität erfordern (z.B. Prozessoren), ist allein über *self-assembly* bislang nicht erreichbar [18, 19, 21].

Zwar lässt sich durch externe, mikroskopische Strukturierungsschablonen [21] oder vorstrukturierte Substratoberflächen [20, 22] der Ort, an dem *self-assembly*- Prozesse stattfinden, lokal vordefinieren. Doch schliessen Schablonen und Vorstrukturierungen das Potential der Reversibilität und Rekonfigurierbarkeit supramolekularer Strukturen aus, da sie den Ort des *self-assembly* nicht nur vordefinieren, sondern auch fixieren. Zudem stellen diese Ansätze mehrstufige und damit aufwendige Fertigungsprozesse dar, so dass der Vorteil der autonomen Strukturbildung durch unmittelbar selbständig ablaufende Prozesse kaum ausgeschöpft werden kann.

1.3.2 Praktische Einschränkungen

Molekularstrahlepitaxie

Eines der Verfahren zum epitaktischen *self-assembly* stellt die in ihrer Anwendung sehr verbreitete Molekularstrahlepitaxie (MBE) dar. Hierbei werden Moleküle durch Sublimation und anschliessender Adsorption auf einem Substrat abgeschieden und können dort supramolekulare Netzwerke bilden.

Durch entsprechendes chemisches Design intermolekularer Wechselwirkungen lassen sich mit MBE auch direkt eindimensionale Nanostrukturen in Form supramolekularer Ketten erzeugen, allerdings ohne lokale Kontrollmöglichkeit der Wachstumsrichtung und der gegenseitigen Anordnung [23, 24, 25]. Ein besonders deutlicher Nachteil der MBE-Methode besteht jedoch darin, dass dieses Verfahren einen sehr hohen Prozessaufwand durch das für den Molekularstrahl notwendige extreme Vakuum einerseits sowie die geringe Toleranz gegenüber Abweichungen von Präparations-

parametern (v.a. Sublimationsszeit und -temperatur) andererseits erfordert. Unter diesem Aspekt besteht kein wesentlicher Unterschied zu den klassischen Miniaturisierungsverfahren bzw. den Verfahren zu kovalentem *self-assembly* anorganischer Nanostrukturen.

Zudem erlaubt ein solches Vakuum-Aufdampfen von Molekülen keinerlei Zugriff auf das Potential dynamischer Prozesse. Dies liegt darin begründet, dass hierbei der Adsorptionsprozess nicht aus einem Reservoir heraus stattfindet, das in dauerhaftem und intensivem Austausch mit dem Substrat steht und dadurch wechselseitig sowohl als Quelle für adsorbierende Moleküle wie auch als Senke für z.B. durch Nanomanipulation desorbierte Moleküle dienen kann. Damit sind die Voraussetzungen für einen dynamischen Austausch, der reversible Vorgänge zulässt, nicht gegeben.

Adsorption aus Lösungen

Ein intensiver Austausch zwischen einem Molekül-Reservoir und einem Substrat kann prinzipiell dadurch realisiert werden, dass Moleküle aus einer Lösung, die mit der Substratoberfläche in Kontakt steht, adsorbiert werden. Ein solcher Ansatz besitzt dadurch den Vorteil der geringen präparativen Anforderungen an die Umgebungsbedingungen (Raumtemperatur, Luftdruck), wie er auch von biologisch induziertem *self-assembly* ausgeschöpft wird.

Jedoch ist eine direkte Anwendung dieser Methode auf die in diesem Zusammenhang relevanten organischen Halbleiter³ nicht möglich, da solche Moleküle bzw. Polymere (vgl. Kap. 2.3.2) allgemein eine extrem geringe Löslichkeit aufweisen. Vor allem der polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoff Pentacen, der unter den organischen Halbleitern die höchste Ladungsträgerbeweglichkeit aufweist, ist praktisch unlöslich [26, 67]; dies gilt auch für dessen halbleitende Derivate, den Chinacridonen (vgl. Kap. 3.1.2), die als Farbpigmente⁴ (vgl. Kap. 2.3.1 und 2.3.3) eingesetzt werden. Zwar können diese Moleküle derart verändert werden, dass durch eine Ergänzung der Molekülstruktur mit funktionellen Seitengruppen (z.B. aliphatische Seitenketten) eine Löslichkeit erzielt werden kann [27, 29, 30], jedoch hat dies eine Abschwächung der elektronisch aktiven Funktion zur Folge – die Ladungsträgerbeweglichkeit verschlechtert sich [26, 31].

Vor allem besteht jedoch ein prinzipieller Nachteil darin, dass sich aus einer Lösung epitaktisch selbstassemblierte Netzwerke nicht auf lokaler nanoskopischer Ebene gezielt durch Rastersondenverfahren beeinflussen lassen, da durch die hohe Mobilität der Moleküle entstehende Störungen und Fehlstellen im Netzwerk unverzüglich wie-

³Zwar lassen sich sehr große polyzyklische Kohlenwasserstoffe in geringer Konzentration direkt in Lösung bringen [31], eindimensionale nanoelektronische Assoziationen sind damit jedoch nicht möglich.

⁴Die Unlöslichkeit von Pigmenten ist ein abgrenzendes Definitionskriterium gegenüber Farbstoffen [28].

der aufgefüllt und dadurch korrigiert werden, wodurch die Struktur des molekularen Netzwerkes erhalten bleibt (vgl. auch Kap. 6 und Abb.6.2); hier führt also gerade die extreme Dynamik des Systems zu einer invarianten Struktur.⁵ Damit ist das Potential dynamischer Eigenschaften supramolekularer Netzwerke mit diesem Ansatz nicht nanotechnologisch steuerbar zugänglich.

Alternative Verfahren

Ein kombiniertes Verfahren aus *self-assembly* und Polymerisation, mit dem die Bildung eindimensionaler Nanostrukturen durch die Interaktion eines Molekülfilms mit der Spitze eines Rastertunnelmikroskopes (STM) in Form kurzer kontrolliert angewendeter Spannungspulse erreicht werden kann, stellt die sogenannte induzierte Kettenpolymerisation [34] dar. Dabei kommt dem epitaktischen *self-assembly*, das durch einen mehrstufigen nasschemischen und physikalischen Prozess [35] erfolgt, nur die Rolle einer Matrix zu, innerhalb dieser der Polymerisierungsprozess eindimensional stattfinden kann.

Obwohl die Induzierung wie auch die Terminierung der Polymerisierung nanoskopisch lokal durch die STM-Spitze erfolgen kann, stellt dies jedoch keinen tatsächlich lokal kontrollierbaren Wachstumsprozess dar: Die Richtung der Polymerketten wird durch den selbstassemblierten Film bestimmt, der jedoch unkontrolliert in Form einzelner Domänen unterschiedlicher Orientierung auf der Kristalloberfläche aufwächst [35]. Selbst innerhalb einer dieser Domänen kann nur die Länge der Polymerkette kontrolliert werden, ein Freiheitsgrad in bezug auf die Wachstumsrichtung besteht nicht. Zudem wird mit der Polymerisierung des supramolekularen Films die Möglichkeit zu dynamischen Eigenschaften und Prozessen aufgegeben.

1.4 Ausgangspunkt dieser Arbeit

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass supramolekulares *self-assembly* als ein *bottom-up*-Prozess für die Herstellung nanoelektronischer Elemente aufgrund ihrer Eigenschaften zwar sehr attraktiv ist, jedoch eine lokale Kontrollierbarkeit dieses Prozesses auf molekularer Skala durch die bisher entwickelten Verfahren zur Einleitung von Adsorption und *self-assembly* nicht erreicht werden kann. Zudem lassen sich von keinem Verfahren die Vorteile des supramolekularen *self-assembly* als Ganzes nutzen bzw. das vorgestellte Spektrum an Möglichkeiten, wie es in biologischen Systemen ausgeschöpft wird, für die Nanoelektronik zugänglich machen.

⁵Eine Entfernung des Lösungsmittels (z.B. *Sizzling* [32]) oder der zur Löslichkeit führenden Seiten- gruppen nach der Adsorption [33] führt wiederum zum Verlust dynamischer Wechselwirkungen.

Dies zeigt, dass erweiterte Kenntnisse über mögliche Bedingungen für supramolekulares *self-assembly* von grossem technologischen Interesse sind, um lokal kontrollierbare *bottom-up*-Verfahren entwickeln zu können, die das Potential des supramolekularen *self-assembly* ausnutzen.

1.5 Gegenstand und Inhalt der Arbeit

Der Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Beschreibung eines bisher nicht vorgestellten Prozesses zur Einleitung von oberflächenbasiertem supramolekularem *self-assembly* sowie die Erschliessung dessen Potentials für die *bottom-up*-Nanofabrikation organischer Halbleiterstrukturen.

In Kapitel 4 wird das Modell dieses Prozesses aus einer Reihe von Beobachtungen heraus entwickelt. Für den Prozess, den dieses Modell beschreibt, wird die Bezeichnung „supramolekulare Festphasenbenetzung“ (engl. *supramolecular solid-solid wetting*) vorgeschlagen.

Mit den folgenden Kapiteln 5, 6, 7 und 8 wird demonstriert, wie durch Nutzung dieses Prozesses die in Abschnitt 1.2.2 vorgestellten Einschränkungen des supramolekularen *self-assembly* überwunden und somit die Vorteile und Potentiale prinzipiell für die oberflächenbasierte Nanotechnologie zugänglich gemacht werden können. Zudem wird vorgestellt, wie aus dem Modell dieses Prozesses ein theoretisches Verständnis der molekularen Datenspeicherung mittels PTCDA/8CB-Moleküle erreicht werden kann.

Nach einer zusammenfassenden Schlussbetrachtung (Kapitel 9) wird in Kapitel 10 ein Ausblick auf potentielle technische Möglichkeiten sowie Vorschläge für zukünftige Experimente aufgeführt, die auf den Ergebnissen dieser Arbeit aufbauen.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Self-assembly

Der Begriff „*self-assembly*“, der mit „Selbstassoziation“ übersetzt werden kann, ist bislang nicht einheitlich festgelegt und wird daher in den unterschiedlichsten Zusammenhängen sehr verschieden definiert. Damit einher geht auch die zusätzlich unklare Abgrenzung gegenüber dem Begriff „*self-organization*“ (Selbstorganisation), so dass die Verwendung beider Begriffe oft austauschbar und unspezifisch erfolgt [1, 36]. Aus diesem Grund werden für diese Arbeit Begriffsdefinitionen übernommen (und dabei teilweise erweitert), die eine klare und eindeutige Abgrenzung ermöglichen und damit die Basis für eine präzise Einordnung und Bewertung der hier erzeugten nanoskopischen Systeme schaffen.

2.1.1 Definition

Der Begriff „*self-assembly*“ bezieht sich auf Prozesse der Struktur- und Musterbildung, die autonom, also ohne menschlichen Eingriff, ablaufen. Gegenüber Begriffen wie „*formation*“ (Formierung, Ausbildung) oder „*templating*“ (hier mit „matrixinduzierte Anordnung“ übersetzt), in denen ausschliesslich Prozesse vereint werden, die von aussen auf ein System einwirken und somit allein über externe Informationen aus der Umwelt bestimmte Formen oder Muster prägen, ist der Begriff „*self-assembly*“ durch folgende Kriterien abgegrenzt [5]:

- Der Prozess setzt an bereits vorhandenen, separaten Komponenten an.
- Das Ergebnis ist ein Produkt der Informationen, die die einzelne Komponenten selbst enthalten (z.B. Ladung, Masse, Gestalt, Oberflächeneigenschaften) und dabei für deren gegenseitige Wechselwirkungen bestimmend sind.

Nach dieser begrifflichen Festlegung kann zusätzlich eine Klassifizierung in verschiedenen Typen von *self-assembly* vorgenommen werden (in Anlehnung¹ an [5]):

- **Statisches self-assembly:** Symmetrische Strukturen, die einen globalen oder lokalen thermodynamischen Gleichgewichtszustand einnehmen.
- **Dynamisches self-assembly:** Geordnete Strukturen in dissipativen Systemen, d.h. die symmetrische Struktur kann nur durch Aufnahme von Energie erhalten bleiben.
- **Matrixunterstütztes self-assembly:** Die Struktur wird nicht ausschliesslich von den Interaktionen zwischen den Komponenten bestimmt, sondern auch durch regelmässige Muster in der Umgebung des Systems (z.B. Kristalloberfläche).

Von grosser Bedeutung für eine technologische Nutzung des *self-assembly* ist die Möglichkeit, dass durch die Auswahl bzw. das Design der Komponenten deren Interaktion und damit das Ergebnis des *self-assembly* beeinflusst werden kann. In bezug auf Nanotechnologien kommen als Komponenten Atome, Moleküle oder Nanopartikel in Betracht, wobei insbesondere bei Molekülen durch die Möglichkeit zu chemischem Design ein grosser Spielraum an Variabilität der Interaktionen zugänglich ist. Treten Moleküle als Komponenten in Erscheinung, wird in Veröffentlichungen gelegentlich der Terminus „molekulares *self-assembly*“ angewendet (z.B. in [5]), ohne zwischen molekularen und supramolekularen Assoziationen zu unterscheiden. Um auf diesen Unterschied Rücksicht zu nehmen, kann folgende Differenzierung vorgenommen werden, auf die sich der in dieser Arbeit verwendete Begriff „supramolekulares *self-assembly*“ bezieht [1]:

- **Molekulares self-assembly:** Moleküle verbinden sich zu einer kovalenten Struktur, wobei jedoch ein gewisser Grad an Reversibilität der Verbindungen bei der Entstehung des Aggregates gegeben ist. Dabei handelt es sich z.B. um makropolyzyklische Strukturen wie etwa Porphyrine und Phthalozyanine.

¹Die Definition in [5] unterscheidet nicht zwischen geordneten und komplexen Systemen, so daß hier die Definitionen um den Aspekt der Symmetrie ergänzt wurde.

- **Supramolekulares self-assembly:** Moleküle assoziieren sich spontan durch nicht-kovalente Wechselwirkungen (z.B. Wasserstoffbrückenbindungen, van-der-Waals-Wechselwirkungen) zu reversiblen Systemen (vgl. Kap. 1). Dazu zählen z.B. organische Filme oder Membrane.

2.1.2 Abgrenzung zum Begriff „Selbstorganisation“

Da mit diesen Definitionen der Begriff „supramolekulares *self-assembly*“ relativ eng eingegrenzt ist, ergibt sich daraus auch eine Möglichkeit der Abgrenzung zum Begriff „Selbstorganisation“. Dies ist sinnvoll, wenn autonome strukturbildende Prozesse unter dem Aspekt der Komplexität betrachtet werden: Prozesse, die zu einer Komplexitätsentwicklung führen, lassen sich von solchen ohne Komplexitätsentwicklung trennen und so begrifflich verschieden zuordnen.

Um Komplexität als prinzipiell messbare Grösse erfassbar zu machen, damit eine eindeutige Aussage über deren Veränderung möglich ist, kann sie als ein Mass dafür definiert werden, wie viel Information mindestens über den Zustand eines Prozesses benötigt wird, um dessen zukünftiges Verhalten vorhersagen zu können (sog. statistische Komplexität) [36, 37].

Auf Grundlage dieser Definition kann ein Prozess als selbstorganisierend betrachtet werden, wenn dessen statistische Komplexität in Abhängigkeit der Zeit zunimmt [36].

Reines *self-assembly* liesse sich damit unter Berücksichtigung aller oben genannten Merkmale durch das Fehlen einer Komplexitätsausbildung und -entwicklung klar von Selbstorganisation trennen: Bei durch *self-assembly* entstandenen Systemen erlaubt die Information über eines der Elemente zugleich die Vorhersage über das Verhalten und die Position aller anderen Elemente, da es sich um hochgeordnete Verbände handelt, die Symmetrien ausbilden. Demgegenüber lassen gebrochene Symmetrien, die jedoch noch nicht chaotisch sind, Komplexität zu: Die Information allein über einen Teil der Struktur ist nicht ausreichend, um die Eigenschaften und das Verhalten von anderen Teilen vorherzusagen. Komplexität als ein Merkmal von Selbstorganisation bildet und entwickelt sich zwischen Ordnung und Unordnung – im Grenzbereich zum Chaos („*edge of chaos*“ [38]), der z.B. entsteht, wenn sich Systeme vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernen und dabei Instabilitäten entstehen.

2.1.3 Folgerung

Nach diesen Definitionen und Abgrenzungen lassen sich geordnete molekulare Filme, die aus einer zweidimensionalen Schicht nicht-kovalent vernetzter Moleküle auf einer Kristalloberfläche bestehen, als Ergebnis eines „statischen, matrixunterstützten supramolekularen *self-assembly*“ begrifflich eindeutig fassen. Auf solchen Filmen ba-

sieren die im Rahmen dieser Arbeit erzeugten supramolekularen Systeme, die durch Adsorption (Abschn. 2.2) organischer Halbleitermoleküle (Abschn. 2.3) gebildet und mittels Rastertunnelmikroskopie (Abschn. 2.4) in Verbindung mit Methoden der Bildverarbeitung (Abschn. 2.5) sowie computerchemischen Simulationen (Abschn. 2.6) untersucht wurden.

2.2 Adsorption

2.2.1 Definitionen

Der Begriff „*Adsorption*“ umfasst Prozesse der Anlagerung von Atomen oder Molekülen an eine feste Oberfläche. Dabei wird das zur Adsorption bestimmte bzw. befähigte Material als *Adsorptiv* bezeichnet, solange es noch in der flüssigen oder gasförmigen Phase bzw. als Lösung vorliegt; ist dieses Material auf einer festen Oberfläche adsorbiert, wird es dagegen als *Adsorbat* bezeichnet [39]. Bildet sich ein Adsorbat nur als eine einzige Atom- bzw. Moleküllage als dicht gepackte Bedeckungsschicht auf der Festkörperoberfläche aus, wird dies mit der Bezeichnung „*Monolage*“ gekennzeichnet. Der Festkörper, an dessen Oberfläche die Adsorption erfolgt, wird *Adsorbens* genannt [39], wobei für makroskopisch grosse Adsorbensoberflächen (z.B. von Kristallen) auch die Bezeichnung „*Substrat*“ üblich ist. Die Umkehrung der Adsorption, d.h. der Prozess der Verflüchtigung des Adsorbates von der Oberfläche des Adsorbens, wird „*Desorption*“ genannt [39].

2.2.2 Adsorptionsarten

Über das Kriterium der vorherrschenden Wechselwirkungskräfte, die ein Adsorbat an die Oberfläche des Adsorbens binden, kann prinzipiell zwischen *Chemisorption* und *Physisorption* unterschieden werden [40].

- Die **Chemisorption** ist gekennzeichnet durch das Auftreten chemischer Bindungen zwischen Adsorbat und Adsorbens. Die Selektivität chemischer Bindungen macht die Chemisorption sehr spezifisch in bezug auf die Affinität von Adsorptiven zur Adsorbensoberfläche und führt dazu, dass Adsorptive nur als Monolage adsorbiert werden. Beispiel: Thiole auf Goldoberflächen [43].
- Die **Physisorption** basiert auf schwächeren, intermolekularen Wechselwirkungen, deren nicht-kovalente Bindungen sich durch hohe Reversibilität auszeichnen. Die Wechselwirkungen sind unspezifisch, so dass prinzipiell auch Adsorbat- Multilagen möglich sind. Beispiel: Adenin auf Graphit [44].

2.2.3 Beteiligte Wechselwirkungskräfte

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Adsorbate basieren auf reiner Physisorption und werden im Wesentlichen durch Van-der-Waals-Kräfte an das Substrat gebunden. Wasserstoffbrückenbindungen sind bei einigen hier untersuchten Adsorbaten zusätzlich indirekt an der Physisorption beteiligt, indem sie lateral innerhalb einer sich bildenden Monolage für eine relativ starke Vernetzung von Molekülen sorgen und so das Wachstum von hochgeordneten Adsorbat-Monolagen begünstigen sowie deren Stabilität erhöhen.

Van-der-Waals-Wechselwirkungen

Van-der-Waals-Kräfte entstehen durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Dipolen, wobei Elektronen einer σ -Bindung eines anderen molekularen Systems angezogen werden [57]. Der Überbegriff „Van-der-Waals-Wechselwirkungen“ fasst folgende Wechselwirkungen zusammen²:

- **Dispersionskräfte** (London-Kräfte): Sie entstehen durch temporäre Ladungsdichte-Schwankungen der Elektronenhülle. Die Schwankungen erzeugen einen fluktuierenden Dipol im Molekül, der im benachbarten Molekül einen gleichgerichteten Dipol induziert und damit eine Anziehungskraft zwischen beiden Molekülen entstehen lassen kann. Der Dispersionseffekt tritt zwischen allen Molekülen auf, betrifft also auch unpolare Moleküle. Es handelt sich im Prinzip also um eine Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (s.u.), jedoch ohne das eine permanente Polarität vorausgesetzt wird.
- **Dipol-Dipol-Wechselwirkungen:** Bei polaren Molekülen entsteht zusätzlich zur Dispersionskraft eine Anziehung durch elektrostatische Kräfte zwischen permanenten Dipolen.
- **Dipol-induzierte Dipol-Wechselwirkungen:** Ist nur eines der beteiligten Moleküle permanent polar, kann dessen elektrisches Feld im unpolaren Molekül ein Dipolmoment induzieren.

Van-der-Waals-Wechselwirkungen lassen sich mathematisch beschreiben auf Basis von Zweiteilchen-Potentialen: Während Dispersions-Wechselwirkungen durch das

²In der Fachliteratur werden Van-der-Waals-Kräfte gelegentlich mit den Dispersionskräften gleichgesetzt und den elektrostatischen Kräften gegenübergestellt (vgl. z.B. [40, 45]). Van-der-Waals-Kräfte sind jedoch dadurch definiert, daß es sich generell um elektrostatische Wechselwirkungen handelt, und zwar um solche, bei denen Elektronen einer anderen σ -Bindung angezogen werden [57]. Die zusammenfassende Definition (vgl. z.B. [55, 56, 57]) wird daher konsequent für diese Arbeit übernommen.

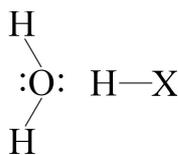


Abbildung 2.1: Beispiel für die Voraussetzung einer H-Brückenbindung (aus [57]).

Lennard-Jones-Potential formuliert werden, das die Interaktion zwischen zwei ungeladenen Molekülen oder Atomen beschreibt, lassen sich Dipol-Dipol-Wechselwirkungen als Interaktionen zwischen Punktladungen über das Coulomb-Potential formulieren. Kraftfeldrechnungen in der Computerchemie stützen sich u.a. auf diese Potentiale, auf die im Abschnitt 2.6.3 daher etwas näher eingegangen wird.

Wasserstoffbrückenbindungen

Wasserstoffbrückenbindungen (H-Brückenbindungen) zählen ebenfalls zu den elektrostatischen Wechselwirkungen, wobei es jedoch im Unterschied zu Van-der-Waals-Kräften zu einer Wechselwirkung mit einsamen (nicht-bindenden) Elektronenpaaren (vgl. als Beispiel Abb. 2.1) kommt [57].

Bei der Bildung einer H-Brücke werden normalerweise zwei elektronegative Heteroatome (v.a. N, O, F, S, Cl) durch die Vermittlung eines Wasserstoffatoms angezogen. Voraussetzung ist, dass an einem dieser elektronegativen Atome (H-Brückendonator) das Wasserstoffatom kovalent gebunden ist, während das andere elektronegative Atom (in demselben oder in einem anderen Molekül) mindestens ein einsames Elektronenpaar besitzt (H-Brückenakzeptor). Da Wasserstoff nur ein Elektron besitzt, ist der Wasserstoffkern auf derjenigen Seite wenig abgeschirmt, die der kovalenten Bindung gegenüberliegt – für das Wasserstoffatom entwickelt sich eine positive Partialladung, die durch die hohe Elektronegativität des verbundenen Heteroatoms besonders stark ist und die H-Heteroatom-Bindung somit eine starke Polarität aufweist. Elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem kovalent gebundenen Wasserstoffatom mit seiner stark positiven Partialladung und dem elektronegativen H-Brückenakzeptoratom (Protonenakzeptor) mit seinem nicht-bindenden Elektronenpaar erzeugen die anziehende Kraft der H-Brückenbindung. Dabei ist die Stärke der Wechselwirkung umso grösser, je höher die Elektronegativität des Protonenakzeptors ist. Die H-Brückenbindung ist in der Regel stärker als die Van-der-Waals-Wechselwirkung, da die Elektronendichte in einem einsamen Elektronenpaar grösser ist als die um ein kovalent gebundenes Atom [57].

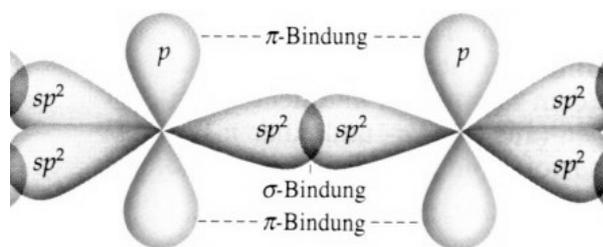


Abbildung 2.2: Darstellung der Überlappung von σ - und π -Orbitalen zwischen sp^2 -hybridisierten Atomen. Aus [57].

2.3 Organische Halbleiter

2.3.1 Elektronische Eigenschaften

Nach dem Hybridisierungsmodell (z.B. [55]) kann die Leitfähigkeit organischer Kohlenstoffverbindungen und des Graphits auf die sp^2 -Hybridisierung des Kohlenstoffs zurückgeführt werden: Demnach bilden sich bei gebundenen Atomen durch die Hybridisierung eines $2s$ -Atomorbitals und zweier $2p$ -Atomorbitale ($2p_x$ und $2p_y$) drei äquivalente sp^2 -Hybridorbitale, die in einer Ebene liegen und einen Winkel von 120° bilden. Die Bindungen zwischen den Atomen erfolgen über σ -Bindungen, die durch die Überlappung zweier Hybridorbitale zwischen benachbarten Atomen zustande kommt. Das dritte p -Orbital ($2p_z$), das selbst kein Hybridorbital bildet, steht senkrecht zur Ebene der Hybridorbitale. Zwischen diesen $2p_z$ Atomorbitalen benachbarter Kohlenstoffatome kommt es zu einer π -Bindung, die aus einer seitlichen Überlappung der – im Modell als hantelförmig beschriebenen – p -Orbitale entsteht (vgl. Abb. 2.2). Somit können zwischen zwei Nachbaratomen sowohl eine σ - als auch eine π -Bindung auftreten – ein Fall, der als „Doppelbindung“ bezeichnet wird.

Intramolekulare Leitfähigkeit

Wechseln sich diese Doppelbindungen mit Einfachbindungen in regelmässiger Folge ab, sind mehrere Möglichkeiten der Repräsentation dieser Abfolge in der Verbindungsstruktur offen: Mit welchem der drei Hybridorbitale des Kohlenstoffs sich eine π -Bindung überlagert und damit eine Doppelbindungs-Position definiert, ist nicht festgelegt und kann daher nur durch drei verschiedene Strukturformeln (mesomere Grenzstrukturen, Resonanzstrukturen) beschrieben werden. Da jedoch der Energiegehalt jeder dieser Grenzstrukturen grösser ist als der tatsächliche Energiegehalt einer Verbindung und experimentell keine Unterschiede zwischen den Bindungen festzustellen sind (vgl. z.B. [55], S. 104), muss angenommen werden, dass keine dieser Grenzstrukturen allein verwirklicht ist, sondern von einer Überlagerung aller Grenz-

strukturen ausgegangen werden muss. Eine derartige Überlagerung von Einfach- und Doppelbindungen wird als „konjugierte Struktur“ bezeichnet; innerhalb dieser sind π -Bindungen nicht mehr lokalisierbar, so dass ein sogenanntes „delokalisiertes π -Elektronensystem“ vorliegt. Auf solchen konjugierten Strukturen mit delokalisierten π -Elektronen basiert die molekulare Leitfähigkeit organischer Verbindungen.

Pigmentcharakter

Auch die Farbigkeit von Pigmenten basiert auf intramolekularer Leitfähigkeit. Delokalisierte π -Elektronen lassen sich leicht zu einem Übergang vom höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) anregen, da die Energiedifferenz zwischen den bindenden und antibindenden π -Molekülorbitalen, die in einem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffsystem auch zugleich das HOMO bzw. LUMO repräsentieren, in einem Grössenbereich liegt, welcher der Energie von Licht mit einer Wellenlänge nahe oder innerhalb des sichtbaren Spektralbereiches (200-800 nm) entspricht. Dabei ist die Energiedifferenz umso geringer, je grösser die Delokalisierung ist. Dies führt neben den halbleitenden Eigenschaften dazu, dass die π -konjugierte Struktur als Teil eines chromophoren Systems wirken kann [58], das durch Lichtabsorption und Fluoreszenz im sichtbaren Spektralbereich Moleküle farbig erscheinen und somit als organische Farbpigmente wirken lässt.

Intermolekularer Ladungstransport

Die intermolekulare Leitfähigkeit organischer Halbleiter ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Zu ihnen gehören sowohl strukturelle Parameter (gegenseitige Anordnung der Moleküle, Art der intermolekularen Wechselwirkungen, Ordnungsgrad, Dichte der Strukturdefekte) wie auch Einflüsse aus der Umgebung (z.B. Temperatur) [59]. In hoch geordneten supramolekularen Verbänden (reine Einkristalle) kommt es zu einer elektronischen Kopplung der π -Systeme über Wasserstoffbrücken oder van-der-Waals-Wechselwirkungen [60, 61]. Im ungestörten kristallinen Verband interagieren sämtliche, durch die einzelnen π -Molekülorbitale repräsentierten HOMO- und LUMO-Niveaus und spalten sich auf in entsprechende Valenz- und Leitungsbänder. Auf dieser Grundlage kann der Ladungsträgertransport für viele kristalline organische Halbleiter durch einen Band-ähnlichen Transport beschrieben werden [62, 63]. Voraussetzung für die Dominanz dieses Mechanismus ist allerdings, dass eine ausreichend niedrige Temperatur (im Grössenordnungsbereich von ca. 30°K) gegeben ist; steigt die Temperatur, wird dagegen ein anderer Transportmechanismus – das thermisch aktivierte Polaron-*hopping* – immer effektiver und dominiert schliesslich [62]. Der Ladungstransport in ungeordneten Halbleitern kann ebenfalls durch *hopping* (thermische Anregung der Elektronen über die Potentialbarriere) beschrieben werden [63].

Für leitfähige Polymere spielt *hopping* insofern eine Rolle, als damit eine Möglichkeit des Ladungstransfers zwischen verschiedenen Polymerketten hinweg gegeben ist. In den Polymerketten selbst können sich π -Bindungen über die gesamte Länge der Kette hinweg delokalisieren, so dass ein quasi-eindimensionales elektronisches System vorliegt. Die Bandlücke zwischen den gefüllten Valenz- und den leeren Leitungsbändern lässt sich durch Dotierung eliminieren, so dass eine den Metallen vergleichbare Leitfähigkeit entsteht [65]. In solchen Proben ergibt sich damit insgesamt eine hochgradig anisotrope Leitfähigkeit [64], die im Band-Transport mit metallischer Leitfähigkeit entlang der Polymerketten einerseits und einem *hopping*-Transport mit wesentlich geringerer Leitfähigkeit zwischen den Ketten andererseits begründet ist.

2.3.2 Klassifizierung

Die Gruppe der heute bekannten leitfähigen organischen Substanzen³ kann über das Kriterium des Molekulargewichtes in zwei Klassen unterteilt werden⁴:

- **konjugierte Moleküle**⁵

- linear kondensierte Ringsysteme (z.B. Oligoacene wie Anthracen, Penta-
cen und deren Derivate, oder auch z.B. Benzenthioate [68])
- zweidimensional kondensierte Ringsysteme (z.B. Perylen, PTCDA und
dessen Derivate [63] Naphthanlenderivate, Hexabenzocoronene)
- Metallkomplexe (z.B. Phthalocyanine, oder Alq_3 , Beq_2 [69])
- *starburst* Moleküle [70] (z.B. TDATA [71])
- heterozyklische Oligomere (z.B. Oligothiophene (vgl. auch [72]), Oligo-
phenylenevinylene [73])

- **konjugierte Polymere**

- heterozyklische Polymere (z.B. Polythiophene, Polyparaphenylene, Poly-
pyrrol, Polyanilin)
- Kohlenwasserstoffketten (z.B. Polyacetylen⁶ [65], Polysulfurnitride [75])

³Elektrisch aktive Biomoleküle (z.B. Redox-Enzyme, funktionalisierte DNA) seien in diesem Zusammenhang erwähnt, aber für die weitere Diskussion ausgeklammert: Ihre technische Relevanz liegt v.a. im Gebiet der molekularen Bioelektronik [66], dessen Schwerpunkt und Stärke v.a. die Entwicklung elektronischer Biosensoren (elektronische Umsetzung der Erkennung von Biomolekülen) darstellt und damit einen thematisch anderen Fokus als die vorliegende Arbeit besitzt.

⁴In Anlehnung an [67] mit Ergänzungen (zusätzliche Quellenangaben) der Beispiele.

⁵So genannte „Moleküle mit niedrigem Molekulargewicht“ (Molekulargewicht <1000) [67].

⁶Nobelpreis für Chemie 2000 für die Entwicklung dotierten Polyacetylen mit einer den Metallen vergleichbaren Leitfähigkeit [74].

Eine solche Einteilung erweist sich unter dem Aspekt der Eignung der Substanzklassen für verschiedene Forschungs- und Anwendungsgebiete der Elektronik als günstig für einen Überblick, denn während sich Mono- und Oligomere mit niedrigem Molekulargewicht neben dem Einsatz in der Plastikelektronik (siehe z.B. [76]) aufgrund ihrer geringen Grösse auch als Funktionselemente für eine molekulare Nanoelektronik (Molekularelektronik) eignen, sind konjugierte Polymere im wesentlichen auf die Plastikelektronik beschränkt. Um dies zu verdeutlichen, werden im folgenden Abschnitt verschiedene Verwendungsgebiete näher erläutert.

2.3.3 Verwendungsmöglichkeiten

Die Verwendungsmöglichkeiten der erwähnten Substanzgruppen lassen sich im wesentlichen den folgenden Bereichen zuordnen:

Molekularelektronik

Die Definition des Begriffs „Molekularelektronik“ wird in vielen Veröffentlichungen so weit gefasst, dass neben konjugierten organischen sowie anorganischen Molekülen wie etwa Fullerenen (z.B. als elektromechanische Verstärker [77]) zusätzlich auch Nanostrukturen wie Kohlenstoff-Nanoröhren (z.B. in der Funktion von Transistoren für logische Schaltungen [15, 78]) oder eindimensional kristallisierte metallische Halbleiter in Form von Nanodrähten (z.B. in der Funktion von Transistoren [79, 80], Nanosensoren [82] oder Nano-Leuchtdioden [81]) als sogenannte „Elemente auf molekularer Skala“ [7] mit eingeschlossen werden. Nach dieser Konvention (vgl. z.B. [7, 83, 84]) ist für eine Einordnung unter den Begriff „Molekularelektronik“ nicht der Molekülcharakter entscheidend, sondern allein die Tatsache, dass einzelne nanoskopische Elemente vorliegen, die individuell als funktionelle Einheit dienen.

Die Quellenverweise und Beispiele im folgenden Überblick beschränken sich jedoch im Hinblick auf den Fokus dieser Arbeit allein auf Bezüge zu organischen Molekülen, um deren Verwendungsmöglichkeiten für die Elektronik zu verdeutlichen.

- **Monomolekularelektronik**

Kennzeichnend ist, dass jedes einzelne Molekül als funktionelles Element wirkt [85, 86].

Die Entwicklung einer Mono-Molekularelektronik steht im Kontext des Miniaturisierungstrends in der Herstellung elektronischer Halbleitersysteme und verfolgt in diesem Rahmen das Ziel einer extrem miniaturisierten Nanoelektronik [85].

Zu den bislang realisierten monomolekularen Funktionselementen zählen insbesondere molekulare Drähte [87], Schalter [88, 89] (z.B. als Informationsspeicher [68]), Dioden [90, 91] oder molekulare Spin-Kanäle zwischen Quantenpunkten [92]. Als prominente Techniken zur Kontaktierung einzelner Moleküle gelten Verfahren wie die Rastersondenmikroskopie, in der funktionalisierte AFM-Spitzen [93] bzw. STM-Spitzen [89] als Gegenelektroden dienen, sowie die Bruchstellenüberbrückung (*break junction*) [87] oder das *self-assembly* von Monolagen zwischen zwei Elektrodenschichten (*nanopore*) [94].

- **Supramolekularelektronik**

Kennzeichnend ist, dass abgegrenzte, nicht-kovalente Verbände von Molekülen jeweils als individuelle funktionelle Einheit wirken.

Die Strategie des *self-assembly* von Molekülen zu leitfähigen supramolekularen Einheiten steht dabei oft im Kontext des *bottom-up*-Ansatzes zur Erzeugung nanoelektronischer Strukturen (vgl. Kap. 1) und kann mit verschiedenen Ansätzen verfolgt werden. Zu diesen Ansätzen zählt neben dem direkten *self-assembly* auch das *co-assembly*, das hierarchische *self-assembly* oder das *self-assembly* verschiedener Moleküle zu einer mechanisch ineinandergreifenden supramolekularen Einheit.

Verschiedene prominente Ansätze zur Erzeugung elektronisch aktiver supramolekularer Einheiten basieren auf der Bildung von Flüssigkristallen mit kolumnarer Phase, in denen elektrisch leitfähige supramolekulare Säulen (*columns*) prinzipiell als einzelnes funktionelles Element wirken können. Zu diesen Ansätzen zählt z.B. das *self-assembly* von funktionalisierten Hexabenzocoronen zu leitfähigen Säulen, die als voneinander isolierte supramolekulare Nanodrähte vorgeschlagen werden [95]. Ein anderer Ansatz verfolgt die Erzeugung leitfähiger supramolekularer Säulen über das *self-assembly* funktionalisierter Dendron-Moleküle [96]. Dabei gewährleisten aromatische Moleküle im Kern der Säulen die Mobilität von Ladungsträgern. Alternativ kann auch ein *co-assembly* von funktionalisierten Dendron-Molekülen mit durch aromatische Moleküle funktionalisierten Polymeren dergestalt erreicht werden, dass über Donor-Akzeptor-Interaktionen die Polymerketten im Zentrum der Säule eingebaut werden. In beiden Fällen ergibt sich ein leitfähiges eindimensionales System, so dass individuelle Säulen als Elemente (z.B. Nanodrähte) für eine supramolekulare Elektronik in Frage kommen [97] – sofern sie unabhängig adressiert werden können.

Ein Beispiel für hierarchisches *self-assembly* zur Bildung leitfähiger supramolekularer Einheiten stellt ein Ansatz dar, in dem Moleküle, die aus zwei Untereinheiten bestehen – einem Oligomer als Halbleiter und einem Monomer als Kopplungselement – durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Kopplungselementen dimerisieren. Diese Dimere bilden ihrerseits durch *self-assembly* helikale Säulen [73], die sich prinzipiell als supramolekulare elektronische Funktionselemente eignen.

Ansätze, in denen verschiedene Moleküle mechanisch ineinandergreifen und dadurch eine elektronisch aktive supramolekulare Struktur bilden, basieren z.B. auf Rotaxanen [98, 99] oder Catenanen [100]. Diese supramolekularen Einheiten – Prototypen künstlicher molekularer Maschinen [101] – besitzen die Eigenschaft, als einzelne elektromechanische Schalter wirksam zu werden – eine Eigenschaft, die sich für die für logische Funktionen oder Informationsspeicherungen nutzen lässt [99]⁷.

Plastikelektronik

Die Plastikelektronik ist dadurch gekennzeichnet, dass dünne⁸ Filme oder Volumina leitfähiger organischer Moleküle zum Aufbau funktioneller Elemente verwendet werden, deren Strukturen zumeist im mikroskopischen Grössenbereich⁹ liegen. Dabei kommen neben Mono- und Oligomeren auch Polymere zum Einsatz.

In den etablierten Anwendungsgebieten der Informationsverarbeitung besitzen anorganische Halbleiter im Vergleich zu molekülbasierten Technologien u.a. die Vorteile einer wesentlich höheren Ladungsträgerbeweglichkeit und Stabilität gegenüber Umwelteinflüssen [67]. Das Ziel der Entwicklung von Plastikelektronik beinhaltet daher (bislang) nicht, die klassischen Technologien auf Basis anorganischer Halbleiter zu ersetzen. Im Vordergrund steht vielmehr die Erschliessung elektronischer Anwendungsbereiche, die sehr leichte und/oder mechanisch flexible Trägermaterialien erfordern [26]. Zu solchen Anwendungen zählen z.B. Flachbildschirme [106] bzw. sogenanntes „elektronisches Papier“ [107, 108] oder Anwendungen, die sehr kostengünstige und einfache Herstellungsverfahren für eine ökonomisch rentable Massenfertigung voraussetzen (z.B. Solaranlagen, Chipkarten, Identifikationsplaketten [109], Sensoren [110, 111]).

Solche Anwendungsbereiche sind für die klassischen Herstellungs- und Strukturierungstechnologien der Halbleiterindustrie sehr problematisch, da die notwendigen Prozesse extreme Bedingungen des Ultrahochvakuums, grosse Anforderungen an die Prozesssteuerung sowie hohe Temperaturen [112] erfordert – Bedingungen, die sehr kostenintensiv sind und empfindliche, flexible Substrate auf Polymerbasis ausschliessen. Demgegenüber lassen sich organische Moleküle und Polymere durch vergleichsweise einfache Verfahren bei relativ niedrigen Verarbeitungstemperaturen (<120 °C) auf eine Vielfalt verschiedenster Substrate grossflächig aufbringen und im Mikrometer-Bereich strukturieren. Zu solchen Verfahren zählen klassische Drucktechniken, die

⁷Obwohl bislang nicht einzeln adressierbar, können solche Elemente zur Supramolekularelektronik gezählt werden, da die Umschaltbarkeit eine Eigenschaft der einzelnen Elemente ist [99].

⁸Definiert als Schichtdicke <100 nm [102, 103].

⁹Auch nanoskopische Strukturen (<100 nm) konnten bereits verwirklicht werden [104, 105], doch auch hier geht die elektronische Funktion von vielen gleichen Molekülen gemeinsam in Form dünner Filme bzw. Volumina aus und nicht von Einzelementen auf molekularer Ebene.

auf die Herstellung von Plastikelektronik übertragen werden [114] (z.B. Tintenstrahl-druck (vgl. dazu auch z.B. [106, 113]), Siebdruck, Mikrokontakt-Stempeldruck) oder die Rotationsbeschichtung (*spin coating*, vgl. [115], S. 138), die mit nachgeschalteten Strukturierungsverfahren wie der Photolithographie [116, 117] oder Prägetechniken [118] kombiniert wird. All diese Verfahren setzen voraus, dass die leitfähigen organischen Moleküle als Lösung vorliegen. Allerdings besitzen nur wenige dieser Moleküle eine relevante Löslichkeit [72], so dass zur Erzielung einer Löslichkeit die meisten Substanzen chemisch modifiziert werden müssen (vgl. Kapitel 1) oder lösliche Vorläufermoleküle verwendet werden, die erst nach der Deponierung chemisch umgewandelt werden (*precursor method* [33]). Eine andere Möglichkeit stellen alternative, allerdings aufwendigere Deponierungstechniken wie z.B. die Gasphasenabscheidung [103] oder die Evaporation [109] dar, wobei im Zusammenhang mit diesen Verfahren als Strukturierungsmethode besonders das sogenannte *shadow masking* [107, 109] zum Einsatz kommt.

Zu den Funktionselementen, die als aktive Einheit für eine Plastikelektronik realisiert werden konnten, zählt der organische Dünnschicht-Transistor [63]. In vielen Entwicklungsansätzen wird nur die Halbleiterschicht aus organischen Verbindungen aufgebaut (mittels Monomere z.B. [117, 119, 120], mittels Oligomere z.B. [121] oder mittels Polymere z.B. [108, 118]) und die Elektroden konventionell oder z.B. durch Metalltransfer-Stempeldruck [105] aus metallischen Substanzen gefertigt. Es lassen sich aber auch Ansätze verwirklichen, in denen sämtliche Komponenten aus Polymeren bestehen [76, 113]. Neben organischen Transistoren sind als weitere funktionelle Elemente z.B. Leuchtdioden¹⁰ (mittels Monomere z.B. [69, 71, 104] und mittels Polymere z.B. [122]) und Solarzellen (mittels Monomere z.B. [123] und mittels Polymere z.B. [124, 125]) realisierbar.

Farbpigmente

Unter den in Kapitel 2.3.2 aufgeführten Molekülen wirken insbesondere Pentacen- und Perylen-Derivate sowie Phthalocyanine durch ihre chromophoren Systeme als intensive Farbmittel [126]. Die praktische Unlöslichkeit dieser Farbmittel in gängigen Anwendungsmedien (z.B. Wasser, Öle, Harze) definiert sie gegenüber den löslichen Farbstoffen als sogenannte Pigmente [28]. Technische Anwendungen (vgl. [126], S. 8 f.) finden diese Pigmente vor allem als Druckfarben, zum Einfärben von Kunststoffen oder als Autolacke. Aufgrund dieser weit verbreiteten Anwendungen werden sie von der Farbindustrie kommerziell in grossen Mengen hergestellt und sind daher auch im Einzelhandel als Künstlerfarben erhältlich.

¹⁰Sogenannte OLEDs (organic light emitting diodes).

2.4 Rastertunnelmikroskopie

Das im Jahr 1981 erfundene Rastertunnelmikroskop¹¹ [127] ermöglicht eine direkte orts aufgelöste Abbildung von Oberflächenstrukturen auf atomarer Grössenskala. Mit diesem Mikroskop können nanoskopische Strukturen und Objekte (Atome, Moleküle) sowohl abgebildet als auch manipuliert werden.

2.4.1 Arbeitsprinzip

In der Rastertunnelmikroskopie (engl. **Scanning Tunneling Microscopy**, STM) wird eine Spitze über der Oberfläche einer Probe in einem Abstand von weniger als 1 nm berührungsfrei positioniert. Spitze und Probe müssen elektrisch leitfähig sein, damit zwischen STM-Spitze und Probe eine Spannung (U_T) angelegt werden kann und als Messsignal ein sog. Tunnelstrom entsteht.

Der Tunnelstrom und damit die Grundlage der Signalgewinnung durch das STM beruht auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt. Dieser Effekt spielt in der Natur eine wichtige Rolle in so unterschiedlichen Bereichen wie z.B. bei der Kernfusion im Innern der Sonne [128], dem Alpha-Zerfall [129], bei Spontan-Mutationen in Form des Protonentunnels in DNA-Molekülen [130] oder bei Enzym-Reaktionen [131].

2.4.2 Tunneltheorie

Die Beschreibung des Tunneleffekts bezieht sich auf die Wahrscheinlichkeit für ein Ladungsträgerteilchen (z.B. Elektron), aus besetzten Zuständen einer Elektrode heraus einen Potentialwall zu überwinden und in unbesetzte Zustände einer anderen Elektrode zu wechseln. „Tunnelnde“ Elektronen überwinden den Abstand zwischen Spitze und Probe, obwohl die Energie klassisch betrachtet zu gering für die Überwindung der Potentialbarriere ist.

Zur theoretischen Beschreibung des Tunneleffekt ist die Schrödingergleichung [132] heranzuziehen:

$$H\Psi = E\Psi \tag{2.1}$$

Die Schrödingergleichung beschreibt über die Wellenfunktion Ψ den Zustand eines Quantensystems. Ψ stellt die (komplexe) Wahrscheinlichkeitsamplitude an jedem Ort des Raumes dar. H und E sind Operatoren, d.h. Rechenvorschriften, die auf die Funktion Ψ angewandt werden. Bei den Operatoren handelt es sich um den:

¹¹Nobelpreis 1986 für G. Binnig und H. Rohrer.

- Hamiltonoperator H

Mit diesem Operator wird die Art des Teilchens beschrieben sowie die Felder, in denen es sich bewegt (z.B. Elektron in Atom oder Goldatom in Magnetfeld). Er beschreibt damit die dynamischen Systemeigenschaften und lässt sich in seiner Allgemeinen Form schreiben als

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V \quad (2.2)$$

mit \hbar als Plancksches Wirkungsquantum, m als Masse und ∇ als Nabla-Operator (Ableitung nach allen Raumkoordinaten). Aus dem ersten Teil des Operators ergibt sich die kinetische Energie, während V die potentielle Energie in Form aller einwirkenden Felder und Kräfte darstellt.

- Energieoperator E

Der Energieoperator bezieht sich auf die Gesamtenergie des Systems und ergibt sich aus der Formel:

$$E = i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \quad (2.3)$$

Im Gegensatz zum Hamiltonoperator besteht keine Ortsabhängigkeit. Dagegen wird hier eine Ableitung nach der Zeit vorgenommen.

Eindimensionaler Potentialwall

Zur qualitativen Beschreibung des Wesens des Tunnelprozesses – in diesem Zusammenhang in bezug auf ein tunnelndes Elektron zwischen einer Probe und einer STM-Spitze – kann als einfachstes Modell eine eindimensionale, rechteckige Potentialbarriere mit endlicher Höhe herangezogen werden (vgl. Abb. 2.3). Für diesen Potentialverlauf lässt sich in einer zeitunabhängigen Betrachtung die eindimensionale Schrödingergleichung schreiben als:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(x) + V\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (2.4)$$

Innerhalb der rechteckigen Potentialbarriere besitzt die Lösung dieser eindimensionalen zeitunabhängigen Schrödingergleichung die Form

$$\Psi_{(s)} = \Psi_{(0)}e^{-ks} \quad (2.5)$$

mit

$$k = \frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar} \quad (2.6)$$

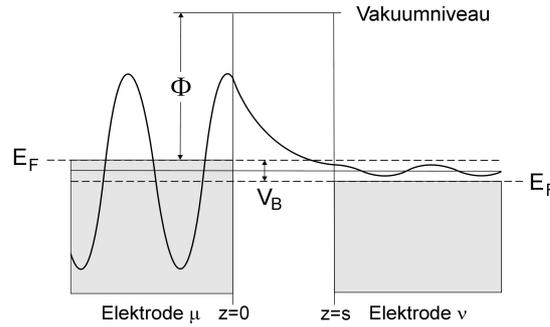


Abbildung 2.3: Tunneleffekt am Beispiel einer eindimensionalen Potentialbarriere. Mit Φ als Austrittsarbeit, E_F als Fermienergie (bei Vernachlässigung thermischer Anregung: Obergrenze der besetzten Zustände im Metall), V_B als angelegter Spannung zwischen Probe und Spitze und s als Proben-Spitze-Abstand. Veränderte Darstellung nach [135].

Dabei bezeichnet m_e die Elektronenmasse, Φ die effektive lokale Austrittsarbeit (Mindestenergie, die notwendig ist, um ein Elektron aus dem Metall zu entfernen und in das Vakuumniveau zu bringen; sie entspricht der Höhe der Potentialbarriere), s die Breite der Tunnelbarriere (in der Rastertunnelmikroskopie im Bereich von üblicherweise 0,3 - 1 nm) und \hbar das Plancksche Wirkungsquantum.

Da das Betragsquadrat der Wellenfunktion Ψ als Wahrscheinlichkeitsdichte für den Aufenthalt des Teilchens (Aufenthaltswahrscheinlichkeit) interpretiert werden kann [133], lässt sich aus dem Verhältnis der Amplitudenquadrate die Transmissionswahrscheinlichkeit P mit

$$P = \frac{|\Psi(s)|^2}{|\Psi(0)|^2} = e^{-2ks} \quad (2.7)$$

berechnen. Die Transmissionswahrscheinlichkeit entspricht dem Tunnelstrom [134], so dass letztlich aus

$$I \sim e^{-2ks} \quad (2.8)$$

eine exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Probe-Spitze-Abstand s deutlich wird. Diese exponentielle Abstandsabhängigkeit ist eine wichtige Voraussetzung für die Funktion des STMs, da hierdurch das vorderste Atom der STM-Spitze einen sehr dominanten Anteil an der Vermittlung des Tunnelstromes hat, während die etwas im Kristallgitter weiter von der Probe weg befindlichen Nachbaratome nur noch einen äusserst geringen Signalbeitrag liefern.

Am Tunnelprozess zwischen zwei Metallen sind – ausser bei hohen Temperaturen – allein Zustände innerhalb von V_B beteiligt (vgl. das Beispiel in Abb. 2.3, das sich auf einen Zustand in der Mitte von V_B bezieht). Bei Energien oberhalb von E_F der Elektrode E_μ sind nur unbesetzte Zustände auf beiden Seiten vorhanden und damit keine Elektronen, die tunneln könnten, während für Energien unterhalb von E_F der

Elektrode E_ν keine unbesetzten Zustände vorhanden sind, in die hinein ein Elektron tunneln könnte [134].

Insgesamt erlaubt das Modell der zeitunabhängigen Betrachtung der Prozesse an einer eindimensionalen rechteckigen Potentialbarriere qualitative Aussagen über den Tunnelprozess. Das Modell ist jedoch für eine quantitative Theorie der Rastertunnelmikroskopie nicht ausreichend.

Theorien zur quantitativen Beschreibung des Tunnelstroms

Wenn die angelegte Spannung sowie die Temperatur niedrig und der Abstand zwischen den Elektroden nicht zu klein ist, lässt sich der Tunnelstrom nach der zeitabhängigen Störungstheorie 1. Ordnung vereinfacht beschreiben als

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 V_B \sum_{\mu,\nu} |M_{\mu\nu}| \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F) \quad (2.9)$$

mit V_B als angelegter Spannung, $M_{\mu\nu}$ als Tunnel-Matrixelement zwischen den Zuständen ψ_μ (linke Elektrode) und ψ_ν (rechte Elektrode) sowie E_μ als Energie von ψ_μ relativ zum Fermi-Niveau der linken Elektrode E_{FL} und E_ν als Energie von ψ_ν relativ zum Fermi-Niveau der rechten Elektrode E_{FR} [142]. Das Tunnelmatrixelement $M_{\mu\nu}$ enthält die Übergangswahrscheinlichkeiten für Übergänge (Transfer) zwischen den Zuständen μ und ν .

Die Schwierigkeit liegt nun darin, das Tunnelmatrixelement zu bestimmen. *Bardeen* konnte 1961 zeigen, dass unter bestimmten Annahmen $M_{\mu\nu}$ als Oberflächenintegral über eine nahezu beliebig liegende Separationsfläche S zwischen zwei Metallelektroden abgeleitet und folgendermassen ausgedrückt werden kann [136]:

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\mathbf{S} \cdot (\psi_\mu^* \nabla \psi_\nu - \psi_\nu \nabla \psi_\mu^*) \quad (2.10)$$

Die sogenannte *Bardeen Transfer Hamiltonian (BTH) Theorie* wurde aus der Betrachtung zweier Metalle entwickelt, die durch eine dünne Oxidschicht separiert sind [136]. Nach der Entwicklung der Rastertunnelmikroskopie von *Binnig* et al. [127] wurde die Erarbeitung spezifischer Tunneltheorien notwendig, die sich auf das System „Spitze/Probe“ beziehen und dadurch eine näherungsweise Berechnung von STM-Bildern bzw. -Spektren erlauben. Aufbauend auf Arbeiten von *Bardeen* wurden daher u.a. von *Stoll* [137], *Tersoff* und *Hamann* [138, 139] und *Chen* [141] weitergehende theoretische Beschreibungen entwickelt, die sich auf die Situation in der Rastertunnelmikroskopie beziehen. So entwickelten *Tersoff* und *Hamann* auf Grundlage des Bardeenschen Ansatzes das sogenannte „s-wave-tip model“ [138, 139]. Ausgangspunkt ist das Problem, dass zur Berechnung des Matrixelementes (vgl. 2.10)

die Wellenfunktion von Spitze und Probenoberfläche notwendig ist, jedoch die dafür notwendige Kenntnis der jeweils vorliegenden atomaren Struktur der verwendeten STM-Spitze in der Regel nicht vorhanden ist [134]. Daher muss die Spitze durch vereinfachende Annahmen modelliert werden. Im „*s-wave-tip model*“ wird vereinfacht von einer sphärischen Spitze ausgegangen, d.h. die beliebig geformte STM-Spitze wird dort, wo sie der Probenoberfläche am nächsten kommt, als lokal sphärischer Potentialwall angenommen. Nur das zur Probe am nächsten befindliche Spitzenatom ist nach diesem Modell am Tunnelprozess beteiligt – was durch die oben erwähnte exponentielle Abstandsabhängigkeit des Tunnelstromes annähernd plausibel ist – und es wird angenommen, dass die Wellenfunktion des betreffenden Atoms die eines s-Orbitals ist. Unter diesen Annahmen erhält man nun für den Tunnelstrom bei kleinen Spannungen den Ausdruck

$$I \propto \sum_{\nu} |\psi_{\nu}(\mathbf{r}_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F) \equiv \rho(\mathbf{r}_0, E_F) \quad (2.11)$$

mit $\rho(\mathbf{r}_0, E_F)$ als lokale elektronische Zustandsdichte (engl. „*Local Density Of States*“, LDOS) an der Fermikante E_F am Ort \mathbf{r}_0 . Dabei bezeichnet \mathbf{r}_0 das Krümmungszentrum der sphärischen Spitze mit dem Krümmungsradius R .

Aus dem Tersoff-Hamann-Modell ergibt sich nach (2.11) die Aussage, dass der gemessene Tunnelstrom proportional zur Ferminiveau-LDOS der Probenoberfläche am Ort der Spitze (genauer: am Ort \mathbf{r}_0) ist [138, 139]. Während dieses Modell besonders die Auflösung von Überstrukturen rekonstruierter metallischer Oberflächen gut beschreibt, versagt es andererseits im Fall des Graphits völlig [140]. Ursache ist v.a. die Vernachlässigung der elektronischen Zustände der abbildenden STM-Spitze. Da die Spitze als ausgedehnter sphärischer Potentialwall modelliert wird, lässt sich zudem die mittels STM beobachtbare atomare Auflösung von metallischen Oberflächen generell nicht erklären.

Erweiterte Theorien von *Tersoff* und *Lang* [140] in bezug auf Graphit sowie allgemeinere Erweiterungen, insbesondere von *Chen* [141], adressieren das Problem, dass STM-Bilder sehr stark auch von der Charakteristik der abbildenden Spitze abhängen. So bezieht die Theorie von *Chen* lokalisierte p_z - und d_{z^2} - *dangling-bond*¹²-Oberflächenzustände der Spitze ein. Über diese Oberflächenzustände folgt nach dieser Theorie das Zentrum des Spitzenatoms einer Isolinie, die durch die Ableitung der Oberflächen-Wellenfunktion der Probe bestimmt ist. Diese Isolinie weist eine viel höhere atomare Korrugation (Welligkeit) auf als die Ferminiveau-LDOS, wodurch sich die atomare Auflösung durch das STM mit dieser erweiterten Theorie gut erklären lässt [141]. Voraussetzung für eine atomare Auflösung ist demnach das Vorliegen lokalisierter metallischer p_z - oder d_{z^2} -Zustände der Spitze, so dass als Spitzenmate-

¹²Bezeichnung für ungepaarte Bindungselektronen der Oberflächenatome. Ungepaarte Bindungselektronen entstehen durch das Fehlen benachbarter Gitteratome über der Oberfläche, wodurch „aufgebrochene“ kovalente Bindungen der Oberflächenatome entstehen.

rial d -Band-Metalle wie z.B. Wolfram, Platin, Iridium oder aber Halbleiter wie z.B. Silizium, die p_z -artige metallische *dangling bonds* ausbilden, notwendig sind.

Zur Erklärung, wie es mittels STM schliesslich zur Abbildung von nichtleitenden molekularen Adsorbaten kommt, werden verschiedene Theorien vorgeschlagen [143]: Einige Vorschläge basieren darauf, dass molekulare Zustände direkt am Tunnelprozess teilnehmen und damit als Vermittler beim Tunnelvorgang auftreten. Nach anderen Ansätzen wird der Bildkontrast in STM-Aufnahmen von nichtleitenden Molekülen u.a. auf die lokale Veränderung der Austrittsarbeit des Substrats durch die Anwesenheit von Adsorbatmolekülen erklärt. Cyr et al. [143] schlagen ein Modell vor, nach dem molekulare Adsorbate die Fermienergie-LDOS des Substrats verändern, wobei als Einflussgrößen die Polarisierbarkeit sowie die elektronische Struktur und die Orientierung des Adsorbats in bezug auf die Substratoberfläche einbezogen werden.

Fazit

Aus den oben genannten Theorien ergeben sich folgende Grundaussagen für den im STM gemessenen Tunnelstrom:

- Es besteht nach (2.8) bzw. (2.11) eine exponentielle Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms, d.h. mit Verringerung des Spitze-Probe-Abstandes steigt der Tunnelstrom exponentiell an.
- STM-Aufnahmen metallischer Überstrukturen im Modus konstanten Stromes (engl. „*Constant Current Mode*“, siehe Abschn. 2.4.3) lassen sich nach (2.11) als Aufzeichnung der Kontur der lokalen elektronischen Zustandsdichte an der Fermikante (Fermienergie-LDOS) der Probenoberfläche beschreiben.
- Zum Verständnis der atomaren Auflösung im STM sind die elektronischen Zustände realistischer STM-Spitzen in die Betrachtung mit einzubeziehen.
- Die STM-Abbildung nichtleitender Adsorbate wird mit lokalen Veränderungen der Substratzustände durch Adsorbatmoleküle erklärt. Alternativ werden Adsorbate als direkte Vermittler des Tunnelvorgangs beschrieben.

2.4.3 Bilderzeugung

Grundlagen

Zur Bilderzeugung wird eine Oberfläche mit dem STM zeilenweise abgetastet (vgl. Abb.2.4). Dieses Abtasten bezeichnet man als „rastern“ (engl. *scanning*). Für das

Rastern wird über einen Scanner die horizontale Position (x,y-Richtung) der Spitze über der Probe sowie der Abstand (z-Richtung) zwischen Spitze und Probe im Sub-Nanometerbereich reguliert. Eine so präzise Rasterbewegung kann mit piezoelektrischen Keramiken erreicht werden, die auf ein angelegtes elektrisches Feld mit einer mechanischen Deformation reagieren.

Verfahren

Zur Bilderzeugung sind zwei verschiedene Verfahren üblich:

- **Constant Current Mode**

Über einen Rückkopplungskreis kann der Abstand zwischen Spitze und Probe konstant gehalten werden, indem eine abstandsselektive Kenngrösse als Eingangssignal der Regelung dient. Hierbei ist die Regelgrösse der Tunnelstrom und die Stellgrösse der Regelung die Spannung, welche die Länge des Piezoröhrchens bestimmt. Zur Bilderzeugung wird die von der Regelung ausgegebene Piezo-Spannung als Signal genutzt.

Beispiel: Bei einer topographischen Erhebung muss der Piezo die Spitze etwas zurückziehen, um den Anstieg des Tunnelstroms durch den topographisch verringerten Spitze-Probe-Abstand auszugleichen. Die Piezo-Spannung, die für den erforderlichen Betrag des Zurückziehens notwendig ist, ist das Signal für die Bilderzeugung (Regelsignal).

Durch die Nachregelung des Spitze-Probe-Abstandes können auch Proben mit relativ starken Topographieschwankungen untersucht werden.

- **Constant Height Mode**

Der Abstand zwischen Spitze und Probe wird beim Scanvorgang nicht nachgeregelt. Als Konsequenz variiert der Tunnelstrom in Abhängigkeit der Topographie (und der lokalen elektronischen Zustandsdichte) der Probe. Der Betrag des Tunnelstroms wird als Graustufe für die Bilderzeugung umgesetzt.

Bei einer topographischen Erhebung beispielsweise erhöht sich der Tunnelstrom zwischen Spitze und Probe, da sich der Abstand verringert. Der Piezo zieht die Spitze nicht zurück, so dass der dadurch erhöhte Tunnelstrom als Signal für die Bilderzeugung herangezogen wird (Stromsignal). Dieser Abbildungsmodus ermöglicht ein sehr schnelles Abrastern der Probe, da keine Nachregelung des Spitze-Probe-Abstandes erforderlich ist.

Diese fehlende vertikale Regelung erzwingt jedoch auch eine Beschränkung des Einsatzes auf relativ glatte Probenoberflächen, da grosse Höhenunterschiede zu einem destruktiven Kontakt von Spitze und Probe führen können.

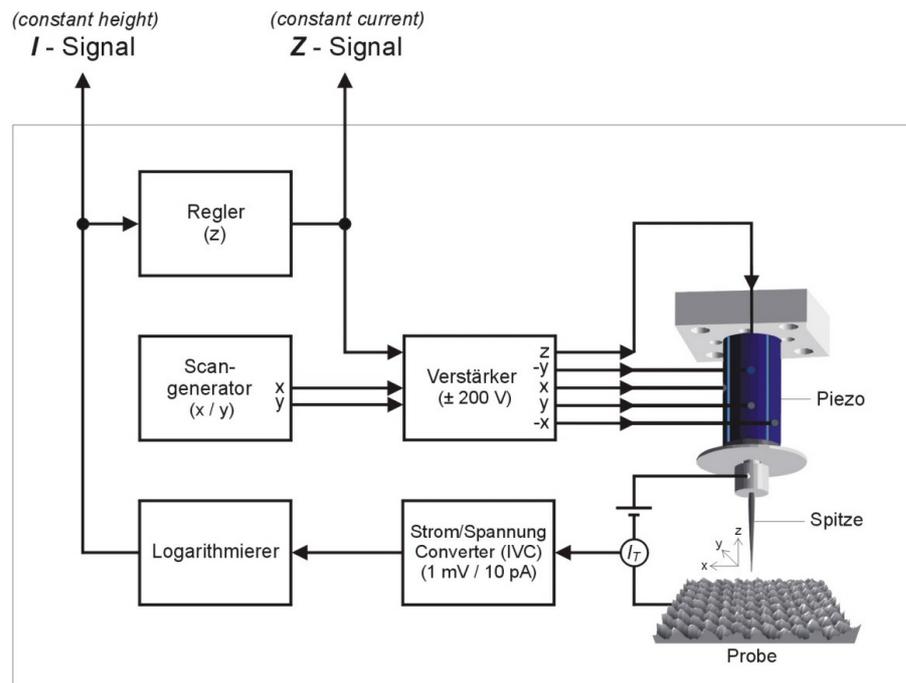


Abbildung 2.4: Funktionsprinzip eines STM.

Störeinflüsse

Die Bilderzeugung kann verschiedenen Störeinflüssen unterliegen. Zu diesen Einflüssen zählt v.a. die Verzerrung sowie das Auftreten von Diskontinuitäten und Rauschen.

- **Bildverzerrung**

Eine Verzerrung des Bildes kann prinzipiell aus zwei Komponenten zusammengesetzt sein - der Drift und der Skalierung.

- **Drift**

Damit wird eine relative Verschiebung des Scanbereichs über der Probe während einer Bildaufnahme bezeichnet. Diese Verschiebung führt zu einer Verfälschung der Winkelbeziehungen und Abstände in einer Abbildung. Entgegen des in der Literatur vielfach synonym verwendeten Begriffs „thermische Drift“ haben Temperaturänderungen nach [144] einen – wenn überhaupt – geringen Einfluss auf die Drift. Dieser sehr geringe Einfluss gilt auch für die Scangeschwindigkeit. Als dominanter Faktor wirkt dagegen eine unvollständige Stabilisierung der Steuerelektronik. Dabei ist die Drift umso grösser, je kürzer die Zeit zwischen Einschalten der Elektronik und der jeweiligen Abbildung ist.

– **Skalierung**

Mit „Skalierung“ wird eine isotrope Änderung der Bilddimensionen (jedoch ohne Verfälschung der Winkelbeziehungen) in Laufe einer Bildserie bezeichnet. Nach [144] nimmt die Skalierung sowohl mit der Zeit nach Einschalten der Elektronik als auch mit der Scangeschwindigkeit leicht zu, während Temperaturschwankungen keinen nachweisbaren Einfluss haben.

• **Diskontinuitäten**

Nichtlinearitäten im Auslenkungsverhalten von Piezo-Keramiken in Form von Hysterese [146, 147] können zu einem Versatz von Scanlinien (Bildzeilen) und somit zu Diskontinuitäten im Bildaufbau führen [145].

• **Rauschen**

Störeinflüsse in Form zufälliger Helligkeitsschwankungen können durch thermisches Rauschen sowohl der Steuerelektronik als auch der STM-Spitze und der Probe hervorgerufen werden [145].

2.5 Bildverarbeitung

Mit Methoden der digitalen Bildverarbeitung lassen sich Störeinflüsse aus den aufgenommen Bildern mit Hilfe bekannter Referenzmuster (z.B. Graphit-Struktur) herausrechnen (vgl. Kap. 3.5). Zu diesen Methoden zählen insbesondere die Autokorrelation und die Fouriertransformation.

2.5.1 Autokorrelation

Eine Variable (z.B. der Grauwert der Pixel eines Bildes) ist räumlich autokorreliert, wenn deren Verteilung ein systematisches räumliches Muster aufweist. Mit einer Autokorrelation [148, 149] wird daher ein Bild auf identische Strukturen hin untersucht – ein Verfahren, das in der digitalen Bildverarbeitung v.a. zur Mustererkennung dient. Das Ergebnis einer räumlichen Autokorrelation ist ein errechnetes Bild, das allein die im Rohbild enthaltene Periodizität wiedergibt. Die Periodizität wird dabei in Form einer zweidimensionalen Verteilung von Helligkeits-Peaks – den Wahrscheinlichkeitsmaxima – im Realraum dargestellt (vgl. Abb. 2.5).

Bei der Autokorrelation wird ein Bild unter allen möglichen Verschiebungen mit sich selbst verglichen. Mathematisch basiert das Verfahren auf der Autokorrelationsfunktion, die beschreibt, wie die Grauwerte g der einzelnen Pixel eines Bildes statistisch

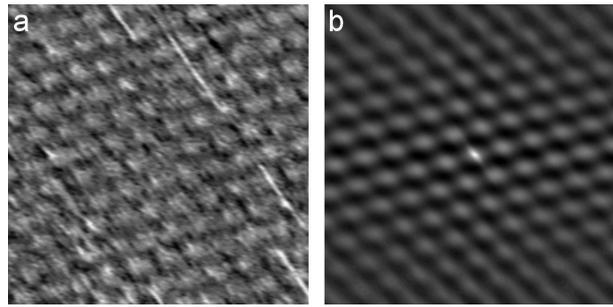


Abbildung 2.5: Autokorrelation von Graphit. a) Rohbild, b) Autokorrelationsbild.

untereinander in Beziehung stehen (korrelieren) [149]:

$$R_{gg}(m, n; m', n') = \sum_{i=0}^{255} \sum_{j=0}^{255} g_i g_j p(i, j; m, n; m', n') \quad (2.12)$$

Dabei gibt die Wahrscheinlichkeitsfunktion p an, wie hoch die Wahrscheinlichkeit dafür ist, dass der Grauwert g_i am Punkt (m, n) vorliegt und zugleich der Grauwert g_j an einem anderen Punkt (m', n') vorliegt. Schwanken die Pixel-Grauwerte völlig unabhängig voneinander, ist die Autokorrelationsfunktion überall null¹³.

Anhand eines Autokorrelationsbildes ist eine wesentlich genauere Vermessung beliebiger Abstände und Winkel innerhalb periodischer Strukturen im Vergleich zum Ausgangsbild möglich, da sich die errechneten Peaks als Messpunkte eindeutig lokalisieren lassen.

2.5.2 2D-Fouriertransformation

Durch eine zweidimensionale (2D) Fouriertransformation (FT) [148, 149] werden regelmässige Muster eines 2D Bildsignals in einzelne Wellenlängen und Richtungen zerlegt. Dabei wird aus einer abgebildeten, d.h. im Realraum (Ortsraum) wiedergegebenen periodischen Struktur ein Fourierbild errechnet, das die Gitterparameter der Struktur in Form einer spezifischen Verteilung scharf umrissene Peaks im sog. Fourierraum (Ortsfrequenzraum) wiedergibt. Die Lagen der Peaks werden durch die periodischen Abstände und Richtungen des Musters bestimmt, so dass sich Gitterkonstanten (Wellenlängen) und Winkel (Richtungsdifferenzen) sehr präzise aus den Koordinaten der Peaks ermitteln lassen. So wird z.B. das hexagonale Gitter der Graphit-Oberfläche transformiert zu sechs Peaks im Fourierraum, die um den Ursprung kreisförmig angeordnet sind (vgl. Abb. 2.6). Aus dem Durchmesser der

¹³Mit Ausnahme der Werte bei denselben Punkten ($R_{gg}(x_1, x_1)$), d.h. einer „Verschiebung“=0.

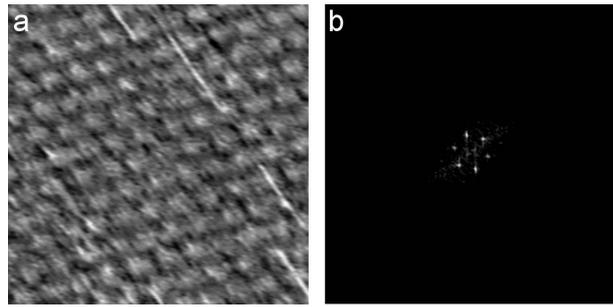


Abbildung 2.6: 2D FFT von Graphit. (a) Rohbild, (b) FFT (Vergrößerung: 2x).

Kreisanordnung lässt sich die Gitterkonstante des abgebildeten Graphitmusters ermitteln, während der von benachbarten Peaks mit dem Ursprung eingeschlossene Winkel den Winkel-Gitterparameter von Graphit wiedergibt [145].

Da ein digitales Bild aus diskontinuierlichen Bildeinheiten (Pixel) ein diskretes Signal darstellt, wird zur digitalen Bildverarbeitung statt der klassischen, kontinuierlichen FT (Fourier-Integral) die sog. *diskrete* FT (DFT) angewandt. Dabei setzt sich die Berechnung der 2D-DFT aus aufeinanderfolgenden 1D-DFTen der einzelnen Zeilen (Zeilentransformationen) und Reihen (Reihentransformationen) zusammen:

$$F(u, v) = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{x=0}^{N_x-1} \sum_{y=0}^{N_y-1} z(x, y) e^{-i2\pi(ux/N_x + vy/N_y)} \quad (2.13)$$

mit N_x bzw. N_y als Pixel-Anzahl in der x - Richtung (Zeilen) bzw. y -Richtung (Spalten) sowie u und v als diskrete, ganzzahlige Fourier-Indizes ($u = 0, 1, 2, \dots, N_x-1$; $v = 0, 1, 2, \dots, N_y-1$).

Eine Version der DFT stellt die *schnelle FT* (engl. *Fast Fourier Transform*, FFT) dar. Mit den Algorithmen der FFT [150] lässt sich der sehr hohe Rechenaufwand einer DFT (proportional zu N^2) deutlich reduzieren. So ist die Anzahl der benötigten Rechenoperationen einer 1D-FFT mit $N = 512$ Pixel um einen Faktor von rund 50 geringer als bei einer entsprechenden DFT [149]. Ein FFT-Algorithmus teilt eine Transformation in eine Folge mehrerer kleinerer Transformationen auf: ausgehend von einer Zweiteilung wird die Aufteilung iterativ fortgesetzt, bis ein Vektor mit der Länge $N = 1$ übrig bleibt, dessen DFT trivial ist. Die höchste Effizienz einer FFT wird erreicht, wenn die Pixel-Anzahl N geradzahlig ist.

2.6 Computerchemie

Zur Unterstützung der Strukturbestimmung sowie zur Ermittlung von Parametern, die experimentell mit dem STM nicht zugänglich sind (z.B. Bindungsenergien) lassen sich rechnergestützte Simulationsverfahren heranziehen, die im folgenden Abschnitt kurz erläutert werden sollen.

2.6.1 Definitionen

Der Begriff „Computerchemie“ (engl.: computational chemistry) bezieht sich auf die computergestützte Behandlung von Fragestellungen und Problemen aus dem Gebiet der Chemie, wofür verschiedene rechenintensive Näherungsverfahren der theoretischen Chemie verwendet werden [151]. Solche Näherungsverfahren basieren entweder auf rein klassischen Ansätzen (*Kraftfeldmethoden*), die sich auf mechanische Modelle (*Molekularmechanik*) beziehen (vgl. Abschnitt 2.6.3), oder sie stützen sich auf quantenmechanische Ansätze, in denen versucht wird, die Schrödinger-Gleichung näherungsweise zu lösen. Traditionelle quantenmechanische Ansätze basieren auf der Wellenfunktion als zentrale Grösse und schliessen sowohl Verfahren ein, in denen das Ergebnis allein aus physikalischen Grundprinzipien ohne Einbeziehung experimenteller Daten abgeleitet wird (*ab initio* Verfahren) als auch solche, in denen zusätzlich auf experimentelle Daten zurückgegriffen wird (*semi-empirische* Verfahren). Im Gegensatz zu Wellenfunktions- basierten Methoden gründet sich die *Dichtefunktionaltheorie* (vgl. Kap. 2.6.4) auf die Elektronendichte als zentrale Grösse [151]

2.6.2 Überblick

Das Ziel computerchemischer Berechnungen ist die näherungsweise Bestimmung von molekularen Eigenschaften, Strukturen oder Prozesse, die experimentell nicht oder nur schwer zugänglich sind [151] bzw. die aus den experimentellen Daten nicht eindeutig abgeleitet werden können (vgl. z.B. [44]). Zur Erreichung dieses Zieles wird auf Grundlage klassischer oder quantenmechanischer Modelle die Energie einer relativen Atom- bzw. Molekülanordnung berechnet und durch Variation der Anordnungen (Geometrien) nach dem energetisch günstigsten Zustand (Energiminimum) gesucht [151]. Um zu ermitteln, welche der Geometrien den geringsten Energiewert besitzt und somit einer Gleichgewichtsstruktur entspricht, wird die Energie als Funktion der Geometrie (Energiefunktion) in einem hyperdimensionalen Raum aufgetragen, dessen Dimensionen der Zahl der Geometrieparameter entspricht. Diese Energiefunktion in Form einer Hyperfläche (Potentialenergie-Hyperfläche) liefert somit den Wert der Energie für jede betrachtete Geometrie. Die erste Ableitung der Energie nach den Geometrieparametern ergibt den Gradienten, der die Information darüber

liefert, wie sich die Energie in Abhängigkeit von der Geometrie verändert. Mit dieser Information ist es nun möglich, von einer als Startwert festgelegten Geometrie (vgl. Kap. 3.6) ausgehend, zielstrebig ein Energieminimum und damit eine stabile bzw. metastabile Geometrie zu finden. Das energetische Minimum ist dann gefunden, wenn mit jeder weiteren Veränderung der Geometrie der Energiebetrag wieder steigt.

Im folgenden soll ein Überblick über zwei computerchemische Näherungsverfahren gegeben werden, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden und zudem sowohl klassische wie quantenmechanische Methoden repräsentieren.

2.6.3 Kraftfeldrechnung

Die Molekularmechanik stellt ein auf klassischen Modellen beruhendes Näherungsverfahren dar, in dem Atome durch Kugeln und chemische Bindungen durch Federmodelle beschrieben werden. Eingesetzt werden molekularmechanische Berechnungen vor allem für Geometrieoptimierungen und dynamische Simulationen. Bei Geometrieoptimierungen zielen die Berechnungen auf die Ermittlung des energetisch günstigsten Zustandes des betrachteten Systems ab.

Kraftfeldrechnungen basieren auf einer klassischen Energiefunktion: eine algebraische Formulierung verschiedener Kräfte als Funktion der Kernkoordinaten. Das molekularmechanische Verfahren wird daher auch als „Kraftfeldverfahren“ oder „Kraftfeldrechnung“ bezeichnet. Die im Kraftfeldverfahren berechnete Energiefunktion E stellt die Potentialenergie eines chemischen Systems in Abhängigkeit von der molekularen Geometrie dar (engl. *Potential Energy Surface*). Sie wird aus der Summe der Energien mehrerer Einzelbeiträge in Form von Paar-Wechselwirkungstermen gebildet. Die Beiträge lassen sich zu Valenzwechselwirkungen (ausgedrückt durch die intramolekulare Potentialenergie E_{val}) und nichtkovalente Wechselwirkungen (E_{nb}) gruppieren:

$$E = E_{val} + E_{nb}. \quad (2.14)$$

Im Folgenden werden die Terme dieser Beiträge in bezug auf ihre Berechnung im Dreiding-Kraftfeld, das im Rahmen dieser Arbeit herangezogen wurde, vorgestellt.

Valenzwechselwirkungsterme

Die intramolekulare Potentialenergie setzt sich aus den folgenden Valenzwechselwirkungsbeiträgen zusammen [45]:

$$E_{val} = E_B + E_A + E_T + E_I. \quad (2.15)$$

Bei diesen Beiträgen handelt es sich um Bindungsstreckungen E_B , Winkelverzerrungen E_A , Torsionsanteile E_T und Inversionen E_I . Zur Berechnung lassen sich folgende Formeln heranziehen [45, 152]:

Die Streckschwingung E_B wird in harmonischer Näherung behandelt. Der Term gibt an, wie sich die Energie bei einer durch Molekülschwingungen hervorgerufenen Änderung der Bindungslänge verändert:

$$E_B = \frac{k}{2}(R - R_0)^2. \quad (2.16)$$

Dabei ist k eine Kraftkonstante, R_0 die Gleichgewichtsdistanz (Referenzwert) zwischen zwei gebundenen Atomen und R der Auslenkungsbetrag der gepaarten Atome in bezug auf den Referenzwert.

Winkelverzerrungen E_A (Deformationsschwingungen) werden ebenfalls in harmonischer Näherung berechnet. Anstelle der Längenänderung wird jedoch die Änderung der Valenzbindungswinkel betrachtet:

$$E_A = \frac{C}{2}(\cos\theta - \cos\theta_0)^2 \quad (2.17)$$

mit C als Parameter, der sich auf die Kraftkonstante K bezieht [45], θ_0 als Gleichgewichtsvalenzwinkel (Referenzwert) zwischen drei gebundenen Atomen und θ als Auslenkungswinkel in bezug auf den Referenzwert.

Die Torsionsenergie gibt an, wie sich die Energie bei einer Bindungsrotation verändert:

$$E_T = \frac{V}{2}[1 - \cos(n(\varphi - \varphi_0))] \quad (2.18)$$

mit V als Rotationsbarriere, φ als Öffnungswinkel zwischen den zwei Ebenen, die von vier gebundenen Atomen aufgespannt werden (Ebene A, die von den Atomen 1,2,3 aufgespannt wird, und Ebene B, die von den Atomen 2,3,4 aufgespannt wird), φ_0 als Gleichgewichtsöffnungswinkel und n als Periodizität.

Der Inversionsterm E_I schliesslich beschreibt für ein Atom, das kovalent an drei andere Atome gebunden ist, wie energetisch aufwendig es ist, alle drei Bindungen in dieselbe Ebene zu zwingen bzw. umgekehrt, wie energetisch günstig es ist, dass alle drei Bindungen in derselben Ebene bleiben:

$$E_I = \frac{C_I}{2}(\cos\Psi - \cos\Psi_I^0)^2 \quad (2.19)$$

mit C als Parameter, der sich aus der Kraftkonstante K und Ψ_I^0 über die Beziehung $C_I = K_I / (\sin \Psi_I^0)^2$ ergibt [45] und Ψ als Winkel zwischen der Bindung von Atom 1 und 4 und der Ebene, die von den Atomen 2,1,3 aufgespannt wird. Dabei ist bei planaren Molekülen $\Psi_0 = 0^\circ$.

Zur Berechnung von E_{val} grösserer Moleküle wird auf Basis der oben genannten Terme eine Summation über alle Bindungen, Winkel, Torsionen und ggf. Inversionen im Molekül vorgenommen. Zwischen einzelnen Molekülen herrschende Wechselwirkungen werden dagegen durch sogenannte nicht-kovalente Bindungsterme beschrieben, auf die im folgenden eingegangen wird.

Nicht-kovalente Bindungsterme

Nicht-kovalente Bindungsterme (sog. „Nicht-Bindungsterme“ E_{nb}) werden auf Basis von Zweiteilchenpotentialen beschrieben. Zu den Zweiteilchenpotentialen zählen das Lennard-Jones 12-6-Potential für Van-der-Waals-Wechselwirkungen (E_{vdW}), das Coulomb-Potential für Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (E_{DD}) und das Lennard-Jones-12-10-Potential zur Berechnung von Wasserstoffbrückenbindungen (E_{HB}) (vgl. Kap. 2.2.3) [45]:

$$E_{nb} = E_{vdW} + E_{DD} + E_{HB}. \quad (2.20)$$

Das Lennard-Jones-Potential beschreibt die Wechselwirkungskräfte zwischen ungeladenen Teilchen (Dispersionswechselwirkungen und repulsive Wechselwirkung (Pauli-Repulsion), vgl. Abb.2.7). Dessen Kraftkonstante σ ist charakteristisch für die jeweils beteiligte Molekülsorte und für viele Moleküle tabelliert [40] bzw. im *Dreiding* Kraftfeld (vgl. Abschn. 3.6) enthalten. Im Lennard-Jones-12-6-Potential beispielsweise verhält sich die Abstoßungskraft proportional zu r^{-12} und die anziehende Wechselwirkungskraft proportional zu r^{-6} , wobei r den Abstand zwischen den zwei wechselwirkenden Teilchen bezeichnet. Es lässt sich in der folgenden Form schreiben:

$$\phi = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (2.21)$$

Dabei bezeichnet ϕ das Potential und ϵ die Tiefe der Potentialmulde (vgl. Abb. 2.7).

Das Coulomb-Potential beschreibt die Wechselwirkung zwischen Punktladungen. Es lässt sich über folgenden Ausdruck berechnen [42]:

$$E_{DD} = \frac{q_i q_j}{\epsilon \cdot r_{ij}} \quad (2.22)$$

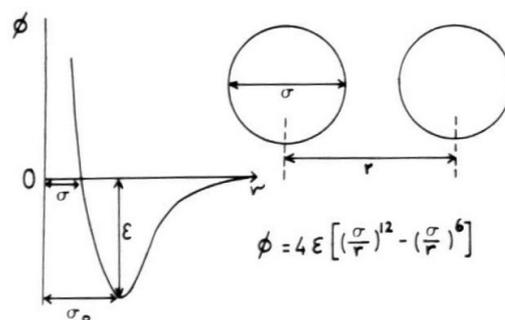


Abbildung 2.7: Lennard-Jones- Potentialkurve. Aus [40].

mit q_i und q_j als Ladungen der Atome i und j , ϵ als Dielektrizitätskonstante und r_{ij} als Abstand zwischen den Atomen.

Werden molekulare Adsorbate untersucht, lässt sich der Beitrag nicht-kovalenter Wechselwirkungen (E_{nb}) (2.20) in eine laterale Wechselwirkungsenergie zwischen Molekülen innerhalb der Monolage (E_{mm}) und einer Wechselwirkungsenergie zwischen den adsorbierten Molekülen und den Substratatomen (E_{ms}) unterscheiden. Insgesamt ergeben sich somit zur Berechnung der Energiefunktion des nicht-kovalenten Bindungsterms nach [46] die Ausdrücke

$$E_{mm} = \sum_k^N \sum_i^{N_k} \sum_j' \left\{ \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \cdot \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] - \left[\frac{q_i q_j}{\epsilon \cdot r_{ij}} \right] \right\} + \sum_{l,m} \left\{ \epsilon_{lm}^h \left[5 \cdot \left(\frac{\sigma_{lm}^h}{r_{ij}} \right)^{12} - 6 \cdot \left(\frac{\sigma_{lm}^h}{r_{lm}} \right)^{10} \right] \cos^4 \theta \right\}, \quad (2.23)$$

und

$$E_{ms} = \sum_k^N \sum_i^{N_k} \sum_j' \left\{ \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \cdot \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] - \frac{1}{2} \alpha_j \left[\left(\sum_i E_{X_i} \right)^2 + \left(\sum_i E_{Y_j} \right)^2 + \left(\sum_i E_{Z_j} \right)^2 \right] \right\} \quad (2.24)$$

mit N als Gesamtzahl der Moleküle und N_k als Anzahl der Atome im Molekül k . Der Index j läuft im Falle (2.23) über alle Atome, die nicht Teil des Moleküls k sind bzw. im Falle (2.24) über alle Substratome. r_{ij} gibt den Abstand zwischen Atom

i und Atom j an. Mit θ wird der Winkel angegeben zwischen dem Akzeptor, dem Wasserstoffatom und dem Donor. Das Lennard-Jones-Potential in (2.24) wurde auf die Komponente beschränkt, die das Dipol-Moment der Adsorbatmoleküle und die Polarisierbarkeit α_j der Kohlenstoffatome des Substrats betrifft. E_{X_i} , E_{Y_i} und E_{Z_i} sind kartesische Komponenten des elektrischen Feldes an jedem Substratatom, die sich durch die Summe der Partialladungen der Adsorbatmoleküle ergeben.

Verschiedene Kraftfelder und Atomtypen

Nach der Modellierung eines Systems ist die Wahl des Kraftfeldes, nach dem die Berechnungen durchgeführt werden sollen, ein wichtiger Faktor für die Qualität der Ergebnisse. Dies liegt darin begründet, dass die Parametrisierung, d.h. die Zuweisung genäherter numerischer Werte für die Konstanten und Variablen der oben aufgeführten Terme, für eine Gruppe von Verbindungen nicht einfach auf eine andere Gruppe übertragbar ist [41]. Dies gilt auch für verschiedene Zustände (z.B. Aggregatzustand, Koordinationszahl) desselben Systems. Zudem unterscheiden sich verschiedene Kraftfelder in der Formulierung der Energieterme sowie in der Anzahl der Kreuzterme [42]. Kreuzterme korrigieren (verbessern) zusätzlich die Energiefunktion, indem sie die Wechselwirkung zwischen den o.g. Termen beschreiben.

Kraftfelder lassen sich in zwei Klassen einteilen [42]: Klasse 1 fasst diejenigen Kraftfelder zusammen, die für grosse Molekülsysteme wie z.B. DNA oder Proteine ausgelegt sind. Um diese Systeme zu bewältigen, werden die Formulierungen so einfach wie möglich gehalten. Das bedeutet z.B., dass für Streckschwingungen und Winkelverzerrungen harmonische Näherungen angenommen werden und keine Kreuzterme einbezogen werden. Kraftfelder der Klasse 2 sind fokussiert auf kleine bis mittelgrosse Moleküle, die mit möglichst hoher Genauigkeit erfasst werden.

Als Beispiele für Kraftfelder seien genannt: MM3 (kleine Moleküle) [47], DREIDING (mittelgrosse organische Moleküle mit Hauptgruppenelementen) [45], AMBER (Proteine, Nukleinsäuren, Kohlenhydrate) [48], SHAPES (Metallkomplexe) [49] oder UFF (Universal Force Field, hohe Übertragbarkeit auf Kosten geringerer Genauigkeit, anwendbar jedoch für alle chemischen Elemente) [50]. Für eine ausführliche, tabellarische Übersicht über die verschiedenen Kraftfelder siehe [42], S. 40.

Neben der Wahl des Kraftfeldes spielt auch die Zuweisung von Atomtypen eine wichtige Rolle. Diese Zuweisung erfolgt vor dem Hintergrund, dass Atome in verschiedenen chemischen Umgebungen verschiedene Eigenschaften besitzen, die unterschiedliche Kraftkonstanten und Bindungslängen erfordern. In bezug auf Kohlenstoff seien als Beispiele für Atomtypen im Fall von AMBER genannt: CH (sp^3 -hybridisiertes C mit einem gebundenen Wasserstoffatom), CG (sp^2 -hybridisiertes C innerhalb eines 5er Kohlenstoffrings mit benachbarter N-H Gruppe) oder CI (sp^2 -hybridisiertes C innerhalb eines 6-gliedrigen Purins).

2.6.4 Dichtefunktionalrechnung

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) basiert auf der Grundannahme, dass die Gesamtenergie eines Moleküls (inklusive des Elektronenkorrelations-Anteils) im Grundzustand aus der Elektronendichte ableitbar ist [151]. Die Elektronendichte als Beschreibung der räumlichen Verteilung der Elektronen lässt sich mathematisch wesentlich einfacher behandeln als eine komplizierte viel-Elektronen-Wellenfunktion, die in traditionellen quantenmechanischen Verfahren den Zustand eines Quantensystems beschreibt (vgl. Abschn. 2.4.2). Der Vorteil der Vereinfachung resultiert aus der Tatsache, dass die Elektronendichte nur von drei Raumkoordinaten abhängt, unabhängig von der Anzahl der Elektronen, da sie die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, dass sich an einem bestimmten Ort ein Elektron aufhält. Dem gegenüber hängt die Wellenfunktion von den Koordinaten aller Kerne und Elektronen ab [42].

Formal ist die DFT eine Einkörper-Theorie, allerdings sind Vielkörper-Effekte durch Austausch-Korrelations-Funktionale berücksichtigt. Die DFT entstand vor dem Hintergrund, dass reine *ab-initio*-Rechnungen einen extrem hohen Lösungsaufwand darstellen, der nur für wenige sehr einfache Teilchensysteme zu bewältigen ist. *Hartree* führte eine erste Näherung ein, in der er die Gesamtwellenfunktion eines Systems durch ein Produkt von Einteilchen-Wellenfunktionen ersetzte. Danach erfüllt jede der Wellenfunktionen ψ_i eine Einteilchen-Schrödingergleichung mit einem Potential, welches vom gemittelten Feld der anderen Elektronen stammt. Die darauf aufbauende *Hartree-Fock*-Näherung besitzt neben der Einteilchen-Betrachtung einen zusätzlichen nichtlokalen Austauschterm in der Schrödingergleichung. Allerdings lässt sie Elektron-Elektron-Korrelationen unberücksichtigt [51]. Auch lassen sich grössere Systeme wie Festkörper damit noch nicht berechnen.

Vor dem Hintergrund dieser Einschränkungen wurde schliesslich von *Hohenberg und Kohn* die DFT entwickelt [52]. Nach dem eingangs erwähnten *Hohenberg-Kohn*-Theorem, das aus der Betrachtung eines Elektronengases entwickelt wurde, sind alle beobachtbaren Eigenschaften eines Systems und insbesondere dessen Grundzustands-Energiewert aus einer gegebenen Elektronendichte ableitbar. Die Gesamtenergie eines Elektronengases inkl. der Austausch- und Korrelationseffekte wird dabei als ein Funktional (Abbildung einer Funktion auf einen Wert) der Elektronendichte beschrieben. Ziel des sogenannten *Kohn-Sham*-Ansatzes ist es nun, eine möglichst genaue Berechnung der Gesamtenergie zu erreichen. Nach diesem Ansatz lässt sich das Gesamtenergie-Funktional folgendermassen berechnen[53, 54]:

$$E[\{\psi_i\}] = 2 \sum_i \int \psi_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \right] \nabla^2 \psi_i \mathbf{d}^3\mathbf{r} \quad (2.25)$$

$$+ \int V_{ion}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \mathbf{d}^3\mathbf{r} \quad (2.26)$$

$$+ \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \mathbf{d}^3\mathbf{r} \mathbf{d}^3\mathbf{r}' \quad (2.27)$$

$$+ E_{XC}[n(\mathbf{r})] \quad (2.28)$$

$$+ E_{ion}(\{\mathbf{R}_I\}) \quad (2.29)$$

Das Energiefunktional gilt für eine Basis doppelt besetzter elektronischer Zustände ψ_i [54]. Term (2.25) formuliert die kinetische Energie der nicht-wechselwirkenden Elektronen, (2.26) das statische Elektronen-Ionen-Potential (bzw. Kern-Elektron-Anziehung), (2.27) die elektrostatische Elektron-Elektron-Abstoßung und (2.29) die Coulomb-Energie der Wechselwirkung zwischen den Atomkernen bzw. Ionen an den Orten \mathbf{R}_I . Der Ausdruck $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$ (2.28) steht für das Austausch-Korrelations-Funktional (engl. *Exchange-Correlation Functional*) - ein Term, der die für eine möglichst genaue Lösung notwendigen Korrekturen zusammenfasst. $n(\mathbf{r})$ ist schließlich die Elektronendichte (Ladungsdichte), formuliert als

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.30)$$

mit N als Anzahl der Elektronen und ψ_i als Wellenfunktion des elektronischen Zustands i .

Das *Kohn-Sham*-Energiefunktional entspricht physikalisch der Energie des elektronischen Grundzustandes des Systems, da nur dessen Minimum-Wert eine physikalische Bedeutung besitzt. Daher ist es notwendig, denjenigen Satz von Wellenfunktionen ψ_i zu bestimmen, der das Energiefunktional minimiert. Die Lösungen der *Kohn-Sham*-Gleichungen liefern diesen Satz von Wellenfunktionen. Sie lassen sich folgendermassen formulieren:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.31)$$

mit ψ_i als Wellenfunktion des elektronischen Zustands i , ε_i als *Kohn-Sham*-Eigenwert, V_H als *Hartree*-Potential der Elektronen mit

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \mathbf{d}^3\mathbf{r}' \quad (2.32)$$

und V_{XC} als Austausch-Korrelationspotential mit

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.33)$$

Dabei bilden diese Gleichungen ein untereinander wechselwirkendes viel-Elektronen-System auf ein System nicht-wechselwirkender Elektronen ab, die sich in einem von allen anderen Elektronen erzeugten effektiven Potential bewegen [54].

Die DFT hat zahlreiche Anwendungen in der Praxis. So lässt sich mittels DFT die Zustandsdichteverteilung des Orbitals, das bei einer gegebenen Spannung und Polarität Einfluss auf den Bildkontrast im STM hat, berechnen und bildlich darstellen. Eine solche Darstellung entspricht einem simulierten STM-Bild. Eine weitere Anwendung der DFT ist die Berechnung von Halbleiterbandlücken bzw. allgemein von Bandstrukturen. Auch zur Strukturbestimmung und zur Berechnung von Bindungsenergien lässt sich die DFT einsetzen.

Kapitel 3

Materialien und Methoden

3.1 Materialien

3.1.1 Substrat

Als Substrat wurde hochorientierter pyrolytischer Graphit (HOPG) verwendet. Dabei handelt es sich um einen künstlichen Graphit: Durch Pyrolyse eines Kohlenwasserstoffgases an einer erhitzten Substratoberfläche entsteht als Ablagerung pyrolytischer Kohlenstoff, dessen anschließende hochorientierte Graphitisierung durch Hochtemperatur-Tempnern (engl. *annealing*) unter gerichtetem Druck erreicht wird [153]. Der so entstandene HOPG wird z.B. als Röntgen- und Neutronen-Monochromator verwendet [153].

Graphit stellt eine unter Umgebungsbedingungen stabile Kohlenstoff-Modifikation mit Schichtstruktur dar. Die Schichtstruktur ist eine Folge der sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome im Graphit: Alle drei Hybridorbitale orientieren sich in einer Ebene. In dieser Ebene kommt es zu σ -Bindungen zwischen benachbarten Atomen durch Überlappung der Hybridorbitale (vgl. Abb. 2.2, Kap.2.3.1), so dass sich eine planare Schicht kovalent gebundener Kohlenstoffatome ergibt. Senkrecht zur Schichtebene bilden sich van-der-Waals-Wechselwirkungen aus (vgl. Kap. 2.2.3), deren wesentlich geringere Bindungsstärke eine leichte Trennung einzelner Schichten erlaubt (vgl. Kap. 3.2.2).

Die Struktur von Graphit kann in hexagonaler oder rhomboedrischer Symmetrie vorliegen [56]. Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Graphit besitzt eine hexagonale Symmetrie und weist damit eine sog. „ABA“-Schichtstruktur auf, d.h. die Schichten sind untereinander so versetzt, dass erst jede dritte Schicht wieder deckungsgleich zur ersten ist (vgl. Abb. 3.1). Durch diese Versetzung ergeben sich für die Atome einer Schicht (z.B. der Oberfläche) zwei verschiedene Lagetypen in bezug auf die Atompo-

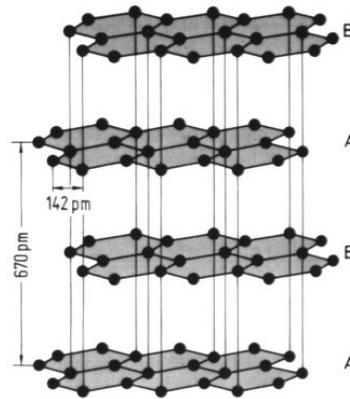


Abbildung 3.1: Kristallstruktur des hexagonalen Graphits. Aus [55].

sitionen der nächsten Schicht: Oberflächenatome in sog. a-Lagen besitzen senkrecht zur Schichtebene einen direkten Nachbarn in der nächstunteren Schicht (verdeutlicht mittels durchgezogener Linien in Abb. 3.1), während Atomen in b-Lagen ein solcher direkter Nachbar fehlt [154, 155]. Die Verbindung gleicher Lagetypen (äquivalente Lagen) in einer Schicht ergibt ein Übergitter mit zwei gleich langen Basisvektoren, die einen Winkel von 60° einschließen und einen Betrag von $2,46 \text{ \AA}$ aufweisen [155].

Innerhalb der Schichten können sich Elektronen frei über delokalisierte π -Bindungen bewegen (vgl. Kap. 2.3.1), was zu einer guten elektrischen Leitfähigkeit von rund $2 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$ entlang der Schichtebene führt [156]. Senkrecht zur Schichtebene ist die Leitfähigkeit dagegen um einen Faktor 10^3 (HOPG) bis 10^5 (Einkristall) geringer – Graphit weist damit insgesamt eine sehr anisotrope elektrische Leitfähigkeit auf [156].

Der halbmetallische Charakter (vgl. z.B. [157]), die chemische Inertheit der Oberfläche sowie die leichte Präparierbarkeit (vgl. Kap. 3.2.2) machen Graphit zu einem sehr geeigneten Substrat für die Rastertunnelmikroskopie. Da die Struktur von Graphit genau bekannt ist (vgl. Abb. 3.1), lässt sich die (0001)-Oberfläche als Normal für die Kalibrierung und Vermessung von STM-Bildern verwenden (vgl. Kap. 3.5). Dabei ist jedoch von Bedeutung, dass der Abstand zwischen benachbarten hellsten Punkten im STM-Bild – den Maxima der Tunnelwahrscheinlichkeit – nicht den Abstand zwischen benachbarten Oberflächenatomen ($1,42 \text{ \AA}$) wiedergibt, sondern dem Abstand zwischen äquivalenten Lagen ($\sqrt{3} \cdot 1,42 \text{ \AA} = 2,46 \text{ \AA}$) entspricht. Dieser größere Abstand ist daher als Referenzwert zur Vermessung von STM-Bildern heranzuziehen. Nach [154] lassen sich STM-Bilder von Graphit so interpretieren, dass sich die lokalen Maxima der Ladungsdichte (hellste Punkte im STM-Bild) mit den B-Lagen decken, während die Minima mit dem jeweiligen Zentrum des Graphit-Hexagons (H) zusammenfallen. Damit ergibt sich eine maximale Ladungsdichte-Korrigation zwischen B- und H-Lagen.

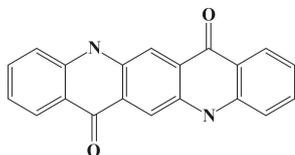
3.1.2 Adsorptive

Die verwendeten Adsorptiv-Moleküle sind kondensierte Ringsysteme, die strukturell mit den polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen Pentacen, Anthracen, Naphthopentaphen und Perylen verwandt sind. Gegenüber diesen PAH (aus engl. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*) [158] besitzen die Adsorptiv-Moleküle jedoch entweder eine heteroaromatische Struktur oder stellen – wie im Fall Alizarin – ein Derivat mit Heteroatomen dar.

Adsorbate folgender Moleküle liessen sich im Rahmen dieser Arbeit herstellen und untersuchen:

- Chinacridon (Modifikationen β und γ)
- Derivate des Chinacridons (Dimethyl-, Dichloro-, -Chinon)
- Acridon
- Alizarin
- Alizarin Aluminium-Kalzium Komplex
- Perinon
- Flavanthron
- Indanthron
- PTCDA
- Me-PTCDI

Chinacridon



(C₂₀H₁₂N₂O₂: 5,12-Dihydro-quinol[2,3-b]acridine-7,14-dione)
(CAS-Nr. 1047-16-1, C.I. 73900, Pigment Violet 19)¹

Chinacridon ist ein polyzyklisches aromatisches System, das aus 5 aneinandergereihten sechsgliedrigen Ringen besteht. Die zu beiden Seiten des zentralen Sechsrings

¹Name und CAS-Nr. betreffen das lineare trans-Chinacridon.

sich anschliessenden Ringe sind heteroaromatisch und entsprechen strukturell dem 4-Pyridon (C_5H_5NO). Die Molekülstruktur des Chinacridons lässt sich aus dem Aufbau des Moleküls Acridon (s.u.) ableiten, indem die Acridonstruktur verdoppelt und so aneinandergelegt wird, dass sich zwei periphere Sechsringe überlappen; Chinacridon kann somit als „5-Ring-Acridon“ betrachtet werden.

Die 5 Ringe können sowohl zu einer angularen als auch zu einer linearen (dem PAH Pentacen verwandten) Chinacridon-Form kondensieren. Beide Formen können zudem jeweils als *cis*- oder *trans*-Isomer auftreten [126]. Damit ergeben sich vier verschiedene Typen des Chinacridons. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschliesslich die lineare *trans*-Form (5,12-Dihydro-quinol[2,3-b]acridine-7,14-dione) aufgrund ihrer grossen technischen Bedeutung eingesetzt. Daher bezieht sich die im folgenden verwendete Abkürzung „**QAC**“ (aus der engl. Schreibweise „*Quinacridone*“) allein auf das lineare *trans*-Chinacridon (vgl. obere Abbildung).

QAC lässt sich in mindestens 5 verschiedenen supramolekularen Kristallstrukturen – den Kristallmodifikationen α , β , γ , γ' und δ – kristallisieren. Die α -Modifikation [159] ist relativ instabil und wandelt sich leicht in andere Phasen um, während die Modifikationen γ' und δ technisch bedeutungslos sind [126]. Die β - und vor allem die γ -Modifikation zeichnet sich durch eine hohe chemische und thermische Stabilität aus – beide Modifikationen sind daher für technische Anwendungen (s.u.) besonders attraktiv [126, 160]. Für diese Arbeit wurde daher ausschliesslich die β - und γ -Modifikation (vgl. Abb. 3.2) verwendet. Die Kristallstruktur der β -Modifikation ist dadurch charakterisiert, dass entlang der Richtung der H-Brücken alle Moleküle in einer Ebene orientiert sind, so dass sich parallele Molekülschichten ausbilden. Dadurch ist jedes Molekül über H-Brücken mit zwei Nachbarn verbunden [161]. Die γ -Modifikation des QAC wird dagegen durch eine Kristallstruktur definiert, in der entlang der Richtung der H-Brückenbindungen die Moleküle zueinander gekreuzt orientiert sind. Durch dieses Packungsmotiv ist jedes Molekül über H-Brücken mit vier Nachbarn verbunden [162].

Die technischen Einsatzmöglichkeiten von QACs (Abkürzung für „QAC und seine Derivate“) fallen im wesentlichen in drei Bereiche:

1. Organischer Halbleiter

QACs sind organische Halbleiter [163, 164, 165], die zu den linear verbundenen Ringsystemen aus der Klasse der konjugierten Moleküle zählen (vgl. Kap. 2.3.2). Aufgrund der photoelektrischen Eigenschaften [163, 164] und der hohen Beständigkeit (s.o.) lassen sich QACs zur Herstellung relativ langlebiger organischer Solarzellen [166, 123] verwenden. Als Adsorbat eignen sich QACs z.B. dazu, TiO_2 - Photokatalysatoren für den Spektralbereich des sichtbaren Lichtes zu sensibilisieren [167]. QACs werden auch bei der Entwicklung hocheffizienter organischer Leuchtdioden (OLED) als Dotiersubstanz in der organischen Emitterschicht (z.B. QAC: [168, 169], Derivate: [170, 71]) eingesetzt, um die

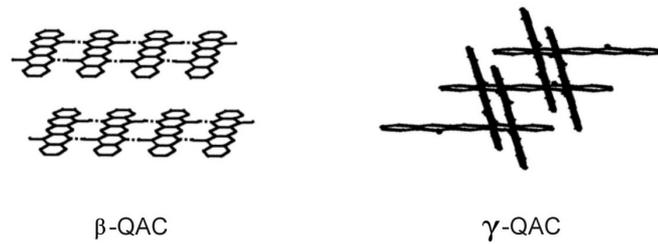


Abbildung 3.2: Packungsmotive der QAC Kristallmodifikationen β und γ [27].

Elektrolumineszenz-Quantenausbeute zu steigern [171].

2. Fluorophor

Lösliche QAC-Derivate (v.a. alkylierte QACs) eignen sich als Fluoreszenzsonde in der Molekularbiologie [172] und lassen sich als Fluoreszenzsensor zum Nachweis von Metallionen verwenden [173].

3. Farbpigment

Als kommerzielles Produkt der Pigmentindustrie werden QACs als Farbpigmente zur Herstellung hochwertiger Industrielacke (z.B. Autolack), Druckfarben, Künstlerfarben, witterungsbeständiger Dispersionsanstrichfarben, Kunststoffefärbungen u.v.m. verwendet [126].

QAC ist kommerziell erhältlich und wird u.a. im Farben-Einzelhandel als Pigment-Pulver vertrieben. Die für diese Arbeit verwendeten QACs wurden jedoch direkt von Herstellern als Muster bezogen, um genaue Information über deren physikalische Daten [174] zu erhalten.

- **β -QAC**

Die β -Modifikation wurde als Pigment (C.I. 73900, Pigment Violet 19) von der Firma *Clariant GmbH* unter dem Produktnamen „*Hostaperm-Rotviolett ER02*“ bezogen. Die mittlere Korngröße der Primärpartikel wird mit 60 nm angegeben [174].

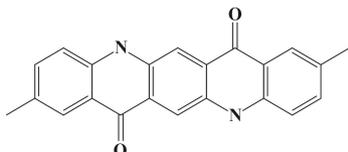
- **γ -QAC**

QAC in seiner γ -Modifikation wurde als Pigment (C.I. 73900, Pigment Violet 19) von der Firma *Clariant GmbH* unter dem Produktnamen „*Hostaperm-Rot E5B02*“ bezogen. Für die Primärpartikel wird eine mittlere Korngröße von 70 nm angegeben [174].

Chinacridon-Derivate

Neben β - und γ -QAC als unsubstituiertes Chinacridon, auf dessen Basis ein wesentlicher Teil dieser Arbeit beruht, wurden auch folgende Derivate hinsichtlich ihrer Adsorbierbarkeit auf HOPG experimentell untersucht:

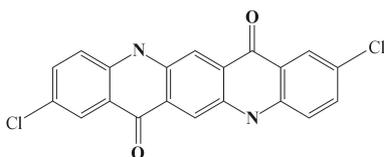
- **2,9-Dimethylchinacridon**



($C_{22}H_{16}N_2O_2$: 2,9-Dimethyl-5,12-dihydro-quin[2,3-b]acridine-7,14-dione)
(CAS-Nr. 980-26-7, C.I. 73915, Pigment Red 122)

Dimethylchinacridon [161] wurde als Pigment von der Firma *Clariant GmbH* unter dem Produktnamen „*Hostaperm Rosa E*“ als Muster bezogen. Die mittlere Korngröße der Primärpartikel wird mit 85 nm angegeben [174].

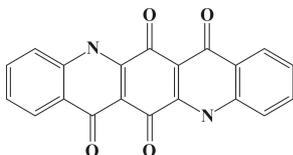
- **2,9-Dichloroquinacridon**



($C_{20}H_{10}N_2O_2Cl_2$: 2,9-Dichloro-5,12-dihydro-quin[2,3-b]acridine-7,14-dione)
(CAS-Nr. 3089-17-6, C.I. 73905, Pigment Red 209)

Dichloroquinacridon [175] wurde als Pigment von der Firma *Clariant GmbH* als Muster unter dem Produktnamen „*Hostaperm Rot EG transp.*“ bezogen. Die mittlere Korngröße der Primärpartikel wird mit 65 nm angegeben [174].

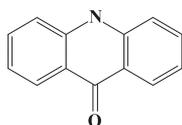
- **Chinacridonchinon**



($C_{20}H_{10}N_2O_4$: Quino(2,3-b)acridine-6,7,13,14(5H,12H)-tetrone)
(CAS-Nr. 1503-48-6, C.I. 73920)

Chinacridonchinon wurde in Form eines Mischphasenpigments (C.I. 73900 / 73920, Pigment Red 206) unter dem Produktnamen „*Cinquasia Maroon RT-792-D*“ von *Ciba Spezialitätenchemie Lampertheim GmbH* als Muster bezogen. Dabei handelt es sich um eine Mischung aus QAC (C.I. 73900) und QAC-Chinon (C.I. 73920), was als Pigment vom Mischkristalltyp (Mischkristallphase („*solid solution*“)) klassifiziert wird [126].

Acridon



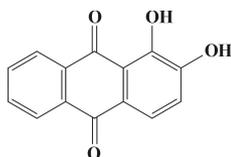
(C₁₃H₉NO: 9(10H)-Acridone)
(CAS-Nr. 578-95-0)

Acridon [176] ist strukturell mit dem PAH Anthracen verwandt, besitzt jedoch im Unterschied zu diesem als zentralen Sechsring ein heteroaromatisches 4-Pyridon. Die Acridonstruktur kann auch aus der Chinacridon-Struktur abgeleitet werden, indem aus dieser ein 4-Pyridon-Ring zusammen mit einem anschliessenden peripheren Ring entfernt wird.

Acridon-Derivate lassen sich z.B. als Fluoreszenzsonde in der Molekularbiologie [172, 177] oder zur Messung der Lewis-Azidität von Metallionen-Salzen [178] einsetzen. In der Medizin sind Acridon-Alkaloide als Wirkstoff gegen Krebs [179] und Malaria [180] geeignet.

Das für diese Arbeit verwendete Acridon wurde von *Sigma-Aldrich* (Aldrich-Produkt-Nr. 150215) bezogen.

Alizarin



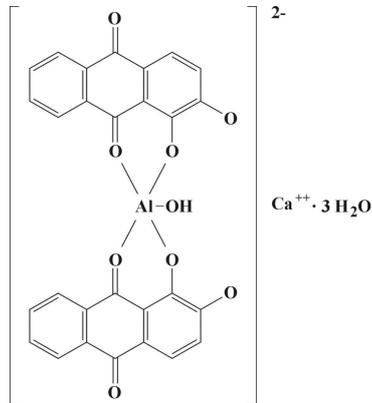
(C₁₄H₈O₄: 1,2-Dihydroxyanthraquinone)
(CAS-Nr. 72-48-0, C.I. 58000, Pigment Red 83)

Die Molekülstruktur von Alizarin [181] lässt sich vom PAH Anthracen ableiten. Es handelt sich um ein natürliches organisches Pigment, das sich traditionell aus der Wurzel des Färberkrapps (*Rubia tinctorum*) gewinnen lässt [182, 183].

Alizarin-Derivate lassen sich technisch z.B. für die Herstellung kostengünstiger optischer pH-Indikatoren verwenden [184] und dienen in der medizinischen Forschung z.B. als Anfärbemittel zur Untersuchung von Kalzium-Ablagerungen in Hirngewebe [185].

Das verwendete synthetische Alizarin wurde von *Sigma-Aldrich* (Fluka-Produkt-Nr. 05560) bezogen.

Alizarin Aluminium-Kalziumkomplex



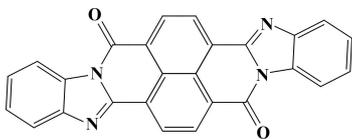
(Ca[Al(C₁₄H₈O₄)₂]: Calcium-di(1,2-dihydroxyanthraquinone)-Aluminate (III) oder Al(III)-1,2-Dihydroxyanthraquinone complex)
(C.I. 58000:1, Pigment Red 83:1)

Das Aluminium-Kalziumkomplexsalz des Alizarins ist ein monometallischer Chelat-Komplex. Der Komplex besteht aus zwei Alizarinmolekülen als Liganden und einem Aluminiumatom als Zentralatom [181, 183] (Abb. aus [126]).

Umwelttechnisch lässt sich die Aluminium-Komplexierung durch Alizarin nutzen, um gelöstes Aluminium (toxisch) in Trinkwasser einfach und kostengünstig nachzuweisen [186]. Unter der Bezeichnung „Alizarin Krapplack“ ist der rote Komplex ein traditionelles Färberpigment [187].

Alizarin Aluminium-Kalziumkomplex wurde als Pigment von der Firma *Kremer Pigmente* (Produkt-Nr. 23610, Handelsname: „Alizarin Krapplack dunkel“) bezogen.

Perinon



(C₂₆H₁₂N₄O₂:
Bisbenzimidazo(2,1-b:2',1'-i)benzo(lmn)(3,8)phenanthroline-8,17-dione)
(CAS-Nr. 4 424-06-0, C.I. 71105, Pigment Orange 43)

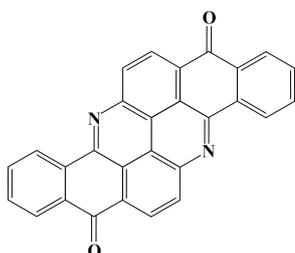
Perinon [188] lässt sich strukturell aus Naphthalentetracarboxyldianhydrid (NTC-DA) ableiten. Die Isomere des Perinon führen zu unterschiedlichen Pigmentfarben, wobei *P. Orange 43* die *trans*-Form und *P. Red 194* die *cis*-Form darstellt.

Als organischer Halbleiter wird Perinon z.B. als Derivat in der Entwicklung orga-

nischer Leuchtdioden (OLEDs) verwendet, wo es sich als Elektronentransport- und Emitterschicht eignet [189]. Als Pigment wird Perinon v.a. im Industrielack- und Druckfarbenbereich eingesetzt [126].

Das verwendete Perinon wurde in Form des *trans*-Isomers von der Firma *Clariant GmbH* unter dem Produktnamen „*Hostaperm Orange GR*“ als Muster bezogen. Die mittlere Korngrösse der Primärpartikel beträgt 190 nm [174].

Flavanthron



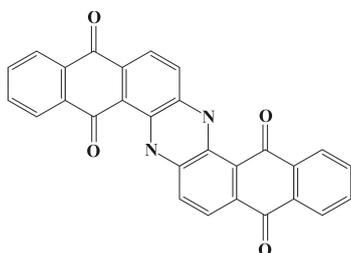
($C_{28}H_{12}N_2O_2$: Benzo[h]benz[5,6]acridino[2,1,9,8-klmna]acridine-8,16-dione)
(CAS-Nr. 475-71-8, C.I. 70600, Pigment Yellow 24)

Flavanthron [190, 191] ist strukturell mit dem PAH Pyranthrene verwandt.

Als organischer Halbleiter [194] lässt sich das Molekül in der Entwicklung optoelektronischer Bauteile (z.B. [192, 193]) einsetzen. Industriell wird es v.a. als Küpenfarbstoff und Pigment verwendet [126].

Das verwendete Flavanthron wurde von der Firma *ABCR GmbH & Co. KG* (Produkt-Nr. TCF0011) bezogen.

Indanthron



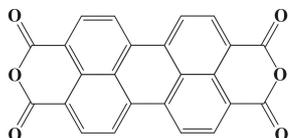
($C_{28}H_{14}N_2O_4$: 6,15-Dihydro-5,9,14,18-anthrazinetetrone)
(CAS-Nr. 81-77-6, C.I. 69800, Pigment Blue 60)

Indanthron [191] leitet sich strukturell aus dem PAH Naphtho[2,3-c]pentaphen ab. Es sind vier Kristallmodifikationen ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$) bekannt, von denen die α -Modifikation [195] die stabilste Form ist [126].

Als organischer Halbleiter eignet sich Indanthron z.B. als Photokatalysator zur O₂-Produktion aus Wasser mittels Sonnenenergie [197, 198]. Zudem lässt sich Indanthron durch seine Eigenschaft als nichtlinearer Lichtabsorber [196] als sog. optischer Begrenzer (engl. „*optical limiter*“) z.B. in Laserschutzfiltern einsetzen [199]. Als Farbmittel wird Indanthron v.a. in der Küpenfärberei verwendet [126].

Das für die Strukturbestimmung verwendete Indanthron wurde von der Herstellerfirma *Ciba* unter dem Produktnamen *Microlith Blue A3R-K* als Muster bezogen. Für Nanomanipulationsexperimente wurde das Indanthron von *Kremer Pigmente* (Produkt-Nr. 23100, Handelsname: „*Indanthron PB 60*“) verwendet.

PTCDA

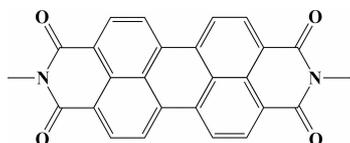


(C₂₄H₈O₆: Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic-dianhydride)
(CAS-Nr. 128-69-8, C.I. 71127, Pigment Red 224)

Perylentetracarboxyldianhydrid (PTCDA) basiert in seiner molekularen Struktur auf dem PAH Perylen, besitzt im Gegensatz zu diesem jedoch sechs Sauerstoff-Heteroatome. Von der Kristallstruktur [200] sind zwei Modifikationen (α , β) bekannt [201]. Die zweidimensionale Struktur von PTCDA-Monolagen, die durch Molekularstrahlepitaxie unter Ultrahochvakuumbedingungen erzeugt wurden, wurde auf verschiedenen Substraten mittels STM eingehend untersucht, darunter HOPG [202, 203] und MoS₂ [203].

PTCDA ist ein organischer Halbleiter (n-Leiter) [204, 205] aus der Gruppe der zweidimensional kondensierten Ringsysteme (vgl. Kap. 2.3.2), der z.B. zur Herstellung von organischen Feldeffekt-Transistoren [206] verwendet werden kann. Derivate lassen sich als Schicht in organischen Solarzellen [207] einsetzen oder dienen als Adsorbat zur Sensibilisierung von TiO₂-Solarzellen für sichtbares Licht [208]. PTCDA eignet sich zudem als Photokatalystor zur O₂-Produktion aus Wasser mittels Sonnenenergie [197, 198]. Als Pigment wird PTCDA v.a. als hochwertiger Industrielack, insbesondere im KFZ-Bereich, eingesetzt [126].

Das verwendete PTCDA wurde von der Firma *Lancaster* (Produkt-Nr. 14370) bezogen.

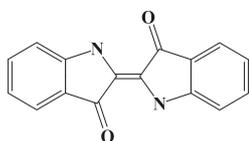
Me-PTCDI

($C_{26}H_{14}N_2O_4$: N,N'-dimethyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide
(DiMe-PTCDI oder MePTCDI))
(CAS-Nr. 5521-31-3, C.I. 71130, Pigment Red 179)

Dimethylperylentetracarboxyldiimid basiert strukturell auf dem PAH Perylen und ist mit PTCDA verwandt.

Als organischer n-Halbleiter [209, 210] wird MePTCDI z.B. in der Entwicklung organischer Solarzellen [210, 211] und Gassensoren auf Halbleiterbasis [212] verwendet. Als Pigment ist MePTCDI besonders als Industrielack von Bedeutung [126].

MePTCDI wurde über *Kremer Pigmente* (Produkt-Nr. 23500, Handelsname: „*Paliogenmarron PR 179*“) als Pigmentpulver bezogen. Der Handelsname „Paliogenmarron“ verweist darauf, dass es sich um MePTCDI der Firma *BASF* (Produktklasse: Paliogen[®] Marron) handelt.

Indigo

($C_{16}H_{10}N_2O_2$: 2,2'-Bis(2,3-dihydro-3-oxoindolylidene))
(CAS-Nr. 482-89-3, C.I. 73000, Pigment Blue 66)

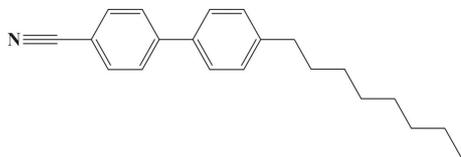
Das Molekül Indigo setzt sich aus zwei Indoxyl-Einheiten zusammen, die über eine Doppelbindung zwischen den jeweiligen Fünfringen miteinander verbunden sind [213]. Das *trans*-Indigo [214] ist der QAC-Struktur ähnlich, da es zwei NH- und CO-Gruppen in gleicher Konfiguration wie das QAC besitzt. Indigo kann traditionell aus verschiedenen Pflanzen (z.B. *Isatis tinctoria*, *Indigofera spp.*) gewonnen werden [182].

Für den technischen Einsatzbereich lässt sich Indigo z.B. in Form dünner organischer Filme für den Bau von Solarzellen verwenden [215]. In der Textilindustrie ist Indigo als Küpenfarbstoff weit verbreitet [182, 216].

Das verwendete synthetische Indigo wurde als *trans*-Isomer von *Sigma-Aldrich* (*Fluka*-Produkt-Nr. 56980) bezogen.

3.1.3 Adsorptionshilfsmittel

8CB



($C_{21}H_{25}N$: 4'-Octyl-4-cyanobiphenyl oder 4'-Octylbiphenyl-4-carbonsäurenitril)
(CAS-Nr. 52709-84-9)

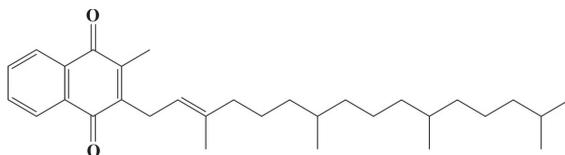
Octylcyanobiphenyl (8CB) ist ein Nitril, an dessen Cyanogruppe sich eine Kette aus zwei Phenylringen anschliesst, die wiederum mit einer Alkylkette verbunden ist. Charakteristisch für 8CB als Alkylcyanobiphenyl ist die Länge der Alkylkette aus 8 Kohlenstoffatomen [217]. Neben seiner Einsatzmöglichkeit als Adsorptionshilfsmittel [218] bildet 8CB aus einem Tropfen heraus auch selbst molekulare Adsorbatstrukturen wie z.B. auf Graphit [218, 219] oder MoS_2 [220].

8CB ist ein Flüssigkristall, das in reinem Zustand bei einer Temperatur von $21,5^\circ C$ von der kristallinen in die smektische Phase (smektisch-A) und bei $33,5^\circ C$ in die nematische Phase übergeht. Bei über $40,5^\circ C$ liegt 8CB als isotrope Flüssigkeit vor [223]. Bei $27,9^\circ C$ beträgt die dynamische Viskosität 1,0 Poise [224].

Das technische Einsatzpotential von 8CB liegt v.a. im Bereich der Flachbildschirme auf Flüssigkristallbasis, z.B. als sog. „elektronisches Papier“ [225].

Das verwendete 8CB wurde von der Firma *BDH Ltd.* (Produkt-Nr. 585506T) bezogen.

Vitamin K_1



($C_{31}H_{46}O_2$: 2-Methyl-3-phytyl-1,4-naphthoquinone)
(CAS-Nr. 84-80-0)

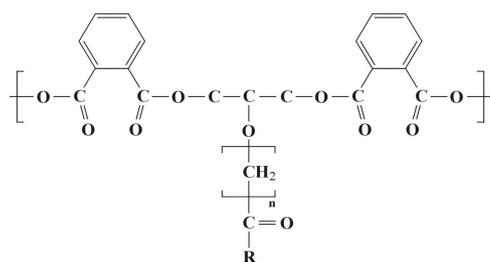
Vitamin K_1 (Phyllochinon) besteht aus einem Methyl-Naphthochinon mit einer Phytyl-Seitenkette [226]. Es bildet eine Substanz, die bei Raumtemperatur als viskose Flüssigkeit vorliegt.

Phyllochinon ist im Photosynthese-Reaktionszentrum Photosystem I enthalten, wo es in der Elektronenübertragungskette als sekundärer Elektronen-Akzeptor (Kofaktor

A₁) beteiligt ist [227]. Für den menschlichen Organismus spielt Phyllochinon als Vitamin K₁ eine wichtige Rolle v.a. bei der Blutgerinnung [226, 228] und beim Knochen-Stoffwechsel [229, 230].

Das verwendete Vitamin K₁ wurde von *Sigma-Aldrich* (*Sigma*-Produkt-Nr. V 3501) bezogen.

Alkydharz



Ein Alkydharz ist ein synthetisches, stark hydrophobes Polymer, das aus der Kondensation von mehrwertigen Alkoholen mit mehrbasigen Säuren unter Zusatz von organischen Ölen bzw. Fettsäuren (zur Modifizierung der Eigenschaften des Harzes) entsteht [231]. Als mehrwertiger Alkohol wird v.a. Glycerin, als mehrbasige Säure überwiegend Phthalsäure (oder dessen Anhydrid) eingesetzt [232]; die abgebildete Struktur zeigt daher die Polyveresterung von Glycerin (C₃H₈O₃, CAS- Nr. 56-81-5) mit Phthalsäure (C₈H₆O₄, CAS-Nr. 88-99-3) unter Einbau von Fettsäuren [233].

Alkydharze dienen z.B. als Schutzlacke, Farblacke (durch Beigabe von Pigmenten²), Klebstoffe, Zusatzstoffe (Hilfsstoffe) u.v.m. [232].

Bei dem verwendeten Alkydharz handelte es sich um ein nicht sikkativiertes Harz, d. h. ein Harz ohne Zusatz eines Katalysators (z.B. Metallseife) als Trocknungs- bzw. Härtungsbeschleuniger (Sikkativ). Es wurde als „Alkydharz GG, nicht sikkativiert“ von *Kremer Pigmente* (Produkt-Nr. 79120) bezogen.

3.2 Präparationen

3.2.1 Spitze

Zur Herstellung einer STM Spitze wurde ein polykristalliner Wolframdraht (Durchmesser 0,5 mm) in 2-molare Kalilauge (KOH) ca. 5 mm tief eingetaucht. Anschließend wurde zwischen dem Wolframdraht und einer eingetauchten Ringelektrode aus Edelstahl eine Gleichspannung von 10 V angelegt, so dass ein elektrochemischer

²Die Pigmentpartikel werden im Harz suspendiert, d.h. das Harz wirkt als Bindemittel.

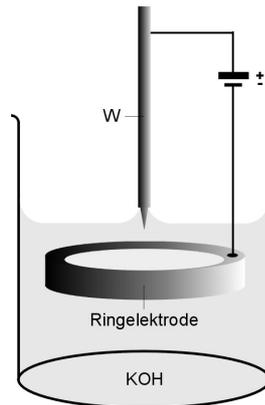
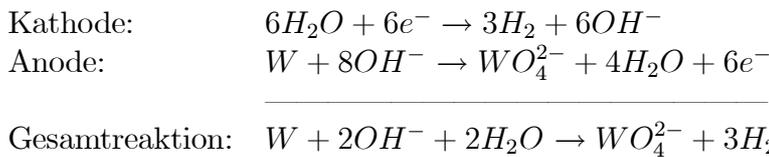


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des elektrochemischen Ätzens eines W-Drahtes zur Herstellung einer STM-Spitze.

Ätzprozess einsetzt (vgl. Abb. 3.3). Bei diesem Prozess oxidiert das Wolfram des eingetauchten Drahtbereiches und bildet lösliche Wolframat-Ionen (WO_4^{2-}), während das Wasser reduziert wird und Blasen aus Wasserstoffgas (H_2) sowie Hydroxyl-Ionen (OH^-) erzeugt [234]:



Ein Ätzprozess läuft solange ab, bis der Flüssigkeitsmeniskus zwischen dem Wolframdraht und der Kalilauge abreißt, das letzte mit der Kalilauge in Kontakt stehende Wolframatom also abgeätzt ist. Nach dem Ätzen wurde die entstandene Spitze des Wolframdrahtes mit destilliertem Wasser gründlich gereinigt (um verbleibende Ionen und Reste von Kaliumhydroxid abzuspülen) und schliesslich an Luft getrocknet. Überschüssiger Wolframdraht wurde mit einer Zange gekürzt und die verbleibende Spitze in das STM eingesetzt.

Bei schlechter Abbildungsqualität der Spitze wurden während des Tunnelns mit einem Pulsgenerator Spannungspulse, üblicherweise zwischen 1,7 und 2,5 V mit einer Dauer von 1-5 ms, an die Spitze geleitet. Dadurch konnten Wolframatome durch das sich an der Spitze aufbauende starke elektrische Feld abgetragen und somit die Spitzentopographie verändert werden. Das Pulsen wurde so oft wiederholt, bis sich eine hohe Abbildungsqualität einstellte.

3.2.2 Substrat

Blöcke aus hochorientiertem pyrolytischen Graphit (HOPG) mit einer Höhe von ca. 1-2 mm und einer Fläche von durchschnittlich 5x5 mm wurden mit Leitsilber auf ein etwa gleich grosses Metallplättchen geklebt, um den HOPG magnetisch auf dem STM Probenräger fixieren zu können.

Frische, über einige 100 nm atomar ebene (0001) Oberflächen wurden durch Abziehen von Graphitschichten mittels handelsüblicher Klebestreifen erzeugt. Diese einfache Präparation ist möglich, da die relativ schwachen Kräfte der van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Graphitschichten es erlauben, die am Klebestreifen haftenden Schichten leicht vom restlichen HOPG zu trennen.

3.2.3 Adsorptive

In einen Tubus mit 8CB wurde Adsorptivpulver mit einem Mengenanteil von 10-15 Gewichtsprozent zugegeben. Anschliessend wurde der verschlossene Tubus in einem Wasserbad auf ca. 60-80°C erwärmt, um das 8CB zu verflüssigen. Nach Verflüssigung des 8CB-Anteils wurde der Tubus in einen Minishaker gegeben und die Probe durch Schütteln bei 2500 Umdrehungen/Minute durchmischt. Sobald das 8CB durch Abkühlung unterhalb von 33,5°C in die smektische Phase überging und dadurch so viskos wurde, dass ein weiteres Durchmischen mit dem Adsorptiv durch Schütteln nicht mehr möglich war, wurde der Tubus erneut ca. 30 Sekunden lang im Wasserbad erhitzt.

Nach 3 Zyklen aus Erwärmung und Durchmischung (entsprechend einer Zeitdauer von 10 Minuten) wurde aus der abgekühlten Mischung mit einer dünnen Kunststoffspitze soviel Material aus dem Tubus entnommen, wie aufgrund der Viskosität der smektischen Phase von selbst am vordersten Ende der Spitze haften blieb. Die Spitze wurde anschliessend in einem Abstand von ca. 2 mm so lange über einen frisch präparierten und mittels einer Heizplatte auf 60°C erhitzten HOPG gehalten, bis sich durch die Wärmestrahlung das an der Spitze anhaftende Probenmaterial zu einem Tropfen verflüssigte und sich nach der Berührung mit HOPG gleichmässig über die Oberfläche verteilte. Um nach Beenden der Energiezufuhr ein langsames, gleichmässiges Abkühlen der Probe zu gewährleisten, wurde die Probe auf der abgeschalteten Herdplatte bis zur Unterschreitung des Transformationspunktes von 33,5°C belassen.

Adsorbatstrukturen liessen sich ebenso erzeugen, wenn Adsorptivpulver mit 8CB (oder anderen Substanzen wie Alkydharz, Vitamin K1) mittels eines Spatels bei Raumtemperatur verrührt und das Gemisch auf nicht erhitztem HOPG aufgetupft wurde. Allerdings bietet das eingangs beschriebene Verfahren für 8CB den Vorteil der sehr guten Durchmischung und der Gewährleistung möglichst definierter und reproduzierbarer Ausgangsbedingungen für die Adsorption.

3.3 Löslichkeitsbestimmung

Um die Löslichkeit von Adsorptiven in 8CB quantitativ eingrenzen zu können, wurden Sedimentationsanalysen vorgenommen. Das Sedimentationsverfahren wurde gewählt, da eine direkte spektroskopische Bestimmung der Löslichkeit mittels UV-VIS aufgrund einer zu geringen optischen Transparenz des milchig-trüben smektischen 8CBs nicht erreicht werden konnte. Eine Spektroskopie von erhitztem und dadurch flüssig-transparentem 8CB war messtechnisch bedingt ebenfalls nicht möglich, da zur Gewährleistung einer für die Signaldetektion ausreichenden Transparenz nur eine sehr geringe Probenmenge verwendet werden kann. Durch die geringe Menge erfolgt daher auf dem kühleren Probenträger eine sofortige Umwandlung des 8CB in die trübe smektische Phase.

Um eine möglichst enge Eingrenzung der Löslichkeit zu erreichen, wurde in einen Tubus etwa 1g 8CB mit einer möglichst geringen Menge Adsorptiv eingewogen. Diese Adsorptiv-Menge entsprach der minimal einwägbaren Menge, die mit der vorhandenen Präzisionswaage noch bestimmt werden konnte. Eine homogene Durchmischung der Proben wurde über das in Kap. 3.2.3 beschriebene Verfahren durchgeführt, so dass die Lösungsbedingungen wie Mischungsdauer und -zeit zu denen der STM-Proben nahezu identisch waren. Der Tubus mit der homogenen Mischung wurde anschliessend in einem kochenden Wasserbad soweit erwärmt, dass sich der 8CB-Anteil des Gemisches verflüssigte und nach Herausnahme des Tubus aus dem Bad in diesem flüssigen Zustand noch für ca. 3 Minuten verblieb. In diesem verflüssigten Zustand wurde das Gemisch 3 Minuten lang bei 5.500 Umdrehungen/Minute zentrifugiert, um den ungelösten Anteil des Adsorptivpulvers zu sedimentieren. Das Ergebnis der Sedimentierung wurde mit einer *Olympus Camedia C-50* Digitalkamera dokumentiert.

3.4 Rastertunnelmikroskopie

3.4.1 Aufbau des STM-Systems

Das verwendete STM (Abb. 3.4) wurde im Rahmen einer Diplomarbeit von C. Stadler [236] gebaut und stellt eine Weiterentwicklung des von M. Reiter [237] entworfenen Systems dar. Während sich die Konstruktion in seiner Vibrationsisolation prinzipiell aus dem Konzept des „Pocket-Size“-STMs [238] ableitet, entspricht sie in bezug auf die Scan-Einheit einem „single-tube scanner“ [239].

Mechanik

Die mechanische Annäherung des Probenträgers an die Spitze erfolgt über zwei Mikrometerschrauben. Für eine grobe Annäherung lässt sich der auf einer Stahlkugel aufliegende Probenträger mit der in Abb. 3.4 vorderen Schraube bewegen. Dabei wird der Probenträger ständig mit dieser Schraube über eine zweite Mikrometerschraube und der Hebelplatte auf Spannung gehalten. Mit dieser Konstruktion lässt sich der Probenträger durch die zweite Mikrometerschraube ein wenig deformieren und somit eine Feinannäherung erreichen. Das Material der Positionierungsmechanik und des Probenträgers wurde aus der Legierung *Super Invar* (62%Fe, 32% Ni, 5% Co, u.a.) [240] gefertigt, durch dessen sehr geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($0.6 \times 10^{-6} K^{-1}$ bei Raumtemperatur [241]) die thermisch bedingte Drift zwischen Spitze und Probe während des Scanvorganges sehr klein gehalten werden kann.

Dämpfung und Isolierung

Die Positionierungs- und Scaneinheit wurde auf einen Dämpfungsstapel aus fünf Kupferplatten unterschiedlicher Gewichte (250 - 720 g) montiert, die durch Elastomer-Dämpfungselemente voneinander getrennt waren (vgl. Abb. 3.4). Das unterschiedliche Gewicht der Platten ermöglichte eine Dämpfung zwischen 1 und 100 Hz. Weil bei der alleinigen Verwendung eines Dämpfungsstapels sehr niedrige Resonanzfrequenzen noch nicht ausreichend erzielt wurden, wurde zusätzlich eine externe Schwingungsisolierung (luftgedämpfter Messtisch mit einer Resonanzfrequenz bei 3 Hz) verwendet.

Da das Stromsignal sehr klein ist (100 pA bis 1 nA), ist es hoch empfindlich gegenüber elektromagnetischen Störeinflüssen. Daher wurde mit einem Gehäuse aus Mumetall[®] (sehr gute abschirmende Wirkung gegen Magnetfelder), das als Faradayscher Käfig wirkte, das STM isoliert.

Zur Dämpfung akustischer Schwingungen wurde das Mumetall-Gehäuse an der Innenseite mit einer Schaumstoffisolierung ausgekleidet.

Piezoscanner

Das Material des verwendeten *single-tube* Piezo-Scanners bestand aus einer PZT-Keramik ($Pb(Zr,Ti)O_3$: Bleizirkonattitanat) [239] – ein weit verbreitetes Material für Piezoaktuatoren mit gut untersuchtem Verhalten. Zu den Nichtlinearitäten der PZT-Keramik siehe z.B. [146] (Hysterese) und [147] (Kriechen), zu weiteren Verhaltensfaktoren siehe z.B. [221] (Alterung) und [222] (Temperaturabhängigkeit).

Zwischen Piezo und Spitze befindet sich eine Abschirmungsplatte, um ein Einstreuen von elektrischen Feldern auf die Spitze zu verhindern. Quellen dieser Felder sind die

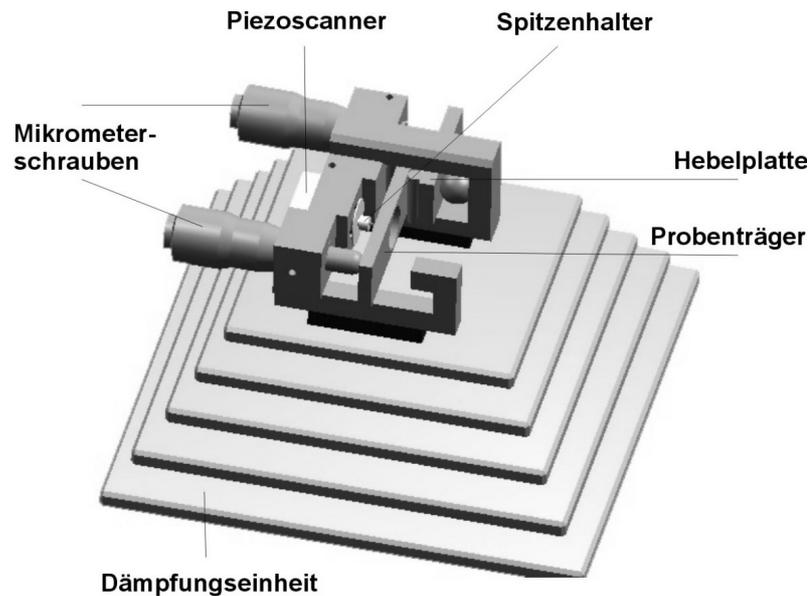


Abbildung 3.4: Aufbau der STM-Messeinheit: Dämpfungsstapel mit darauf montierter Positionierungsmechanik inkl. Piezo-Scanner. STM-Darstellung nach [236]. Eine Detailansicht des Piezoscanners findet sich in Abb. 2.4.

Elektroden des Piezos, besonders das hochfrequente Signal an der Z-Elektrode. Die elektronischen Anschlüsse des Piezos und dieser selbst müssen vom Spitzenhalter und dem Rest der Mechanik isoliert werden. Als gut isolierendes Material wurde dazu die Keramik *Marcor* verwendet, da diese eine geringe thermische Ausdehnung bei gleichzeitig relativ guter mechanischer Bearbeitbarkeit besitzt.

Elektronik

Das STM wurde von einer Eigenbauelektronik gesteuert. Deren prinzipieller Aufbau wurde von *W. Lentzen* [235] im Rahmen einer Diplomarbeit der Fachhochschule München entwickelt und von *W. Öffner* weiterentwickelt. Diese Elektronik verfügte über Scanamplituden von bis zu $\pm 200V$. Verkippungen der Probe gegenüber der Scanfläche liessen sich mittels einer Slope-Regelung korrigieren. Ein Rotator erlaubte das Drehen der Scanrichtung mit einem Schrittminimum von 10° .

Um den sehr kleinen und störanfälligen Tunnelstrom (I) linear in eine Spannung (V) umzuwandeln (I-V-Conversion) und so zu verstärken, dass das Signal möglichst störungsfrei der Regelelektronik zugeführt werden kann, wurde ein Eigenbau-Vorverstärker (IVC) [236] mit einem Verstärkungsverhältnis von $1mV/10 pA$ verwendet. Der IVC ist unmittelbar über dem Probenhalter angebracht, so dass dieser möglichst nahe an der Probe war und somit die durch das Zuführungskabel bedingte Kapazität

klein gehalten wurde.

Die Bilderzeugungseinheit bestand aus einem programmgesteuerten Vektor- Scangenerator. Dieser als *SVC4CP* bezeichnete Scangenerator mit integriertem Videokonverter (**S**canning **V**ideo **C**onverter **4** **C**hannels **P**rogrammable) wurde von *P. Cole* und *M. Sögtrop* im Rahmen einer Diplomarbeit [242] entwickelt. Das Messsignal wurde digitalisiert in die elektronische Speichermatrix des *SVC4CP* eingelesen. In dieser Matrix ist jeder Messposition (x,y) innerhalb des Scanbereiches ein entsprechender Speicherplatz zugeordnet, der ein dem jeweiligen Messwert proportionalen Grauwert speichert und somit einen Bildpunkt repräsentiert. Das sich aus der Summe der Bildpunkte zeilenweise aufbauende Bild wurde mit dem Videokonverter in ein Videosignal umgewandelt und auf S-VHS Bänder aufgezeichnet. Durch dieses Konvertierungsverfahren konnte die sehr grosse Datenspeicherkapazität von Videobändern zur Aufzeichnung genutzt werden. Ausgewählte S-VHS Bilder wurden mittels einer Frame-Grabber-Karte digitalisiert, um für eine rechnergestützte Bildverarbeitung (vgl. 3.5) zugänglich zu sein.

3.4.2 Abbildung

Soweit nicht anders erwähnt, wurden alle Abbildungen bei Raumtemperatur und an Luft (Normalbedingungen) gewonnen. Die Aufnahmen wurden generell aus dem Messsignal des Vorwärts-Scans erzeugt, während der Rückwärts-Scan allein zur mechanischen Rückführung der Spitze in die Ausgangsposition zur Aufnahme eines nächsten Bildes diente. Bei einem Scanwinkel von 0° erfolgte der Vorwärts-Scan und somit der Aufbau der Bildzeilen von links nach rechts und der Aufbau der Bildspalten von oben nach unten. Die Scangeschwindigkeit betrug für Vorwärts- und Rückwärtsscan in der Regel 14 Hz.

Als Messsignal wurde das Regelsignal („constant current“) verwendet, da die Topographie der untersuchten Proben grössere Höhenunterschiede aufgrund von Adsorbatdomänen und Wolframclustern (abgelagert durch Spannungspulse, vgl. 3.2) aufwies.

3.4.3 Nanomanipulation

Der verwendete Nanomanipulatoreinheit wurde im Rahmen einer Diplomarbeit von *M. Reiter* an der Fakultät für Physik, Lehrstuhl Prof. Hänsch [237], LMU, aufgebaut und von *P. Cole* und *M. Sögtrop* [242] weiterentwickelt. Zur gezielten Beeinflussung supramolekularer Strukturen wurde die *SVC4CP*-Einheit so entworfen, dass neben der abbildenden Rasterbewegung der STM-Spitze auch einzelne Bewegungen entlang frei definierbarer Vektoren mit programmierbaren Spitze-Probe- Abstand ausführbar sind, was eine Verwendung als Nanomanipulator ermöglicht.

Die hier verwendete Version des *SVC4CP*-Steuerprogramms ermöglichte es, dass Manipulationsvektoren mit kommerziellen Vektorgrafikprogrammen (hier: *CorelDraw*) durch einfaches Zeichnen vorgegeben werden konnten und somit auch komplexe Kombinationen von Vektoren relativ einfach definierbar waren. Durch Abspeicherung im Dateiformat *HPGL* (Plotterdatei) wurde ein Datensatz erzeugt, der vom Steuerprogramm interpretierbar war, um Spannungswerte zur Steuerung der lateralen Piezo-Bewegung (x,y-Richtung, vgl. Abb. 2.4) zu errechnen. Der *HPGL*-Datensatz enthielt die Information zu zwei verschiedenen Arten von Vektoren: die gezeichneten Manipulationsvektoren selbst sowie die automatisch erzeugten Positionierungsvektoren zum Anfahren der Startpunkte der Manipulationsvektoren.

Die Manipulationsvektoren wurden von der Spitze mit einem verringerten Abstand zur Probe von ca. 0,3 nm (ähnlich der Absenkung des Zeichenstiftes eines Plotterdruckers zum Zeichnen einer Linie) ausgeführt, um die repulsive Wechselwirkung zwischen Spitze und Adsorbatmolekülen [243] zu erhöhen. Dagegen wurden Positionierungsvektoren mit einem grösseren Abstand zur Probe von 0,9 - 1,0 nm (ähnlich der abgehobenen Bewegung eines Plotterstiftes zur Repositionierung) ausgeführt.

Die verschiedenen Abstände (d.h. die Piezo-Auslenkungen in z-Richtung) für Manipulationen und Positionierungen wurden in Form zweier Spannungswerte (V_{Stift} , $V_{Abgehoben}$) dem Steuerprogramm manuell über ein Menü übergeben. Ebenso manuell wurden auch weitere Bewegungsparameter festgelegt: die Geschwindigkeit der Piezo-Auslenkung (durch Vorgabe als V/s), die Anzahl der Bewegungswiederholungen für die Ausführung eines Manipulationsvektors und - bei Vorgabe mehrerer Vektoren - die Anzahl der Durchläufe des gesamten Manipulationsexperimentes. Durch die manuelle Eingabe liess sich der Parametersatz relativ einfach nach jedem Manipulationsexperiment variieren und damit in bezug auf möglichst definierte Resultate optimieren.

Unmittelbar vor jeder Nanomanipulation wurde der Ausgangszustand des Adsorbats abgebildet, um als Referenz zur Bewertung der Manipulationswirkung zu dienen. Anschliessend wurde über das Steuerprogramm die Scanbewegung angehalten, über einen Schalter der STM-Elektronik manuell von der Spannungsmodulation des Puls-generators auf den z-Ausgang des *SVC4CP*-Manipulators (Ausgabe von V_{Stift} und $V_{Abgehoben}$) umgeschaltet³ und schliesslich die Nanomanipulation ausgeführt. Unmittelbar nach einer Manipulation wurde der Abbildungsmodus wieder gestartet, um das Ergebnis zu dokumentieren.

³Die *SVC4CP*-Spannungsausgänge für die laterale Bewegung (x,y) bleiben immer mit der STM Elektronik verbunden, da sie sowohl für die Manipulation als auch für den Scan benötigt werden.

3.4.4 Tunnelspektroskopie

Tunnelspektren entstanden in Zusammenarbeit mit Dr. Stefan Griessl und wurden mit der kommerziellen STM-Steuerlektronik *SPM 1000*, *RHK Technology* seiner Arbeitsgruppe gewonnen.

Für die Messung der Spektren wurde mittels des *RHK*-Steuerprogramms innerhalb des gewählten Scanbereiches ein 8x8 Gitter definiert. Anschliessend wurde zur programmgesteuerten Aufnahme eines Spektrums die STM-Spitze unbewegt über jeweils einen der Gitterpunkte über der Probe positioniert, die angelegte Spannung innerhalb eines vordefinierten Bereiches durchlaufen und der sich während dieses Durchlaufs verändernde Tunnelstrom $I(V)$ aufgezeichnet (sog. Punkt-Spektroskopie). Um zufällige Signalschwankungen zu unterdrücken, wurden jeweils vier unmittelbar nacheinander gewonnene Spannungsdurchläufe an jedem Messpunkt zu einem einzigen Datensatz gemittelt. Solche Datensätze, darstellbar als I/V -Kurven, wurden anschliessend mit Hilfe des Programms *SPIP* (vgl. Kap. 3.5) unter Anwendung einer Gauss-Filterung geglättet. Zur besseren Interpretierbarkeit der Ergebnisse wurde schliesslich die normalisierte differentielle Leitfähigkeit $(dI/dV)/(I/V)$ berechnet. Dazu wurden die Datensätze der geglätteten Kurven als ASCII-Dateien ausgegeben und in ein *Python*-Script (vgl. Anhang B) eingelesen. Mittels dieses Scripts wurde ein neuer Datensatz berechnet $([(dI/dV)/(I/V)]/V)$ und schliesslich graphisch umgesetzt.

Mögliche topographische Veränderungen der STM-Spitze während der Aufnahme eines Tunnelspektrums, hervorgerufen durch Abtragung von Wolframatomten oder Anlagerung von Adsorbatmolekülen, können die Qualität und Reproduzierbarkeit von Spektren deutlich herabsetzen. Dies macht eine Auswahl der erhaltenen Spektren für eine Auswertung nötig. Um eine objektive Auswahl zu gewährleisten, wurden nur diejenigen Spektren ausgewertet, die alle folgenden hierzu aufgestellten Kriterien erfüllten:

- Kurven von unmittelbar benachbarten Punkte im 8x8 Gitter, die zeitlich direkt hintereinander aufgenommen wurden, müssen sehr ähnlich sein, was zeigt, dass die STM-Spitze vor und nach der Punktspektroskopie im wesentlichen unverändert und daher stabil war.
- Zu den I/V -Kurven muss auch das der Punktspektroskopie unmittelbar vorausgehende sowie sich daran anschliessende STM-Bild in guter Qualität sein, d.h. deutlich eine Adsorbatstruktur erkennen lassen.
- Kurven sollten möglichst S-förmig (symmetrisch) sowie ohne grosse Ausschläge sein, was auf eine hohe Stabilität und Qualität der Spitze hindeutet.

3.5 Bildverarbeitung

Für die Ermittlung von Kalibrierwerten und deren Anwendung zur Korrektur der systematischen Bildverzerrung (vgl. Kap. 2.4.3) sowie für die Vermessung der korrigierten Adsorbatbilder in Kap. 5 wurde das Programm *SPIP* (*Scanning Probe Image Processor*, Version 2.3 von *Image Metrology*) eingesetzt.

3.5.1 Kalibrierung

Als Referenz zur lateralen Kalibrierung [145] wurde die HOPG-Struktur äquivalenter Lagen mit ihren bekannten Gitterparametern verwendet (vgl. Kap. 3.1.1). Die Ermittlung der Kalibrierwerte erfolgte durch ein mehrstufiges Verfahren:

1. Berechnung eines Autokorrelationsbildes aus einer HOPG-Aufnahme:

Da sich die Kalibrierung auf die Gitterparameter einer abgebildeten periodischen Struktur bezieht, wurde aus einer HOPG-Abbildung mit Hilfe der Autokorrelationsfunktion (vgl. Kap. 2.5.1) ein Bild errechnet, das allein die im Rohbild enthaltene Periodizität wiedergibt.

2. Definition der Einheitszelle:

Um die Einheitszelle des HOPG-Gitters möglichst präzise zu erfassen, wurde eine zweidimensionale, schnelle Fourier-Transformation (*2D-FFT*, vgl. Kap. 2.5.2) des Autokorrelationsbildes berechnet, so dass die Bestimmung der Gittervektoren im Frequenzraum vorgenommen werden konnte. Durch die Verwendung des Autokorrelationsbildes anstatt des Rohbildes für die *2D-FFT* liess sich der diffuse Hintergrund im Fourierbild minimieren. Zwei der Fourier-Peaks, deren Richtungsvektoren *annähernd* (wegen der Verzerrung) einen Winkel von 60° einnahmen, wurden digital mit einem Kreis markiert. Die zum jeweils hellsten Fourier-Pixel innerhalb der Kreise zugehörigen Koordinaten wurden vom Programm automatisch ermittelt und das mit diesen Pixeln assoziierte Gitter der periodischen Struktur berechnet. Die sich daraus ergebende Einheitszelle wurde in Form der damit verbundenen Gitterparameter abgespeichert.

3. Vergleich der ermittelten Gitterparameter mit den Referenzwerten:

Die Abweichung der ermittelten Gitterparameter von den eingegebenen Referenzwerten ($|a|=|b|$, $\gamma = 60^\circ$) wurden bestimmt und aus der Differenz die Kalibrierwerte errechnet.

Mit den ermittelten Kalibrierwerten (Korrekturparameter) wurde nun die Bildverzerrung korrigiert. Um eine Übertragbarkeit der Kalibrierwerte auf ein Adsorbatbild zu gewährleisten, wurde nur das Adsorbatbild entzerrt, das unter dem gleichen

Scanwinkel und mit gleicher Scanweite wie das zur Kalibrierung verwendete HOPG-Referenzbild entstand und dem HOPG- Bild in der Aufnahmeolge unmittelbar vorausging.

3.5.2 Vermessung

Durch die Entzerrung der Bilder wurde eine direkte Messung von Winkeln zwischen Struktureinheiten möglich. Um darüber hinaus auch Abstände direkt in der Einheit Nanometer ausmessen zu können, wurde ein Umrechnungsfaktor ermittelt, der angibt, wie viele Nanometer einem Bildpunkt (Pixel) entsprechen. Als Grundlage für die Ermittlung diente das Autokorrelationsbild des entzerrten HOPG-Referenzbildes. Durch die Autokorrelation bezog sich die Vermessung auf die eindeutig lokalisierbaren Wahrscheinlichkeitsmaxima (dargestellt als Helligkeitsmaxima) und konnte so mit hoher Genauigkeit vorgenommen werden.

Zur Bestimmung des Umrechnungsfaktors wurde eine Profillinie durch mehrere der hellsten, zueinander benachbarten Autokorrelations-Peaks gelegt. Mit der Profildarstellung wurden Unterschiede in der Helligkeit der Pixel (Wahrscheinlichkeiten) als Höhenunterschiede verdeutlicht, so dass Extremwerte als Bezugspunkte für die Messung leichter erkannt werden konnten. Die Einbeziehung mehrerer Peaks in die Bestimmung diente zur Verringerung des systematischen Messfehlers.

Durch die Messung der Pixel-Anzahl P entlang der Profillinie zwischen Peak 1 und Peak n und der Kenntnis des Abstandes zwischen zwei benachbarten Peaks - der Gitterkonstanten äquivalenter Lagen (0,246 nm bei STM-Bildern von Graphit) - konnte der Umrechnungsfaktor U für Graphit über die Beziehung

$$U = (n - 1) \frac{0,246 \text{ nm}}{P} \quad (3.1)$$

gewonnen werden. Mit dem ermittelten Umrechnungsfaktor wurde die jeweilige Pixel-Anzahl der Bildbreite und Bildlänge des entzerrten Adsorbatbildes multipliziert und so in einen Nanometer-Wert konvertiert.

Die errechneten Nanometer-Werte wurden über ein Eingabemenü als neue Bildparameter (anstelle der ursprünglichen Pixelanzahl) eingesetzt. Durch diese generelle Konvertierung konnten aufwendige Einzelkonvertierungen vermieden und somit Abstände zwischen ausgewählten Punkten direkt in der Einheit *Nanometer* gemessen werden. Dazu wurden verschiedene Profillinien durch die zu vermessende Struktur gelegt und in den entsprechenden Höhenprofilen⁴ jeweils die beiden Bildpunkte markiert, deren gegenseitiger Abstand vom Programm angezeigt werden sollte.

⁴Die Höhenprofil-Darstellung dient nur als Hilfsmittel zur Vermessung und stellt bei STM-Bildern keine unmittelbare Wiedergabe einer Topographie dar (vgl. Kap. 2.4.1).

3.6 Computerchemische Berechnungen

Computerchemische Simulationen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Ferdinand Jamitzky, Leiter der Theorie-Arbeitsgruppe *NanoBioInformatics* am Department für Geo- und Umweltwissenschaften, LMU München, Arbeitsgruppe Prof. Heckl, sowie Thomas Markert, Abteilung Theoretische Chemie, Universität Ulm, Arbeitsgruppe Prof. Axel Groß, durchgeführt.

Für molekularmechanische Berechnungen wurde das Softwarepaket *Cerius²* von *Accelrys Inc.* verwendet. Dabei wurde das Kraftfeld *Dreiding II* [45] für die Berechnung des energetischen Minimums herangezogen. Als Ausgangsbasis für die Berechnungen wurden Adsorbat-Strukturparameter verwendet, die mittels der Software *SPIP* aus zuvor kalibrierten STM-Bildern ausgemessen wurden. Aus dem Vergleich der gemessenen Strukturparameter des Adsorbats und der bekannten Parameter des Substrats wurde eine Transformationsmatrix erstellt, mit der sich das Adsorbatgitter und das Substratgitter wechselseitig überführen liess. Mit dieser Matrix wurde nun eine mit dem Adsorbatgitter kommensurable Substratzelle in *Cerius²* erstellt. Anschliessend wurden periodische Randbedingungen und Grenzen für die Berechnung gesetzt: Die Anzahl der kommensurablen Substratzellen, die berechnet werden sollen, wurde für das jeweilige Adsorbat festgelegt. Zudem wurde definiert, dass genau zwei Substratschichten in die Berechnung einzubeziehen sind, wobei die untere Substratschicht als fixiert, die Oberflächenschicht dagegen als frei beweglich modelliert wurde. Auf dieser Basis wurden nun verschiedene Strukturvorschläge, die mit den gemessenen Adsorbat-Strukturparametern vereinbar waren, als Startkonfigurationen für die Kraftfeldrechnungen modelliert und schliesslich Energieminimierungen durchgeführt. Durch die empirisch abgeleiteten Startkonfigurationen liessen sich viele lokale energetische Minima ausschliessen, was den Rechenaufwand zur Ermittlung des Gleichgewichtszustandes einer Monolage erheblich reduzierte.

Für Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen (DFT-Berechnungen) zur Simulation von STM-Bildern wurde das Softwarepaket *VASP (Vienna ab-initio Simulation Package)* [244] verwendet. Halbleiter-Bandlücken wurden im Rahmen der generalisierten Gradientennäherung (engl.: *generalised gradient approximation*) [245] unter Verwendung sog. „ultraweicher Pseudopotentiale“ (engl. *ultrasoft pseudopotentials*) [246, 247] ermittelt, während DFT-simulierte STM-Abbildungen von Molekülen im Rahmen der *Tersoff-Hamann-Näherung* [138] berechnet wurden.

Kapitel 4

Supramolekulare Festphasenbenetzung

4.1 Probleme des konventionellen PTCDA/8CB- Adsorptionsmodells

Das Molekül PTCDA wird in der Forschung vielfach als Modellsystem organischer Halbleiter herangezogen. Zahlreiche Forschungsansätze beziehen sich auf die Untersuchung von Eigenschaften, die PTCDA in Form von dünnen Schichten und Monolagen auf Kristallsubstraten zeigen (vgl. Kap. 3.1.2). Die klassische Präparation solcher Adsorbate erfolgt dabei durch Molekularstrahlepitaxie (MBE) im Ultrahochvakuum.

Als Alternative zu dieser technisch sehr aufwendigen Präparation wurde in [218] ein Verfahren vorgestellt, bei dem die Adsorption von PTCDA auf Graphit bei Umgebungsbedingungen (Raumtemperatur, Luft) durch Vermittlung des Flüssigkristalls 8CB erfolgt. Dabei bilden sich Monolagen mit Strukturen aus, die denjenigen durch MBE erzeugten Monolagen gleichen (vgl. Kapitel 6).

Als Modell zum Adsorptionsvorgang wurde in [218, 242] zugrundegelegt, dass PTCDA als Farbstoff gelöst in 8CB als Lösungsmittel vorliegt, PTCDA Moleküle somit aus einer Lösung heraus auf Graphit adsorbieren. Diesem Modell entsprechend sollte es sich demnach um eine typische Adsorption an der fest-flüssig- Grenze handeln.

Nach eigenen Untersuchungen stösst dieses Adsorptionsmodell jedoch auf mehrere Widersprüche. Die folgenden Beobachtungen machen dies deutlich.



Abbildung 4.1: Gemisch mit einem Gewichtsanteil von 0.06 % PTCDA in 8CB. durch wiederholte Zentrifugierung. (a) Sediment nach der ersten Zentrifugierung. (b) Sediment nach Zentrifugierung des Überstandes aus (a). (g) Probe nach der 7. Zentrifugierung. Die Abbildung ist eine kontrastverstärkte Version des Originalfotos.

Stabilität erzeugter Fehlstellen im Adsorbat

Aus PTCDA-Adsorbatdomänen, die aus PTCDA/8CB-Mischungen entstehen, lassen sich Moleküle durch STM-Nanomanipulationen extrahieren, wobei die erzeugten Fehlstellen mehrere Stunden bis Tage stabil bestehen bleiben können. Für eine ausführliche Beschreibung dieser Experimente sei auf das Kapitel 6 verwiesen.

Eine Erklärung dieser Beobachtung stösst auf grosse Schwierigkeiten, wenn von der Vorstellung ausgegangen wird, dass PTCDA-Moleküle in 8CB gelöst vorliegen. Denn in diesem Fall sollten unmittelbar nach einer Extraktion Moleküle aus dem Flüssigkeitstropfen heraus neu adsorbiert werden und sich demzufolge Fehlbereiche sofort wieder schliessen. Tatsächlich zeigen eigene Experimente mit Adsorbat aus reinem, flüssigkristallinen 8CB [250] sowie Experimente anderer Gruppenmitglieder mit Adsorbatlagen, die aus Lösungen heraus entstehen [270], dass STM-Nanomanipulationen unter den hier vorgestellten Bedingungen (vgl. Kap. 3.4.3) an der fest/flüssig-Grenze keine im anschliessenden Abbildungsscan noch nachweisbare Wirkung auf den supramolekularen Verband hinterlassen.

Das Ausbleiben einer sofortigen Ausheilung von erzeugten kleinen Fehlbereichen in PTCDA-Adsorbaten lässt sich daher mit der Vorstellung von PTCDA-Molekülen, die in 8CB gelöst an der fest/flüssig-Grenze adsorbieren, nicht vereinbaren.

Löslichkeitsanalysen

Zur quantitativen Eingrenzung der Löslichkeit von PTCDA in 8CB wurden Sedimentationsanalysen (vgl. Kap. 3.3) vorgenommen.

Für eine Grobabschätzung der Löslichkeit wurde zunächst eine Sedimentationsreihe

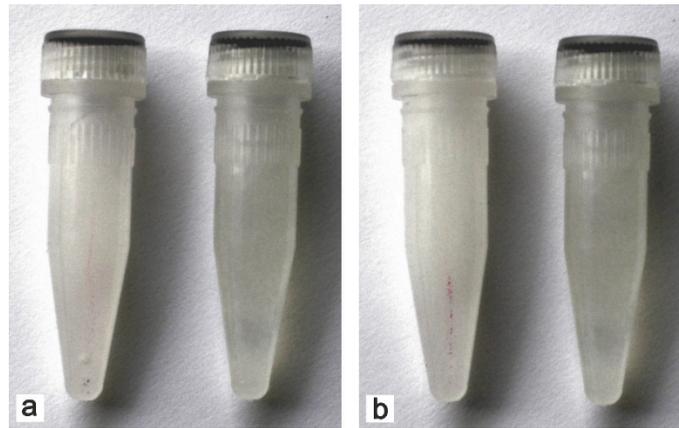


Abbildung 4.2: Löslichkeitsanalysen von PTCDA und QAC durch Zentrifugierung der Adsorptive in erhitztem 8CB. (a) PTCDA, (b) QAC.

angelegt. Dazu wurde eine deutlich sichtbare Menge PTCDA (0.06 Gewichtsprozent) in 8CB eingebracht und das Gemisch zentrifugiert. Anschliessend wurde der erwärmte, verflüssigte Überstand über das Sediment in einen neuen Tubus abgegossen und schliesslich erneut abzentrifugiert. Das in Abb. 4.1 dokumentierte Ergebnis zeigt, dass nach der siebten Zentrifugierung der Sedimentationsreihe (Abb. 4.1 (g)) kein löslicher Anteil zu erkennen ist. Daraus folgt, dass keine Löslichkeit besteht oder eine sehr geringe Restlöslichkeit vorhanden ist, die unterhalb der hier gegebenen Nachweisgrenze liegt.

Um eine Restlöslichkeit quantitativ genauer einzugrenzen, wurde eine möglichst geringe Menge PTCDA (0,004 Gewichtsprozent) in 8CB eingewogen und durch Abzentrifugieren (vgl. Kap. 3.3) ermittelt, ob sich selbst bei diesem minimal einstellbaren Gewichtsanteil eine optisch nachweisbare Menge Sediment bildet. Das Ergebnis (Abb. 4.2 (a)) zeigt, dass sich trotz der extrem geringen Menge PTCDA in 8CB ein deutlich sichtbares Sediment in Form eines körnigen Streifens an der Vorderseite der Tubuswand gebildet hat, während das 8CB farblos milchig blieb.

Aus dem Ergebnis lässt sich schliessen, dass eine Löslichkeit - falls sie überhaupt vorhanden ist - weit unterhalb von 0,004 Gewichtsprozent PTCDA in 8CB (entsprechend einem molaren Verhältnis von PTCDA : 8CB = 1 : 34.500) liegen muss.

Schlussfolgerung

Die Resultate weisen darauf hin, dass es sich beim Gemisch PTCDA/8CB entgegen der Beschreibungen in [218, 242] nicht um eine Lösung von PTCDA in 8CB handelt. Vielmehr sind die Ergebnisse mit dem Vorliegen einer Suspension von festen PTCDA-Partikeln in 8CB als Matrix vereinbar. Demnach wirkt 8CB als Bindemittel.

4.2 Vergleich mit dem Gemisch QAC/8CB

Wenn PTCDA nicht als Farbstoff gelöst, sondern als praktisch unlösliches Pigment (vgl. Kap. 2.3.3) in 8CB als Bindemittel suspendiert ist, und wenn sich aus dieser Suspension heraus hochgeordnete Monolagen auf Graphit ausbilden (vgl. Kap. 6), sollten auch andere mit PTCDA vergleichbare Pigmentpulver, vermengt mit 8CB, zu einem *self-assembly* von Monolagen auf Graphit führen. Um dies zu testen, wurde unter sonst gleichen Präparationsbedingungen (vgl. Kap. 3.2.3) das PTCDA durch das Pigment QAC ersetzt, bei dem es sich ebenfalls um ein kondensiertes heterozyklisches Ringsystem handelt (vgl. Kap. 3.1.2).

Adsorbatbildung

Wie in Kapitel 5.1 ausführlich dargelegt wird, kommt es auch bei QAC-Proben zur Bildung von Domänen unterschiedlicher Orientierung auf der Graphitoberfläche. Die Untersuchung der Domänenstruktur macht deutlich, dass sich die linear verlaufenden Ketten, aus denen die Domänen bestehen, mit einer über das Kraftfeldverfahren berechneten supramolekularen Kette aus QAC-Molekülen decken (Abb. 5.2) und es sich somit um Adsorbatdomänen aus QAC-Monolagen handelt.

Diese Ergebnisse machen deutlich, dass auch QAC über das Probenpräparationsverfahren der Mischung mit 8CB, wie es in Abschn. 3.2.3 beschrieben wurde, zur Adsorption auf Graphit gebracht werden kann.

Löslichkeitsanalyse

Um zu prüfen, ob die Adsorbatbildung von QAC ebenfalls aus einer möglichen Suspension von QAC in 8CB heraus erfolgt, wurden Löslichkeitsanalysen durchgeführt.

Zur Bestimmung einer Löslichkeitsobergrenze wurde eine minimal wägbare Menge QAC (10 μg) so mit 8CB vermischt, dass sich ein molares Verhältnis von 1 Mol QAC zu $1,09 \cdot 10^5$ Mol 8CB und somit eine Konzentration von rund 10 ppm QAC ergab. Nach Erwärmung und Zentrifugieren dieser Probe (vgl. Abschn. 3.3) wurde untersucht, ob sich aus dieser geringen Menge heraus noch QAC-Sediment an der Tubuswand nachweisen lässt. Wie das Ergebnis in Abb. 4.2 (b) zeigt, hat sich trotz der sehr geringen eingewogenen Menge QAC ein nachweisbares Sediment in Form eines rötlichen Streifens an der Tubuswand gebildet, während das 8CB farblos blieb. Aus dieser gut erkennbaren Menge lässt sich schließen, dass eine Löslichkeit weit unterhalb von 10 ppm QAC in 8CB liegen muss¹.

¹Folgeexperimente auf Basis einer Verdünnungsreihe legen nahe, daß eine Löslichkeit unter 1ppm liegen muß. Die Unsicherheit in der Mengenbestimmung ist jedoch höher. Als Ergebnis läßt sich jedoch aussagen, daß eine evtl. Restlöslichkeit tatsächlich *weit unterhalb* von 10 ppm liegen muß.

Über folgende Berechnungen wurde nun ermittelt, wie gross eine mögliche Restlöslichkeit des QAC theoretisch sein muss, um die im STM beobachtbare hohe Adsorbatbedeckung zu erklären. Eine vollständige Bedeckung von HOPG durch ein QAC/8CB-Gemisch konnte mit einer Gemisch-Menge von minimal 0,49 mg erzielt werden. Bei einem Anteil von 10 Gewichts-% QAC-Pulver in 8CB errechnet sich damit der Anteil von reinem 8CB auf 0,44 mg (0,49 mg - 0,049 mg = 0,44 mg). Nach der Formel

$$\Delta_m = \frac{\Delta_g}{M} \cdot N_A \quad (4.1)$$

ergibt sich die Anzahl der auf HOPG aufgetragenen 8CB Moleküle Δ_m zu $9,10 \cdot 10^{17}$. Dabei bezeichnet Δ_g die aufgetragene Menge in Gramm, M das Molekulargewicht ($M_{8CB}=291,4362$ g/Mol) und N_A die Avogadro-Konstante.

Durch Vermessung der Einheitszelle von QAC-Adsorbat (vgl. Abbildung 5.3) ergibt sich eine Fläche von $1,14 \text{ nm}^2$. In dieser Fläche ist genau ein QAC Molekül enthalten. Da HOPG-Kristalle mit einer Oberfläche von rund 1 cm^2 verwendet wurden, errechnet sich die Gesamtzahl von adsorbierten QAC Molekülen auf einem HOPG Kristall zu 10^{14} QAC Molekülen ($10^7 \text{ nm} = 1 \text{ cm}$; $1 \text{ nm}^2 \cdot 10^7 = 10^{14} \text{ cm}^2$) gemäss

$$\frac{1 \text{ QAC}}{1,14 \text{ nm}^2} \triangleq \frac{10^{14} \text{ QAC}}{1,14 \text{ cm}^2}.$$

Durch Normierung auf 1 nm^2 ergibt sich:

$$\frac{0,8772 \text{ QAC}}{1 \text{ nm}^2} \triangleq \frac{8,77 \cdot 10^{13} \text{ QAC}}{1 \text{ cm}^2}.$$

Somit wären $8,77 \cdot 10^{13}$ gelöste QAC-Moleküle notwendig, um eine Monolage über 1 cm^2 bilden zu können. Das bedeutet gleichzeitig, dass in den eingewogenen $9,10 \cdot 10^{17}$ 8CB Molekülen mindestens $8,77 \cdot 10^{13}$ QAC Moleküle enthalten sein müssen, um die beobachtete Bedeckung von HOPG durch gelöstes QAC zu erreichen. Durch Normierung dieses Mengenverhältnisses auf 1 QAC Molekül ($9,10 \cdot 10^{17} / 8,77 \cdot 10^{13}$) ergibt sich schliesslich ein Konzentrationsverhältnis von 1 QAC : $1,13 \cdot 10^4$ 8CB. Dies bedeutet letztlich, dass eine Mindestkonzentration von rund 100 ppm gelöstem QAC in 8CB notwendig wäre, um im vorliegenden Experiment zur beobachteten Monolagenbedeckung durch QAC zu führen.

Eine Gegenüberstellung mit der oben ermittelten Löslichkeitsobergrenze von weit unter 10 ppm zeigt klar, dass die Anzahl potentiell gelöster QAC-Moleküle mindestens um den Faktor 10 unterhalb der für die Bedeckung notwendigen Menge liegt.

Um die zusätzlich für die Bedeckung notwendigen Moleküle als gelöstes Adsorptiv zur Verfügung zu haben, muss ein Gleichgewicht zwischen Lösung und Festkörper-

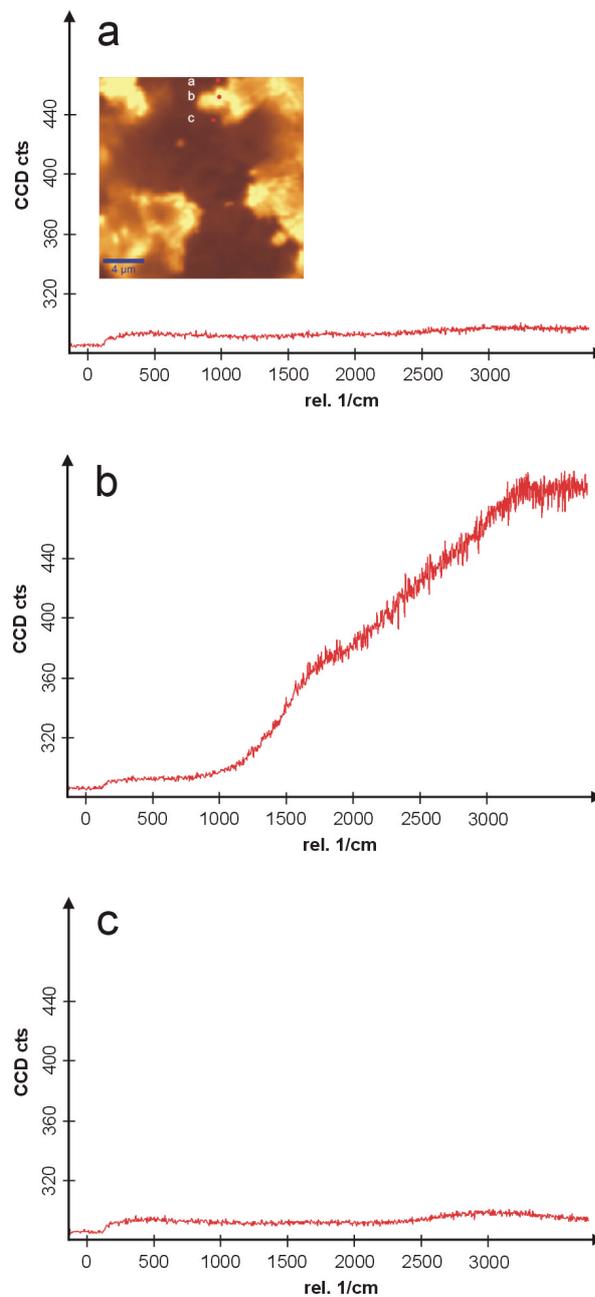


Abbildung 4.3: Konfokale Raman-Mikroskopie und -Spektroskopie eines QAC/8CB-Gemisches, aufgetragen als dünne Schicht auf einen Glasträger. Das Abbild wurde unter Anwendung eines Summenfilters von 2392-3593 Wellenzahlen aus Raman-Spektren errechnet, die an jedem Pixel aufgenommen wurden. Parameter: Punkte pro Linie: 150. Linien pro Bild: 150. Scan-Breite und Höhe: jeweils 20 µm. Integrationszeit: 0,1 s. Scangeschwindigkeit: 15 s/Linie (Trace), 0,25 s/Linie (Retrace). Anregungswellenlänge: 532,11 nm. Aufnahmen: M. Bauer.

phase der Nanokristalle durch Lösung und Diffusion aufrechterhalten werden. Allerdings lässt sich die oben genannte nahezu vollständige Bedeckung von HOPG durch QAC auch bereits unmittelbar nach Auftragen eines Gemisches beobachten. Da bei Raumtemperatur das Flüssigkristall 8CB in der Phase „smektisch A“ mit einer dynamischen Viskosität von 100 mPas vorliegt [224], kann eine relativ schnelle Diffusion der verhältnismässig grossen QAC-Moleküle durch 8CB ausgeschlossen werden. Daher lassen sich die Beobachtungen nur sehr schwer durch eine Vermittlung der Adsorption durch Lösung und Diffusion von QAC innerhalb der 8CB Matrix erklären.

Zusätzlich zur Sedimentation wurde eine Analyse der QAC/8CB-Mischung mittels konfokaler Raman-Mikroskopie in Zusammenarbeit mit M. Bauer, AG Nanomanipulation Dr. R. Stark (LMU), durchgeführt. Ziel der Analyse war es, die Mischung auf Aggregate des QAC hin zu untersuchen, wie sie im Falle einer Suspension zu erwarten wären. Das Mikroskopiebild in Abbildung 4.3 (a) zeigt die räumliche Intensitätsverteilung eines QAC-spezifischen Frequenzbandes. An den mit a, b und c markierten Stellen wurden Fluoreszenzspektren gewonnen und in Abbildung 4.3 einander gegenübergestellt. Im Vergleich wird deutlich, dass sich Areale, wie sie von Stelle „b“ repräsentiert werden, klar von Zwischenbereichen unterscheiden (a, c), in denen die Fluoreszenzintensität und der Spektralverlauf reproduzierbar gering bzw. flach ist. Diese Beobachtung lässt sich mit einer extrem inhomogenen Verteilung des QAC innerhalb des 8CB erklären, was auf das Vorliegen einer Suspension von Nanokristallen und deren Aggregaten zurückgeführt werden kann.

Schlussfolgerung

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass auch bei QAC eine - wenn überhaupt bestehende - extrem geringe Löslichkeit in 8CB besteht. Die deutlich nachweisbare Menge an Sediment in Abb. 4.2 (b) grenzt die Löslichkeit auf einen Wert von weit unter 10 ppm QAC in 8CB ein. QAC ist demnach in 8CB unter den vorliegenden Präparationsbedingungen nahezu unlöslich. Die hohe Bedeckung von HOPG durch QAC im oben genannten Experiment erfordert dagegen eine Restlöslichkeit von mindestens 100 ppm. Vor diesem Hintergrund lässt sich eine Adsorbatbildung allein durch gelöste QAC-Moleküle in 8CB nicht erklären.

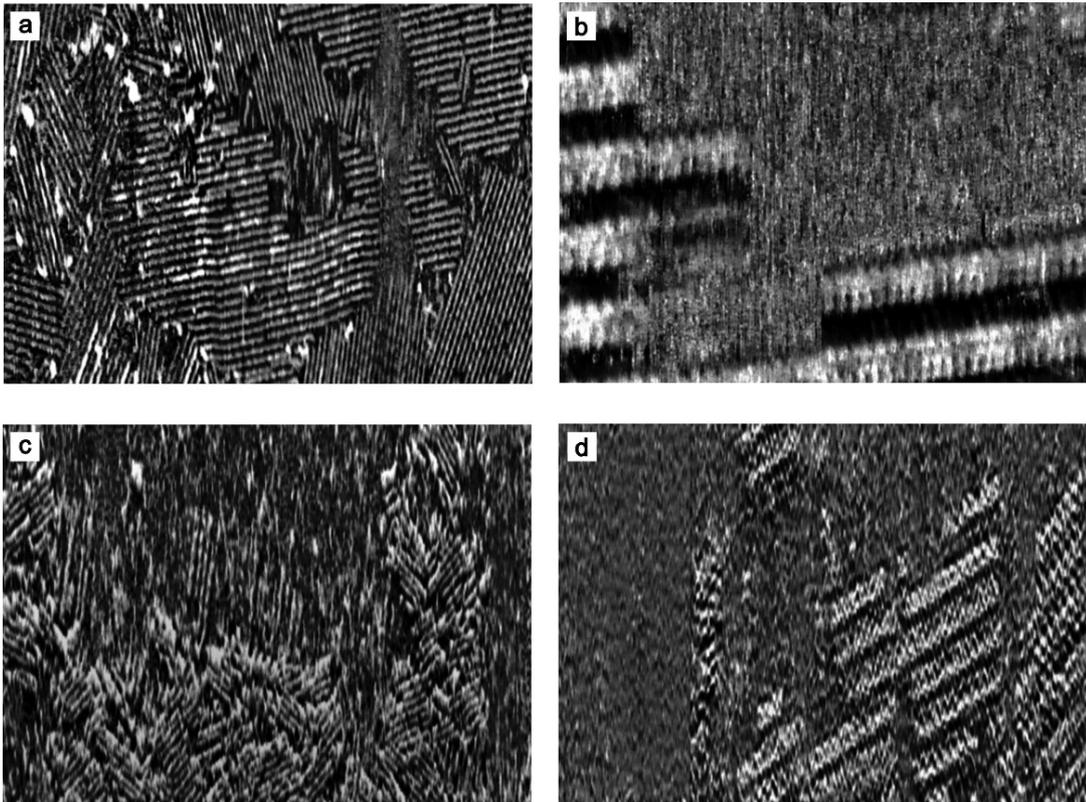


Abbildung 4.4: STM-Aufnahmen von Proben aus einer Mischung von QAC/Vitamin K1 (a,b) und QAC/Alkydharz (c,d). Bildbreite: 13,6 nm (b), 27,9 nm (d).

4.3 Prüfung von Einflussfaktoren auf die Adsorbatbildung

4.3.1 Die mögliche Rolle der Flüssigkristalleigenschaften

Da es sich beim Bindemittel 8CB um ein Flüssigkristall handelt, besteht die Möglichkeit, dass die geordnete Struktur des smektischen 8CB und/oder besondere molekulare Eigenschaften die Adsorption der Pigmentmoleküle auf Graphit vermittelt oder zumindest beeinflusst. Um dies zu testen, wurde unter Beibehaltung eines ausgewählten Adsorptivs (QAC) das Bindemittel 8CB durch andere Substanzen ersetzt. Im Test erwiesen sich Vitamin K1 und Alkydharz (vgl. Kap. 3.1.3) als geeignete Ersatz-Bindemittel.

Um zunächst zu prüfen, ob diese beiden alternativen Substanzen selbst Adsorbate auf Graphit ausbilden und ggf. wie diese Strukturen von QAC-Strukturen unterschieden werden können, wurden reine Vitamin K1- bzw. Alkydharz-Proben mit dem STM

untersucht. Wie sich zeigte, liess sich bei den üblichen experimentellen Bedingungen (Raumtemperatur, Luft) bei keiner der Substanzen eine Adsorbatbildung auf Graphit nachweisen.

Nachdem sich mit diesen Voruntersuchungen ausschliessen liess, dass mögliche Adsorbatstrukturen auch auf das jeweilige Bindemittel selbst zurückgeführt werden können, wurden Mischungen aus Vitamin K1/QAC sowie Alkydharz/QAC hergestellt und Proben mittels STM auf eine Adsorbatbildung hin untersucht. Abb. 4.4 zeigt, dass sich sowohl im Fall von Vitamin K1 (4.4 (a,b)) als auch im Fall des Alkydharzes (4.4 (c,d)) auf der Graphitoberfläche unterschiedlich orientierte Domänen aus zueinander parallelen, kettenförmigen Strukturen mit einer zur Kettenachse nahezu senkrechten Substruktur gebildet haben. Wie ein Vergleich dieser Merkmale mit der in Kapitel 5.1 beschriebenen QAC-Struktur zeigt, sind die Strukturen in Abb. 4.4 typisch für QAC-Adsorbate, wie sie sich auch aus 8CB/QAC-Mischungen bilden.

Aus dieser Beobachtung lässt sich schliessen, dass QAC-Adsorbate auf Graphit unter den gegebenen Präparationsbedingungen nicht nur aus 8CB, sondern auch aus anderen Bindemitteln heraus entstehen und dabei dieselbe supramolekulare Struktur ausbilden. Daraus folgt, dass spezielle Eigenschaften des 8CB wie seine flüssigkristallinen Phasen oder seine Molekülform keine spezifische Rolle bei der Art des hier untersuchten Adsorptionsprozesses spielen und allein die unspezifische Eigenschaft als Bindemittel von Bedeutung ist.

4.3.2 Die mögliche Rolle des STM-Spannungspulsens bei der Adsorbatbildung

Adsorbatstrukturen der hier untersuchten Proben lassen sich in der Regel erst nachweisen, wenn einige Spannungspulse (vgl. Kap. 3.2) an die STM-Spitze gegeben werden. Dies wirft die Frage auf, ob das Spannungspulsen möglicherweise auch selbst zur Adsorbatbildung beiträgt.

Die systematische Anwendung von Spannungspulsen ist erforderlich, da nach Eintauchen der STM-Spitze in den viskosen Film des Adsorptiv/8CB-Gemisches (vgl. Kap. 3.2.3) und anschliessender Annäherung an die Substratoberfläche die Abbildungsqualität der Spitze mangelhaft ist. Der Grund ist, dass nach dem Eintauchen der Spitze in den optisch intransparenten Film (Farbpigmente!) optisch keine Information über den Abstand zwischen Spitze und Graphitoberfläche gewonnen werden kann. Das Ende der Annäherung wird daher über einen leichten, beabsichtigten „crash“ der Spitze in die Graphitoberfläche festgestellt. Dieser mechanische Kontakt vermindert zwar die anfängliche Qualität der Spitze, doch lässt sich die Qualität sehr einfach durch Spannungspulse wieder verbessern, sobald die Spitze mittels Mikrometerschraube etwas zurückgezogen wird. Durch dieses Annäherungsverfahren lässt sich jedoch nicht ausschliessen, dass das Spannungspulsen selbst einen Beitrag zur Adsorbatbildung

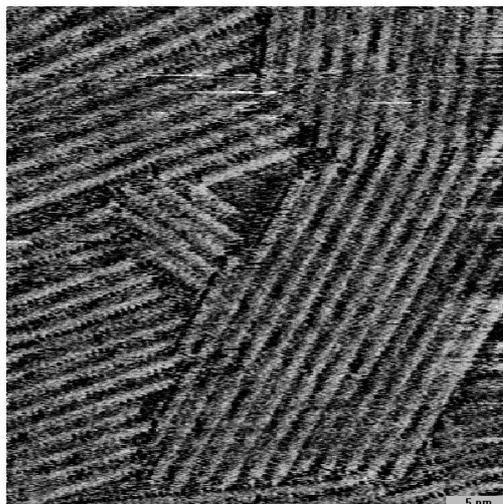


Abbildung 4.5: STM-Aufnahme von Adsorbatstrukturen einer QAC-Probe, abgebildet ohne vorherige Anwendung von Spannungspulsen. Messelektronik: SPM 1000, RHK Technology. Richtung der schnellen Scanbewegung: horizontal. Aufnahme: S. Lappe.

leistet. So lässt sich z.B. vermuten, dass durch das hohe elektrische Feld am Ende der Spitze eventuell ein Zerfall der in der Nähe der Spitze befindlichen Nanokristalle mit anschließender Moleküladsorption auf der Substratoberfläche stattfindet.

Um zu prüfen, ob ein Einfluss des Spannungspulsen auf die Adsorbatbildung besteht, wurde in einer frisch präparierten Probe mit QAC als Adsorptiv mit Hilfe der kommerziellen STM-Steuerelektronik *SPM 1000, RHK Technology* (vgl. Kap. 3.4.4) und unter Verwendung einer PtIr-Spitze eine Annäherung in so feinen Schritten durchgeführt, dass ein „crash“ vermieden werden konnte. Wie das Ergebnis des anschließenden Scans (Abb. 4.5) zeigt, konnte dadurch eine Abbildungsqualität der Spitze erhalten werden, die auch ohne Spannungspulsen noch ausreichend für die Abbildung von Strukturen war. In dieser Abbildung lassen sich Domänen aus linearen, streng parallelen Strukturen erkennen, die im Vergleich mit Ergebnissen aus Kapitel 5 und 7 eine starke Ähnlichkeit mit typischen QAC Monolagen aufweisen. Auch eine Vermessung der Abstände zwischen zwei linearen Strukturen ergibt mit $2,02 \pm 0,05$ nm einen Wert, der mit dem relaxierten Abstand von zwei QAC-Nanodrähten (vgl. Kap. 5) im Rahmen der Messungenauigkeit übereinstimmt.

Aus den Ergebnissen lässt sich schliessen, dass Spannungspulse keinen nachweisbaren Einfluss auf den Prozess der Adsorbatbildung haben.

4.4 Theorie der supramolekularen Festphasenbenetzung

Aus den vorgestellten Beobachtungen lässt sich schliessen, dass es sich bei der Mischung PTCDA/8CB sowie dem Vergleichssystem QAC/8CB nicht um Lösungen handelt, bzw. eine Löslichkeit deutlich unterhalb der hier gegebenen Nachweisbarkeitsgrenze sowie unterhalb der zum beobachteten Adsorbat-Bedeckungsgrad erforderlichen Anzahl gelöster Moleküle liegt (vgl. Abschn. 4.2). Das Flüssigkristall 8CB wirkt demnach als Bindemittel, in dem Pigmentpartikel suspendiert sind. Bei der Bildung von Adsorbat aus dem Mischsystem heraus spielen spezifische Eigenschaften des 8CB in bezug auf seine Molekularstruktur oder seine Flüssigkristalleigenschaften keine Rolle, da sich z.B. QAC- Adsorbate mit gleicher supramolekularer Struktur auch aus Präparaten bilden, in denen 8CB durch andere Stoffe ersetzt wurde.

Da nach diesen Beobachtungen eine klassische Adsorption an einer flüssig/fest-Grenzfläche kaum zu erklären ist, stellt sich nun die Frage, wie es in einem solchen System zur Adsorbatbildung auf Graphit kommen kann.

4.4.1 Hypothese zur Adsorbatbildung

Um den Widerspruch zwischen der spontanen Adsorbatbildung mit hoher Bedeckung des Substrats und der praktischen Unlöslichkeit der Adsorptive aufzulösen, wurde ein alternatives Modell der Adsorbatbildung entwickelt. Für dieses Modell wird angenommen, dass ein Prozess zur Bildung von Adsorbat führt, der unmittelbar zwischen suspendierten organischen Nanokristallen und der Oberfläche des Substrats vermittelt, ohne dass eine Lösung von Molekülen vorausgesetzt wird. Diese Annahme erfordert eine treibende Kraft, die einen spontanen, gerichteten Übergang von Molekülen von der Oberfläche eines Nanokristalls auf die Oberfläche des Substrats bewirkt.

Zur Erklärung dieser Kraft wird folgendes Modell vorgeschlagen: Der grundlegende Prozess des Übergangs von Oberflächenmolekülen der Nanokristalle auf die Substratoberfläche basiert auf einem Vorgang, der prinzipiell vergleichbar ist mit einer Benetzung von Oberflächen durch flüssige Tropfen. Bei einer klassischen Benetzung handelt es sich um einen Vorgang, der zur Ausbreitung eines flüssigen Tropfens auf einer festen Oberfläche führt [251].

Eine Oberflächenbenetzung findet dann statt, wenn die Bedingung

$$\Theta < 90^\circ \quad (4.2)$$

nach Gleichung

$$\cos\Theta = \frac{\gamma_s - \gamma_{sl}}{\gamma_l} \quad (4.3)$$

erfüllt ist. In dieser sog. Youngschen Gleichung [115] bezeichnet Θ den Kontaktwinkel zwischen der ebenen Substratoberfläche und dem darauf liegenden flüssigen Tropfen, γ_s die freie Oberflächenenergie des Festkörpers, γ_l die Oberflächenspannung der Flüssigkeit und γ_{sl} die Grenzflächenenergie zwischen dem Festkörper und der Flüssigkeit. Dabei ist die Bedingung (4.2) erfüllt, wenn gilt:

$$\gamma_s > \gamma_{sl} \quad (4.4)$$

Die grundsätzlich bestimmbaren Grössen Θ und γ_l sind für das STM prinzipiell nicht zugänglich, da topographische Informationen von spektroskopischen stets überlagert werden (vgl. Kap. 2.4.1) und Wechselwirkungskräfte nicht quantitativ bestimmbar sind. Andere mikroskopische Messtechniken wie z.B. das Konfokalmikroskop oder das Rasterkraftmikroskop (AFM) erlauben es zwar, Kontaktwinkel an sehr kleinen flüssigen Tropfen wie Mikrosphären oder Nanotropfen zu messen [252, 253], doch sind auch diese Verfahren für eine Untersuchung des hier vorliegende System ungeeignet. Dies liegt darin begründet, dass bei Vorliegen des angenommenen Benetzungsprozesses statt flüssiger Tropfen - wie bei einer konventionellen Benetzung - kristalline Nanopartikel und damit Festkörper als Quelle für den Adsorbatfilm wirken. Damit ist für das hier beschriebene System eine direkte Anwendung der klassischen Gleichung (4.3) nicht möglich.

Um dennoch eine überprüfbare Hypothese über das hier vorliegende System formulieren zu können, lässt sich folgende Betrachtung anstellen: Eine Benetzung stellt einen Kompromiss zwischen der freien Oberflächenenergie einer aufliegenden Phase und der Wechselwirkungsenergie an der Grenzfläche dieser Phase zur Substratoberfläche dar. Ist die Wechselwirkungsenergie an der Grenzfläche grösser als die Oberflächenenergie der aufliegenden Phase, kommt es zu einer Benetzung des Substrates, da dies zu einer Abnahme der freien Energie des Systems führt [254]. Diese Relation lässt sich auch über Wechselwirkungskräfte in Form der Adhäsionskraft K_A (Anziehungskraft zwischen Teilchen an der Grenzfläche zweier verschiedener Phasen) und der Kohäsionskraft K_C (Anziehungskraft zwischen Teilchen innerhalb einer Phase) ausdrücken. In bezug auf diese Bindungskräfte stellt sich die Benetzungsbedingung somit in folgender Form dar [133]:

$$K_A > K_C \quad (4.5)$$

Durch die Beschreibung der Benetzungsbedingung über die auftretenden Kräfte zwischen einzelnen Atomen bzw. Molekülen lässt sich nun eine computerchemisch berechenbare Relation auf Basis des molekularmechanischen Kraftfeldes (vgl. Kap. 2.6.3) ableiten: Da die im Kraftfeldverfahren berechnete Energiefunktion die Potentialenergie eines chemischen Systems darstellt (vgl. Kap. 2.6.3), auf deren Grundlage die Bindungsenergien von Molekülen sowohl zwischen zwei Phasen (E_{sk}) als auch innerhalb der Oberfläche einer Phase (E_k) berechnet werden können, lässt sich in Anlehnung an (4.5) die Benetzungsbedingung in der Form ausdrücken:

$$E_{sk} > E_k \quad (4.6)$$

Auf Basis von (4.6) kann nun folgende Hypothese formuliert werden: Ein spontaner Übergang von Molekülen aus der Oberfläche des Nanokristalls auf die Oberfläche des Graphits findet statt, wenn es zu einem physischen Kontakt zwischen beiden festen Phasen kommt und dabei die Bindungsenergie zwischen einem Oberflächenmolekül des Nanokristalls und der Graphitoberfläche grösser ist als die Bindungsenergie zwischen den Oberflächenmolekülen des Nanokristalls selbst.

Aus dieser Hypothese ergeben sich folgende Vorhersagen:

- Die Adsorbatbildung sollte selektiv für solche Substanzen sein, bei denen sich die Beziehung (4.6) ergibt.
- Die Vermischung einer solchen Substanz mit einer viskosen Flüssigkeit wie 8CB sollte keine notwendige Bedingung für eine Adsorbatbildung sein und allein ein – wie auch immer zu Stande gekommener – Kontakt zwischen Nanokristallen und Substrat die Bildung von Adsorbatmonolagen einleitet.

Bei einer Adsorption aus einer sehr geringen Restlöslichkeit sollten dagegen Relationen von Bindungsenergien keine Rolle spielen. In diesem Fall sollte 8CB (oder andere Flüssigkeiten) in der Funktion als Lösungsmittel eine notwendige Voraussetzung für eine Adsorbatbildung sein, wobei Unterschiede in der Fähigkeit zur Adsorbatbildung zwischen verschiedenen Substanzen aus unterschiedlichen Löslichkeiten hervorgehen sollten.

Um diese Vorhersagen zu prüfen, wurden Bindungsenergien für verschiedene Substanzen berechnet sowie Adsorptionsexperimente unter Ausschluss viskoser Flüssigkeiten durchgeführt.

Berechnung von Bindungsenergien

Zur Prüfung der Vorhersage, dass eine Adsorbatbildung mit der Erfüllung der Beziehung (4.6) korreliert, wurden computerchemische Berechnungen von Bindungs-

energien mittels Kraftfeldrechnung (vgl. Kap. 2.6.3, 3.6) durchgeführt. Um die Berechnungen auf eine möglichst aussagekräftige Grundlage zu stellen, wurden aus der Reihe der in dieser Arbeit verwendeten Moleküle (vgl. Kap. 5.2.2) diejenigen herangezogen und miteinander verglichen, die folgende Kriterien erfüllen:

- gut erforschte Kristallstruktur (zur exakten Simulation der Kristalloberflächen)
- Moleküle mit zueinander gegensätzlicher Adsorptionsneigung
- das Fehlen einer Adsorbatentwicklung ist durch eine grosse Datenbasis gesichert

Alle Kriterien wurden von QAC und Indigo erfüllt. Beide Moleküle gleichen sich in ihrer linearen Anordnung von planaren Ringen, in der Position und Art der H-Brücken (vgl. Kap. 3.1.2) sowie in ihren Pigmenteigenschaften (vgl. Kap. 2.3.3). Von QAC unterscheidet sich Indigo strukturell nur durch seine zwei verbundenen Indoxyl-Einheiten. In seinem Adsorptionsverhalten unter den hier gegebenen Bedingungen unterscheidet es sich von QAC jedoch deutlich durch das Fehlen einer Adsorbatbildung - ein Sachverhalt, der aufgrund sehr zahlreicher Experimente mit diesem Molekül gut gesichert ist². Dabei konnte durch den Nachweis von 8CB-Adsorbat stets ausgeschlossen werden, dass Indigo-Adsorbat allein in Folge einer mangelnden Abbildungsqualität des STM nicht nachgewiesen werden konnte.

Zur Bestimmung der Relation von Bindungsenergien einer Substanz wurden die Bindungsenergien eines Moleküls jeweils in den verschiedenen Oberflächen des jeweiligen Nanokristalls sowie die Bindungsenergie eines Moleküls auf der reinen (0001) Oberfläche des Graphits ermittelt.

Abbildung 4.6 fasst die Ergebnisse der Berechnungen für beide Moleküle graphisch zusammen. Zu erkennen ist, dass für Indigo die Bindungsenergie eines Moleküls in jeder der Flächen grösser ist als die Bindungsenergie zur Graphitoberfläche, so dass sich eine zu (4.6) umgekehrte Relation ergibt. Dagegen zeigt sich im Falle des QAC, dass die Bindungsenergie eines Moleküls in der Fläche (010) unterhalb derjenigen zur Graphitoberfläche liegt. Damit ist für die Kristallfläche (010) des QAC die Relation (4.6) erfüllt.

Eine Gegenüberstellung der Berechnungsergebnisse mit den experimentellen Beobachtungen zur Adsorbatbildung macht deutlich, dass für diese Systeme die Erfüllung der Beziehung (4.6) mit der Fähigkeit zur Adsorbatbildung korreliert.

Um die Wahrscheinlichkeit einer zufälligen Korrelation einzugrenzen, wurden Bindungsenergien für weitere gut untersuchte Moleküle mit Adsorbatbildung berechnet.

²Auch für Isoindolinon (CAS 5590-18-1) und Isoindolin (CAS 36888-99-0) besteht eine gut abgesicherte Datenbasis zur fehlenden Adsorptionsfähigkeit unter der hier angewandten Präparation, doch eine exakte 3D-Kristallstrukturanalyse ist bisher nicht veröffentlicht.

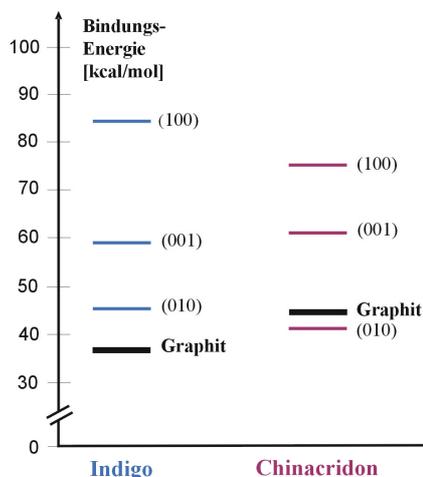


Abbildung 4.6: Berechnete molekulare Bindungsenergien von Indigo und QAC. Die Energien betragen im einzelnen: Indigo: 82 kcal/mol (100), 45 kcal/mol (010), 59 kcal/mol (001), 36 kcal/mol auf HOPG. QAC: 73 kcal/mol (100), 41 kcal/mol (010), 62 kcal/mol (001), 44 kcal/mol auf HOPG. Ergebnisse und Abbildung nach F. Jamitzky und T. Markert.

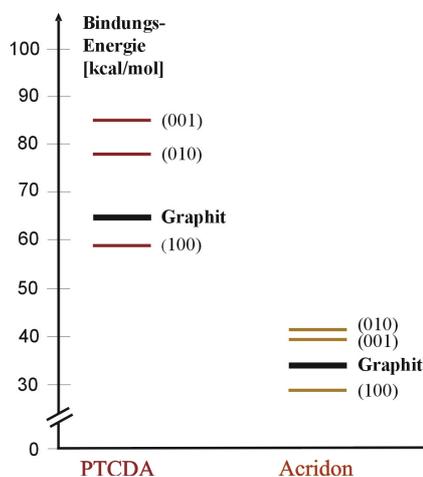


Abbildung 4.7: Berechnete molekulare Bindungsenergien von PTCDA und Acridon. Die geringeren Bindungsenergien von Acridon sind mit einem zu PTCDA um 50% geringeren Molekulargewicht erklärbar. Die Energien betragen im einzelnen: PTCDA: 58,7 kcal/mol (100), 78 kcal/mol (010), 85 kcal/mol (001), 65 kcal/mol auf HOPG. Acridon: 29 kcal/mol (100), 39 kcal/mol (010), 42 kcal/mol (001), 34 kcal/mol auf HOPG. Ergebnisse nach F. Jamitzky und T. Markert.

So sollte sich bei einem kausalen Zusammenhang zwischen Bindungsenergie- Verhältnis und Adsorbatbildungsfähigkeit auch für PTCDA die Beziehung (4.6) wegen seines unter Abschnitt 4.1 beschriebenen Verhaltens ergeben. Wie die in Abbildung 4.7 zusammengefassten Berechnungsergebnisse zeigen, ergibt sich tatsächlich für PTCDA eine Kristallfläche (Fläche (100)), deren Bindungsenergie für ein Molekül unterhalb des entsprechenden Wertes für Graphit liegt. Ein gleiches Resultat ergibt sich für das Molekül Acridon. Damit besteht auch für diese beiden Substanzen eine Korrelation der Adsorbatbildung mit der Erfüllung der Relation (4.6).

Die Ergebnisse stützen somit die Hypothese, nach der ein benetzungähnlicher Vorgang zwischen kristallinen Nanopartikeln und einer Graphitoberfläche zur Bildung einer Adsorbatschicht führt.

Adsorbatbildung ohne 8CB

Eine weitere Möglichkeit zur Prüfung der vorgeschlagenen Hypothese ergibt sich aus folgender Überlegung: Falls tatsächlich molekulare Bindungsenergien der bestimmende Faktor für die Bildung von Adsorbatmonolagen ist und ein benetzungähnlicher Vorgang stattfindet, sollte allein ein Kontakt zwischen Nanokristallen und Substrat eine Adsorption einleiten. Dabei sollte es unerheblich sein, ob dieser Kontakt durch die Auftragung einer Nanokristall- Suspension auf Graphit erfolgt oder auf andere Weise zustandekommt. Folglich wäre die Vermischung der hier verwendeten organischen Halbleiter und Pigmente mit einer viskosen Flüssigkeit wie 8CB keine notwendige Bedingung für eine Adsorbatbildung.

Um dies zu prüfen, wurden Experimente zur Adsorption aus reinem QAC-Pulver, d.h. ohne Vermischung mit 8CB vorgenommen. QAC wurde ausgewählt, da seine Adsorbatstruktur in Form sehr charakteristischer molekularer Ketten auch bei einer verminderten Abbildungsqualität der STM-Spitze leicht identifizierbar ist.

Abbildung 4.8 a-c dokumentiert das Ergebnis eines Experimentes, bei dem eine Spaltspitze reines QAC Pulver direkt auf eine frisch präparierte Graphitoberfläche aufgebracht wurde. In Abbildung 4.8 a-b zeigt sich eine Ansammlung aus flächigen, linearen und haufenförmigen Gebilden. Die Veränderungen zwischen Abbildung 4.8 (a) und (b), insbesondere am rechten Rande der Ansammlung in (a), lassen darauf schliessen, dass es sich um relativ schwach verbundene Nanokristall-Aggregate handelt, aus denen das QAC-Pulver gemäss den Herstellerangaben besteht, und nicht um eine lokal gestörte Graphittopographie, deren Stabilität gegenüber dem STM-Scan wesentlich höher wäre. Eine für QAC-Monolagen typische Adsorbatstruktur von parallelen, supramolekularen Ketten lässt sich in den Bildern a-b jedoch nicht nachweisen. Auch in einem Detailscan eines Haufens (Abb. 4.8 (c)) ist weder auf der Haufenoberfläche noch in dessen Umgebung eine QAC-Adsorbatstruktur auszumachen. Da jedoch in der Umgebung des Haufens die atomare Struktur des Graphits

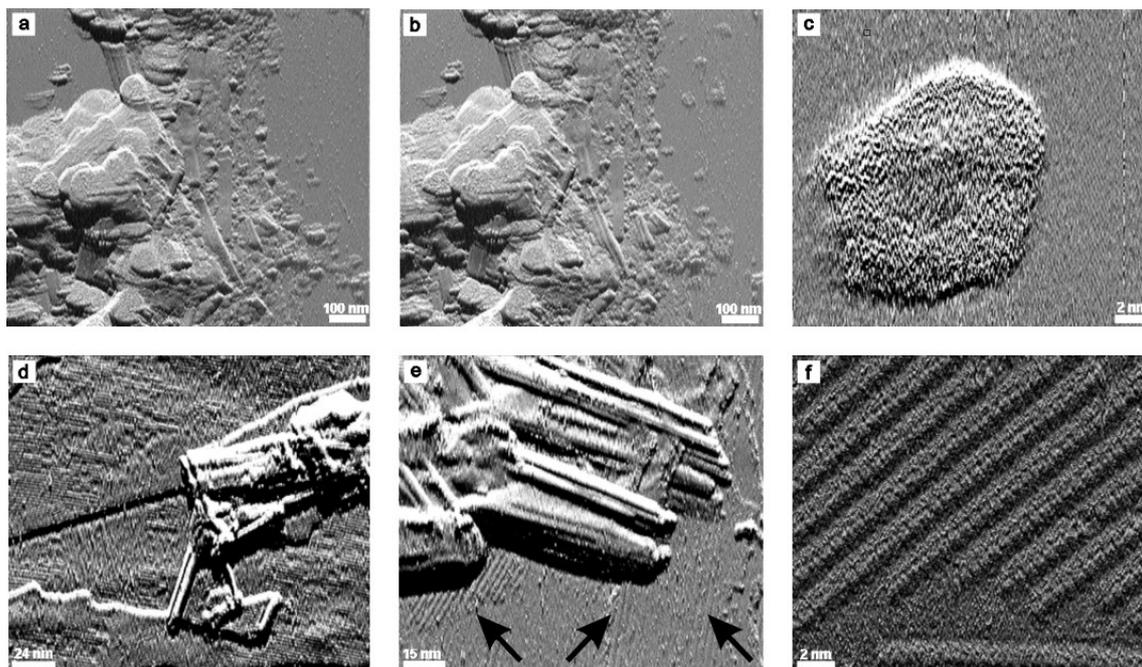


Abbildung 4.8: STM-Abbildungen von Proben mit reinem QAC-Pulver auf Graphit. (a-c): ohne weitere Behandlung der Pulverauflage. (d-f): nach Verreibung von QAC-Pulver auf Graphit und anschliessender Entfernung des QAC-Pulvers durch eine aufgelegte Polymerfolie. Scanparameter: (a-b): $I_t=35\text{nA}$, $U_t=0,10\text{V}$. (c): $I_t=7\text{nA}$, $U_t=0.05\text{V}$. (d): $I_t=55\text{pA}$, $U_t=1\text{V}$ (e-f): $I_t=200\text{pA}$, $U_t=1\text{V}$.

erkennbar ist, lässt sich ausschliessen, dass das Fehlen von QAC-Adsorbatstrukturen auf eine mangelhafte Abbildungsqualität der STM-Spitze zurückzuführen ist.

Der Umstand, dass QAC-Adsorbatmonolagen nach der oben beschriebenen Probenpräparation nicht nachgewiesen werden können, lässt sich damit erklären, dass sich entweder keine Monolagen bilden oder dass diese erst durch Entfernen der Nanokristall-Aggregate freigegeben werden müssen, um nachweisbar zu sein.

Um die letztgenannte Möglichkeit zu prüfen, wurde auf derselben Probe das QAC-Pulver mittels einer Polymerfolie unter sehr leichtem Druck parallel zur Graphitoberfläche verschoben und verteilt. Durch die anschliessende Entfernung der Folie, an der ein grosser Teil des Pulver haften blieb, wurde die Graphitoberfläche von QAC-Aggregaten weitgehend befreit. Nach dieser Probenbehandlung wurde ein Oberflächenareal für STM-Untersuchungen ausgewählt, auf dem optisch kein QAC-Pulver mehr zu erkennen war. Diese Auswahl wurde unter der Annahme getroffen, dass auf solchen Arealen möglicherweise gebildete Adsorbatmonolagen freigelegt wurden.

Abbildung 4.8 (d-f) zeigt das Ergebnis dieser Probenbehandlung. In Abbildung 4.8 (d-e) sind neben den Nanokristall-Aggregaten mit ausgeprägtem topographischen

Anteil im STM-Signal auch völlig ebene Domänen aus streng parallelen, linearen Strukturen zu erkennen. Eine Vermessung dieser parallelen Strukturen anhand der Detailaufnahme (Abb. 4.8 (f)) und ein Vergleich der Resultate mit den Strukturuntersuchungen aus Kap. 5.1 macht deutlich, dass es sich bei diesen Strukturen um die supramolekularen Ketten von QAC-Monolagen handelt.

Aus den Ergebnissen lässt sich schliessen, dass die Bildung von QAC-Adsorbatmonolagen prinzipiell auch ohne Vermittlung des 8CB erreicht werden kann. Damit beschränkt sich die Rolle von 8CB auf die Funktion eines Hilfsmittels, das die Herstellung und Untersuchung von Adsorbatmonolagen lediglich erleichtert. Als Ursache für diesen unterstützenden Effekt kann angenommen werden, dass suspendierte Nanokristalle nach einem Substratkontakt und einer nach Relation (4.6) erfolgten Bildung einer Monolage wieder in Suspension gehen und damit die Adsorbatschicht freigeben.

Damit bestätigen die Beobachtungen die Vorhersage, nach der allein ein direkter Kontakt von Nanokristallen mit dem Substrat eine Adsorbatbildung einleitet und eine Suspendierung von Adsorptivpulver in viskosen Flüssigkeiten wie 8CB keine Voraussetzung für die Entstehung von Monolagen ist. Dies lässt sich als weitere Unterstützung der hier vorgeschlagenen Hypothese werten, nach der die Relation molekularer Bindungsenergien an der Grenzfläche zwischen Nanokristall und Graphitsubstrat der entscheidende Parameter für die Auslösung einer Adsorbatbildung ist.

In einem Kontrollexperiment mit feingemahlenem Pulver des Moleküls Indigo konnten unter sonst gleichen Bedingungen, d.h. nach trockener Aufbringung ohne Vermittlung des 8CB sowie anschliessender Entfernung des reinen Pulvers von der Oberfläche, keine Monolagen auf Graphit nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis kann als weitere Unterstützung der Theorie gewertet werden, dass die Relation molekularer Bindungsenergien der bestimmende Faktor für die Bildung der hier diskutierten Monolagen-Adsorbate ist, da es im Falle des Indigo auch bei einem direkten Kontakt von Indigopartikeln mit dem Substrat zu keiner molekularen Adsorption kommen sollte (vgl. Abb. 4.6).

4.4.2 Theorie zur Adsorption ungelöster Moleküle

Gestützt auf die hier beschriebenen Beobachtungen und Berechnungen lässt sich aus der vorgeschlagenen Hypothese zur Adsorbatbildung folgende Theorie formulieren:

Nanokristalle mit nichtkovalenten Bindungen (sogenannte „*weak molecular solids*“ [251]) wie organische Halbleiter und Pigmente können beim physischen Kontakt mit einer durch starke kovalente Bindungen gebildeten Kristalloberfläche wie Graphit (sogenannte „*hard solids*“ [251]) einem Prozess unterliegen, der sich vom Ergebnis her mit der Benetzung von Oberflächen durch flüssige Tropfen vergleichen lässt. Dieser Prozess führt unter Umgebungsbedingungen zur Ausbildung von geordneten

selbstassemblierten Adsorbat-Monolagen.

Die Monolagen entstehen durch einen spontanen Übergang von Molekülen aus der Oberfläche der Nanokristalle auf die Oberfläche des Graphits, wobei der Übergang an der Grenzfläche der beiden festen Phasen stattfindet. Zu einem Übergang kommt es, wenn sich eine treibende Kraft ergibt, die aus dem Unterschied der Beträge molekularer Bindungsenergien in der Form (4.6) entsteht. Sobald sich an der Benetzungsfläche eines Nanokristalls zum Substrat eine Adsorbat-Monolage gebildet hat, findet kein weiterer Übergang mehr statt, da mit der Monolage eine neue Grenzfläche zum Nanokristall entstanden ist, für die die Relation (4.6) nicht mehr erfüllt ist. Dadurch kommt das Schichtwachstum nach Ausbildung einer Monoschicht von selbst zum Stillstand. Bei einer Suspendierung im Bindemittel bleibt der Nanokristall mobil. Er kann sich dadurch von der Benetzungsschicht z.B. durch Fließbewegungen des Bindemittels beim Auftragen der Suspension auf das Substrat oder durch eine Impulsübertragung der scannenden STM-Spitze wieder entfernen und so die Monolage freigeben.

Für diese Form der Adsorbatbildung und dem *self-assembly* ungelöster Moleküle wird die Bezeichnung „Supramolekulares *self-assembly* durch Festphasenbenetzung“ (engl. „*supramolecular solid/solid wetting self-assembly*“) oder kurz „Supramolekulare Festphasenbenetzung“ vorgeschlagen. Mit „Festphasenbenetzung“ wird ausgedrückt, dass eine Benetzung einer festen, kristallinen Phase (Substrat) durch eine andere feste Phase (supramolekularer Kristall) erfolgt und damit ein *self-assembly* an der fest/fest-Grenzfläche stattfindet.

4.4.3 Abgrenzungen

Der vorgeschlagene Begriff unterstreicht den Unterschied zum *self-assembly* gelöster Moleküle an der Grenzfläche zwischen flüssigen Tropfen und Substrat (Grenzfläche: fest/flüssig) sowie zum Schichtwachstums durch Molekularstrahlepitaxie bzw. Gasphasenabscheidung (Grenzfläche: fest/gasförmig).

In der Literatur zur Katalysatorforschung wird unter dem Begriff „*solid/solid wetting*“ [254] ein Vorgang diskutiert, der mit dem hier vorgestellten Prozess zwar verwandt ist, jedoch allein bei anorganischen Metalloxiden beobachtet wurde und in einem weitaus höheren Temperaturbereich (700 - 1000 °K) sowie über eine weit längere Zeitdauer von mehreren Stunden bis Tagen stattfindet (Pellets auf Oberfläche [255], Mikropartikel auf Oberfläche [256], mechanische Pulvermischung [257]). Eine Verbindung von *solid/solid wetting* mit supramolekularer Chemie und *self-assembly* sowie eine Verwendung im Kontext von organischer Halbleiteradsorption und *bottom-up* Nanofabrikation wurde bislang jedoch nicht beschrieben.

Der in Verbindung mit Molekularstrahl- und Gasphasenepitaxie gebräuchliche Begriff „*wetting layer*“, der sich bei einer Heteroepitaxie mit *Stranski-Krastanov*-Wachstums-

modus auf das anfängliche Schichtwachstum vor Einsetzen eines Inselwachstums bezieht (siehe z.B. [258]), lässt sich vom Prozess der supramolekularen Festphasenbenetzung vor allem über die treibende Kraft abgrenzen, die für die Entstehung eines Adsorbats verantwortlich ist: Diese Kraft ist im Falle des *wetting layers* die kinetische Energie von Molekülen, die z.B. durch den erzeugten Molekularstrahl auf die Substratoberfläche treffen, während bei der Festphasenbenetzung unterschiedliche Potentialenergien eine treibende Kraft erzeugen, die zur Adsorption führt.

Auch bei der sog. „*solid phase-epitaxy (SPE)*“ (z.B. [259]) wird auf klassische Verfahren wie Molekularstrahl- oder Gasphasenabscheidung zurückgegriffen, um eine Anlagerung des gewünschten Materials auf ein Substrat zu erreichen. Dabei bildet sich zunächst ein amorpher Film, der durch Erhitzen des Substrats (ca. 500°C) in eine einkristalline epitaktische Schicht umgewandelt wird. Auch in diesem Fall unterscheidet sich das Verfahren grundlegend hinsichtlich der treibenden Kraft, die zu einer Adsorption bzw. Anlagerung auf dem Substrat führt sowie in der notwendigen Energie und dem experimentellen Aufwand..

Mit dem Begriff „*dry deposition*“ [260] wird schliesslich ein Verfahren bezeichnet, bei dem unter Ultrahochvakuum ein Pulver aus Kohlenstoff-Nanoröhren über eine Glasfaserplatte direkt auf einem Substrat deponiert wird. Bei diesem Ansatz werden bereits durch kovalentes *self-assembly* (vgl. Abschn. 1.2.1) gebildete Strukturen durch mechanischen Kontakt auf einer Oberfläche angelagert. Im Unterschied zur supramolekularen Festphasenbenetzung findet hierbei weder eine strukturelle Neubildung auf der Substratoberfläche statt noch kommt es zu einer Phasenumwandlung. Die Methode ermöglicht eine rein passive Auflagerung isolierter, bereits fertig ausgebildeter Nanostrukturen – geordnete epitaktische Schichten werden nicht erzeugt.

4.4.4 Zusammenfassung

Die hier vorgestellten Beobachtungen werden als Ergebnis eines Adsorbatbildungsprozesses gedeutet, der an der Grenzfläche zwischen zwei festen Phasen (Nanokristall/Substrat) zum *self-assembly* organischer Moleküle führt. Die vorgeschlagene Theorie der „supramolekularen Festphasenbenetzung“ erklärt diesen Prozess als *self-assembly* infolge eines direkten Übergangs von Molekülen aus Nanokristallobertflächen auf ein Graphitsubstrat. Dabei findet ein Übergang unter der Bedingung statt, dass die Bindungsenergie eines adsorbierten Moleküls zur Substratoberfläche grösser ist als die Bindungsenergie eines Moleküls innerhalb einer Oberfläche des Nanokristalls. Diese Bedingung lässt auf eine Ähnlichkeit des Verhaltens der nanoskopischen Kristalle mit einer klassischen Benetzung von Oberflächen durch flüssige Tropfen schliessen, unterscheidet sich von dieser jedoch durch das Vorliegen zweier fester Phasen.

Kapitel 5

Charakterisierung von Festphasenbenetzungs-Adsorbaten

Über das in Kapitel 3.2.3 beschriebene Präparationsverfahren, das nach den Ergebnissen von Kapitel 4 zu einer supramolekulare Festphasenbenetzung führt, konnten im Rahmen dieser Arbeit zahlreiche organische Substanzen zur Adsorption auf Graphitoberflächen unter Umgebungsbedingungen gebracht werden. Einen Überblick über alle Moleküle gibt Abschn. 5.2.2. Aufgrund der hohen Bedeutung von QAC für diese Arbeit (vgl. Kap. 4, 7) wurde eine detaillierte Strukturbestimmung und Charakterisierung durchgeführt, während für die anderen in diesem Kapitel vorgestellten Adsorbate nur auf die Gitterparameter kurz eingegangen wird.

5.1 Chinacridon

5.1.1 Charakterisierung der Ausgangssubstanz

Chinacridon ist als rotes Pulver erhältlich. Die mittlere Korngrösse der Primärpartikel wird mit Werten zwischen 60-70 nm angegeben [174]. Um diese Werte für das hier verwendete Produkt zu überprüfen und einen Überblick über das Aggregationsverhalten der Primärpartikel zu erhalten, wurden Aufnahmen des Pulvers mit einem Rasterelektronenmikroskop in Zusammenarbeit mit K. Macknapp gewonnen.

Abbildung 5.1 zeigt Körner in sehr unterschiedlicher Grösse. Die Vermessung der Korrugation eines ausgewählten Kornes (Abb. 5.1 (b)) ergibt Werte zwischen 60-80 nm für die kleinsten sicher auflösbaren Strukturen. Diese Werte lassen darauf schliessen, dass es sich bei den Substrukturen um Primärpartikel (Nanokristalle) handelt, die sich zu grösseren Aggregaten lose zusammengeschlossen haben. Die nanokristalline Form lässt sich dabei aus Raman-Spektren erschliessen (Abb. 5.6).

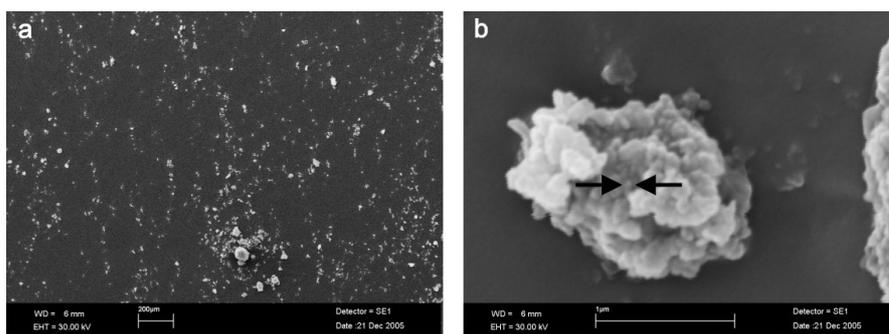


Abbildung 5.1: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme eines QAC-Aggregats. (a) Übersichtsaufnahme einer kleinen Menge QAC Pulver. (b) Detailaufnahme eines ausgewählten Aggregats. Der Durchmesser der durch Pfeile markierten Substruktur beträgt 67 ± 3 nm. Aufnahme: K. Macknapp (Deutsches Museum).

5.1.2 Strukturbestimmung

Die STM-Aufnahme von Abb. 5.2 zeigt, dass sich adsorbierte QAC-Moleküle zu einer supramolekularen Struktur mit linearem Verlauf zusammenschließen. Die Periodizität entlang der linearen Struktur weist eine Gitterkonstante von $0,70 \pm 0,02$ nm auf, während sich für die Breite der Kette ein Wert von $1,63 \pm 0,02$ nm ergibt. Auf Basis dieser Werte wurden Kraftfeldrechnungen (vgl. Kap. 3.6) durchgeführt, deren Ergebnis graphisch dargestellt und über die STM-Aufnahme der QAC-Struktur gelegt wurde. Nach diesen Berechnungen geht die lineare Struktur aus einer durch H-Brücken (dargestellt als Punktlinie) gebildeten supramolekularen Verkettung von flach auf Graphit adsorbierten, parallel zueinander orientierten QAC-Molekülen hervor. Dabei zeigt sich, dass die Linearität der Kette das Ergebnis der sich genau gegenüber liegenden Positionen der H-Donoren und -Akzeptoren im QAC-Molekül ist, was zu einem quasi-eindimensionalen H-Brücken-Netzwerk durch $O \cdots N-H$ Bindungen führt. In der Richtung senkrecht zu diesen Bindungen können sich dagegen nur die wesentlich schwächeren van-der-Waals-Wechselwirkungen ausbilden.

Um Aufschluss über die in Abb. 5.2 zu erkennende submolekulare Helligkeitsverteilung zu erhalten, wurde mittels quantenmechanischen DFT-Berechnungen (vgl. Kap. 3.6) ein simuliertes STM-Bild von QAC erzeugt und über die STM-Abbildung als Grauwertdarstellung gelegt (Abb. 5.2, rechte Überlagerung). Das simulierte Bild zeigt die berechnete lokale elektronische Zustandsdichte des LUMO-Bandes in einem QAC-Molekül. Zu erkennen ist, dass die Zustandsdichte um den zentralen Kohlenstoffring im QAC-Molekül sowie am Ort der sich daran anschließenden beiden heteroaromatischen Ringe erhöht ist, was sich mit der erhöhten Helligkeit im Zentrum der abgebildeten QAC-Kette deckt.

In bezug auf die Abstände zwischen parallel verlaufenden QAC-Ketten innerhalb

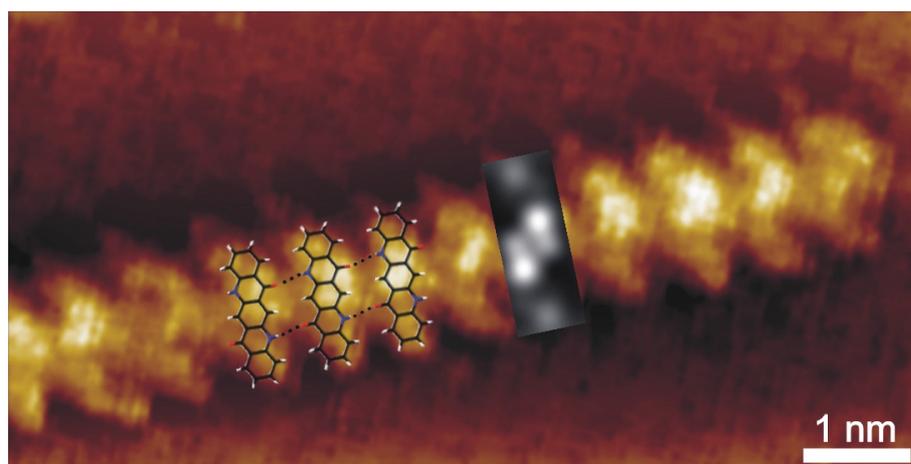


Abbildung 5.2: STM-Aufnahme einer QAC-Kette auf Graphit. $I_t=250$ pA, $U_t=0,9$ V. Der Aufnahme überlagert ist eine kraftfeldberechnete supramolekulare Kette aus QAC (links) sowie ein DFT-simuliertes STM-Bild (rechts).

einer Adsorbatdomäne lassen sich zwei diskrete Werte beobachten, wie das Beispiel von Abb. 5.3 zeigt. So entwickelt sich neben einer dichtesten Konfiguration, dessen Periodizität hier mit dem Gittervektor \mathbf{b} beschrieben wird, noch eine Konfiguration mit grösserem Abstand zwischen den Ketten, für die die Bezeichnung „relaxierte Konfiguration“ eingeführt wird und mit dem Gittervektor \mathbf{b}' gekennzeichnet wird. Somit ergeben sich zwei Sätze von Gitterparametern für die QAC-Struktur:

- Dichteste Struktur: $|\mathbf{a}| = 0,70 \pm 0,02$ nm, $|\mathbf{b}| = 1,63 \pm 0,02$ nm, $\gamma = 87 \pm 1^\circ$.
- Relaxierte Struktur: $|\mathbf{a}'| = |\mathbf{a}|$, $|\mathbf{b}'| = 2,04 \pm 0,02$ nm, $\gamma = 88 \pm 1^\circ$

Um einen Aufschluss über die Ursache der diskreten Abstände zwischen den QAC-Ketten zu erhalten, wurden die Gittervektoren des QAC (Abb. 5.3 oben) mit denen des Graphits (überblendetes Gitter im Abb. 5.3 unten) verglichen. Für diesen Vergleich wurde eine Kalibrierungsaufnahme des Graphits herangezogen, die unmittelbar nach Abb. 5.3 gewonnen wurde. Aus dem Vergleich wurden die folgenden Transformationsmatrizen erstellt, die die Gittervektoren des Adsorbats (\mathbf{a}, \mathbf{b}) bzw. (\mathbf{a}', \mathbf{b}') und des Substrats ($\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2$) ineinander überführen:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 10/3 & 4/3 \\ 7 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{g}_1 \\ \mathbf{g}_2 \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}' \\ \mathbf{b}' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 10/3 & 4/3 \\ 9 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{g}_1 \\ \mathbf{g}_2 \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

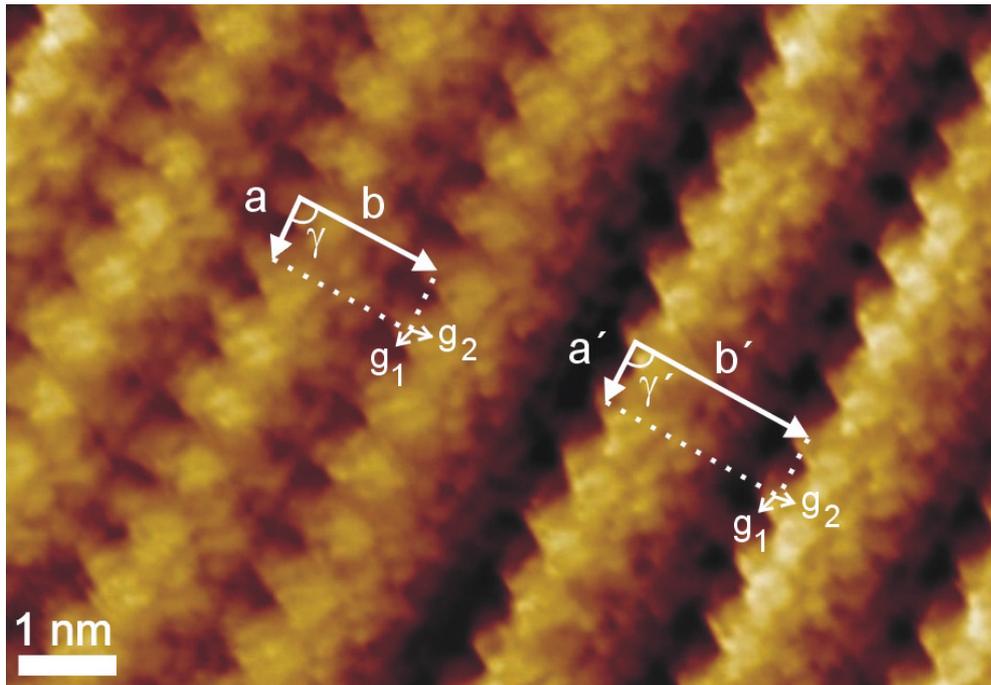


Abbildung 5.3: QAC-Adsorbat mit dichtesten und relaxierten Abständen zwischen den Ketten. Überlagert sind die Einheitszellen beider Strukturen (oben) sowie die die Gittervektoren des Graphitgitters (unten) in ihrer relativen Lage zum Adsorbatgitter. $I_t=230$ pA, $U_t = 1.0$ V.

Wie sich mit 5.1 und 5.2 zeigt, sind beide Adsorbatstrukturen in Richtung des Vektors \mathbf{a} bzw. \mathbf{a}' koinzident mit der Graphitstruktur, während sie in Richtung des Vektors \mathbf{b} bzw. \mathbf{b}' inkommensurabel sind. Der relaxierte Abstand zwischen zwei QAC-Ketten entlang des \mathbf{b}' -Vektors ergibt sich demnach durch ein ganzzahlig Vielfaches des Betrags des Graphit-Gittervektors, das sich zum \mathbf{b} -Vektor ergänzt. Auch grössere Abstände zwischen QAC-Ketten als der relaxierte Abstand können sich ausbilden. Diese lassen sich auf das Fehlen von zumeist einer QAC-Kette in der Periodizität entlang des \mathbf{b} - und/oder \mathbf{b}' -Vektors zurückführen, wie Abb. 5.4 verdeutlicht.

Die Kommensurabilität Ketten-Abstände mit der Graphitstruktur lässt sich dadurch erklären, dass senkrecht zu den QAC-Ketten lediglich schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den QAC-Molekülen auftreten und somit eine deutliche Orientierung der Abstände an der Substratstruktur möglich ist. Dagegen dominieren H-Brückenbindungen entlang der Kette die schwächeren van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und dem Substrat und üben dadurch einen deutlichen Einfluss auf die zwischenmolekularen Abstände entlang der QAC-Kette aus.

Wie die Abbildungen 5.4 und 5.5 zeigen, können sich QAC-Ketten mit verschiedenen gegenseitigen Orientierungen bzw. wechselndem Verlauf ausbilden. Aus der Analyse

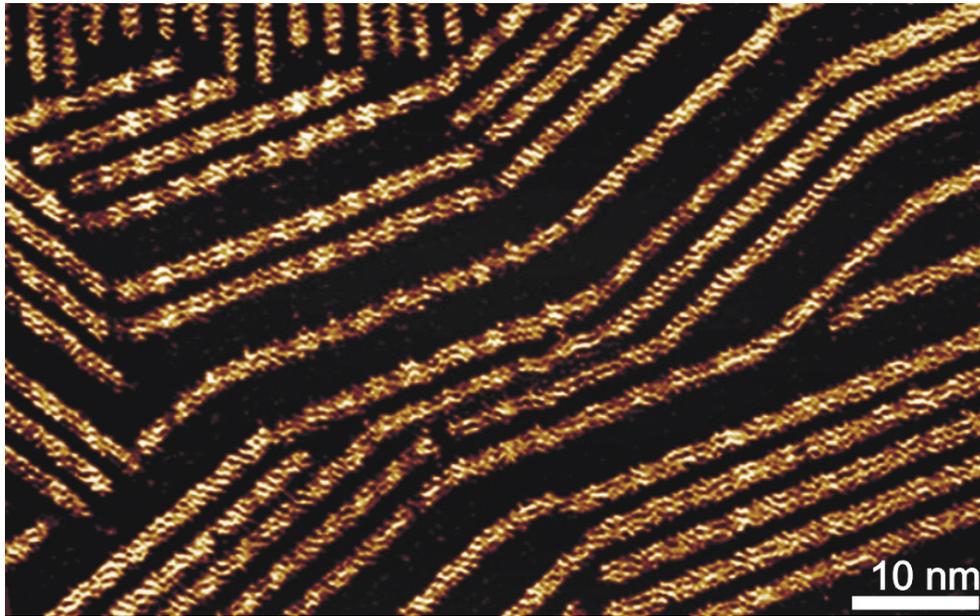


Abbildung 5.4: Richtungsänderungen von QAC-Ketten. $I_t=210$ pA, $U_t=0,90$ V.

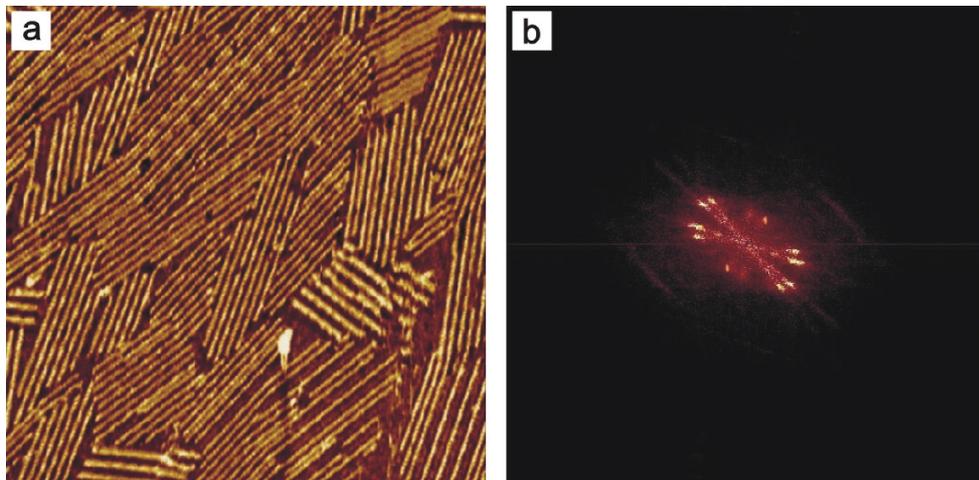


Abbildung 5.5: Richtungen verschiedener QAC-Domänen. (a) STM-Abbildung im Realraum bei $I_t=180$ pA, $U_t=1,0$ V. (b) zweidimensionale FFT der Abbildung (a).

von Fourier-transformierten STM-Abbildungen, die Domänen (Adsorbatbereiche, in denen Ketten zueinander parallel verlaufen) mit verschiedenen Orientierungen zeigen, ergeben sich bis zu sechs Richtungen, die QAC-Ketten auf Graphit einnehmen können. Abb. 5.5 zeigt ein Beispiel für ein Adsorbat mit sechs Wachstumsrichtungen.

5.1.3 Kristallstruktur suspendierter Nanopartikel

Die hier bestimmte zweidimensionale QAC-Adsorbatstruktur, die dem Kettenmotiv der α^I - bzw. β -Phase [248] des polymorphen QAC entspricht, bildet sich unabhängig davon aus, ob als QAC-Adsorptiv die γ - oder die β -Phase (vgl. Abb. 3.2) zur Suspendierung verwendet wurde. Um zu prüfen, ob nach der Suspension noch die ursprüngliche Kristallinität vorliegt oder ob durch die Suspendierung eine zumindest partielle Phasenumwandlung stattfindet, die das Ergebnis der Adsorbatstruktur beeinflusst, wurden Raman-Spektren der γ - und β -Phase sowohl der reinen Pulver als auch der Suspensionen aufgenommen.

Abbildung 5.6 (a-b) zeigt, dass sich das jeweilige, für die polymorphe Phase typische Fluoreszenzspektrum eines in 8CB suspendierten Aggregats von dem Spektrum eines Aggregats in der reinen Form (Insets) nicht unterscheidet. Als Nullprobe wurde zum Vergleich das Raman-Spektrum reinen 8CBs aufgenommen (Abbildung 5.6 (c)).

Aus den Ergebnissen lässt sich schliessen, dass der Suspensionsprozess nicht zu einer Phasenumwandlung der Nanokristallstruktur führt. Dies weist darauf hin, dass die einheitliche, von der γ -Phase verschiedene Struktur der Monolagen eine Folge der Festphasenbenetzung in Verbindung mit Oberflächen-Diffusionsprozessen adsorbierter QAC-Moleküle ist und die ursprüngliche Kristallstruktur der Nanokristalle somit keinen Einfluss auf die sich einstellende Adsorbatstruktur hat.

5.1.4 Charakterisierung der Halbleitereigenschaft

Um die Halbleitereigenschaft von adsorbiertem QAC experimentell zu bestimmen, wurden Monolagen tunnelsepektroskopisch im Modus der Punktspektroskopie (vgl. Kap. 3.4.4) untersucht. Da die Tunnelspektren unter Umgebungsbedingungen gemessen wurden und dadurch ein deutlicher Einfluss von Störungen nicht ausgeschlossen werden konnte, wurden zusätzlich Vergleichsmessungen von reinem HOPG durchgeführt. Die Vergleichsmessungen erlaubten eine Abschätzung der Qualität der Spektren, da bei einer ausreichend hohen Qualität ein klar erkennbarer Unterschied im Verlauf der Spektren aufgrund der verschiedenen elektrischen Eigenschaften von QAC und HOPG erkennbar sein sollte.

Abb. 5.7 zeigt Spektren von QAC und HOPG mit deutlich verschiedenem Verlauf, so dass sich diese für eine Auswertung als geeignet einstufen lassen. Im mittleren

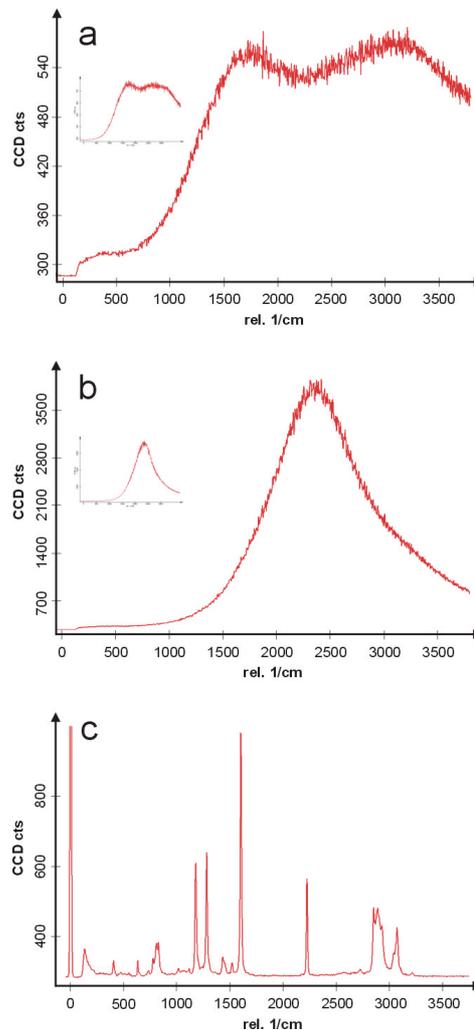


Abbildung 5.6: Raman-Spektroskopie verschiedener polymorpher Kristallstrukturen des QAC. (a,b): Fluoreszenzspektren der verschiedenen, in 8CB suspendierten QAC-Phasen: γ -QAC (a) und β -QAC (b). Insets: Fluoreszenzspektren der jeweiligen QAC-Phasen nicht-suspendierter Nanokristalle (reines Pulver). (c): Raman-Spektrum reinen 8CBs. Integrationszeiten: 0,08 s (a,b), 0,05 s (insets) und 0,1 s (c). Aufnahmen: M. Bauer.

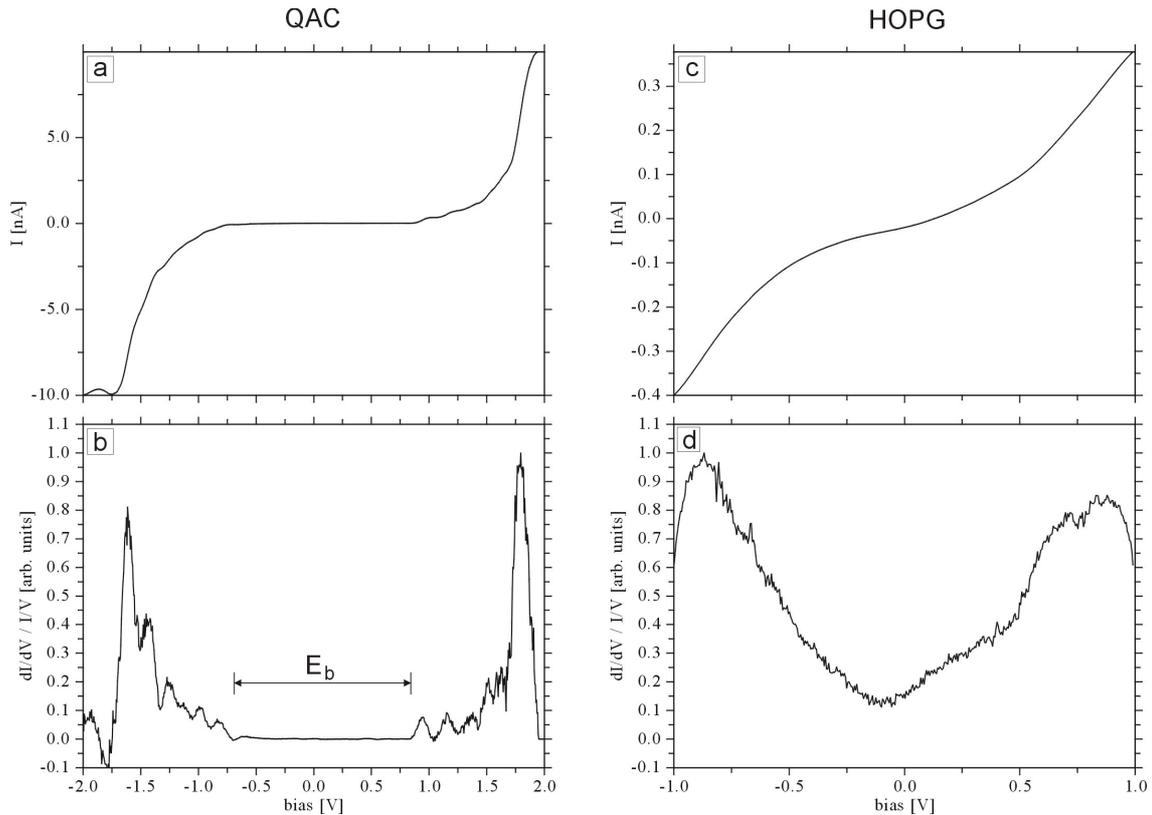


Abbildung 5.7: Unter Normalbedingungen gemessene Tunnelspektren (Punktspektroskopie) von QAC (a-b) und HOPG (c-d). Dargestellt sind jeweils die Leitfähigkeit (a, c) sowie die normalisierte differentielle Leitfähigkeit (b, d). E_b : Bandlücke. Jede Kurve ist das Resultat einer Mittelung über vier Punktspektren und wurde mittels Gauss-Filterung geglättet.

Bereich des QAC-Spektrums ist ein horizontaler Abschnitt ohne erkennbare Steigung zu erkennen. Ein solcher Abschnitt ist charakteristisch für das Vorliegen einer Halbleiter-Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband (vgl. z.B. [249]). Aus der Vermessung dieses Abschnittes ergibt sich als Wert für die Bandlücke E_b ein Betrag von $1,54 \pm 0,02$ eV.

Zusätzlich zur Tunnelspektroskopie wurde eine quantenmechanische Berechnung der Molekülorbitale von QAC mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) (vgl. Kap. 3.6) durchgeführt. Nach diesen Ergebnissen ergibt sich eine Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband von $E_b = 1,5$ eV, was den experimentell ermittelten Wert gut reproduziert.

5.1.5 Fazit

Wie die Strukturbestimmung zeigt, schliessen sich adsorbierte QAC-Moleküle zu linearen, supramolekularen Ketten mit einer zur Graphitstruktur koinzidenten Ausrichtung und kommensurablen gegenseitigen Abständen. Aufgrund der experimentell und computerchemisch bestimmten Halbleitereigenschaft von adsorbiertem QAC sowie der in der Literatur diskutierten elektronischen Koppelung von benachbarten Molekülen in QAC-Kristallen durch die sich ausbildenden H-Brücken [61] lassen sich die supramolekularen QAC-Ketten als organische Nanodrähte betrachten.

5.2 Überblick über weitere Moleküle

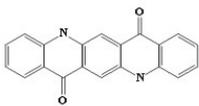
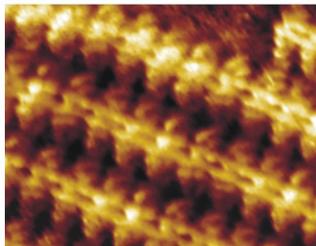
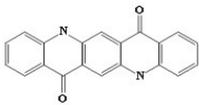
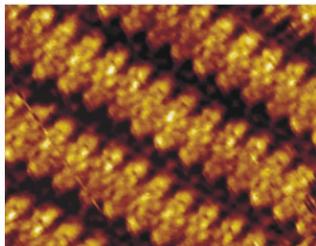
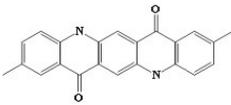
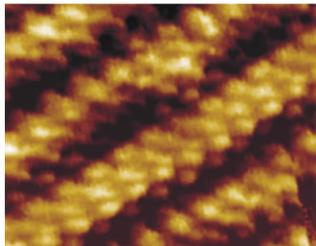
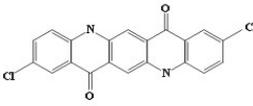
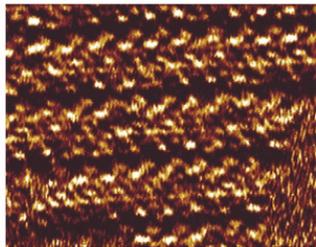
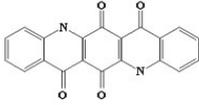
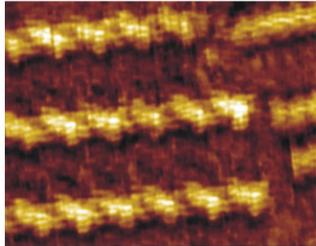
5.2.1 Gitterparameter

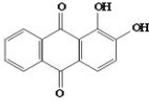
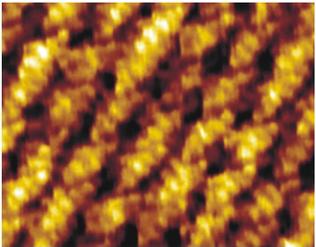
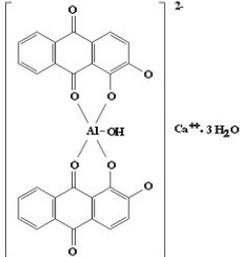
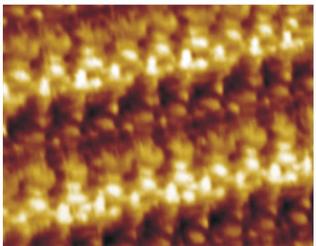
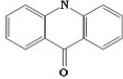
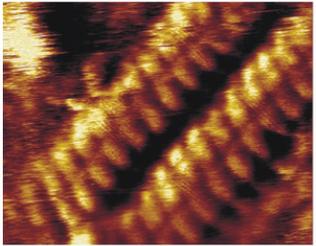
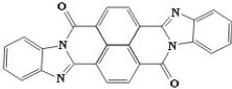
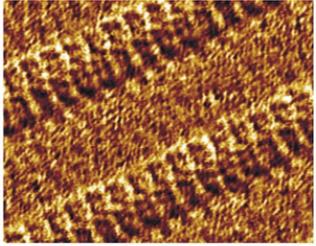
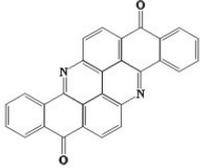
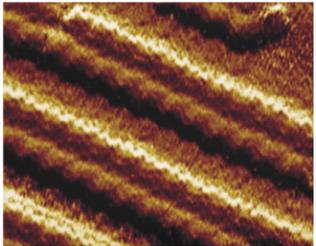
Eine detaillierte Strukturanalyse aller hier untersuchten Moleküle, wie sie in Abschnitt 5.1 für das unsubstituierte QAC vorgenommen wurde, würde den Rahmen dieser Arbeit weit sprengen.

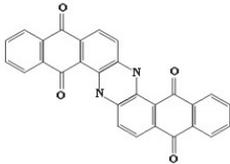
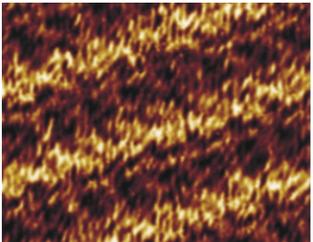
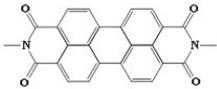
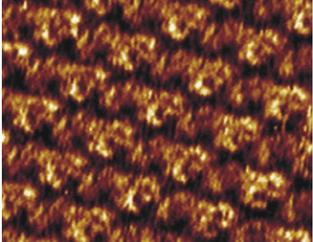
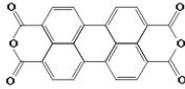
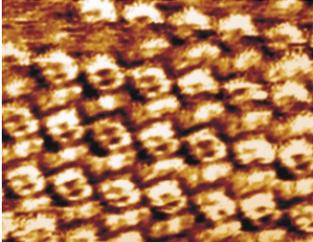
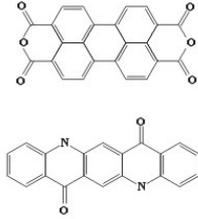
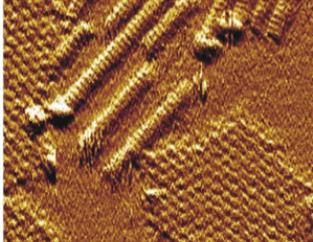
Die folgende Tabelle fasst jedoch in komprimierter Form die hier erstmals ermittelten Gitterparameter aller weiteren Adsorbate zusammen, die durch Festphasenbenetzung erzeugt und mittels STM analysiert werden konnten. Die Parameter des bereits gut erforschten Moleküls PTCDA wurden hier nicht aufgenommen.

Molekül	$ a $	$ b $	γ
Dimethyl-QAC	$0,71 \pm 0,03$ nm	$1,64 \pm 0,03$ nm	$87 \pm 1^\circ$
Dichloro-QAC	$0,71 \pm 0,03$ nm	$1,64 \pm 0,02$ nm	$87 \pm 1^\circ$
QAC-Chinon	$0,64 \pm 0,03$ nm	$3,73 \pm 0,03$ nm	$89 \pm 1^\circ$
Alizarin	$0,88 \pm 0,03$ nm	$0,96 \pm 0,03$ nm	$72 \pm 1^\circ$
Alizarin Al-Komplex	$0,81 \pm 0,03$ nm	$3,13 \pm 0,03$ nm	$72 \pm 1^\circ$
Acridon	$0,81 \pm 0,04$ nm	$2,81 \pm 0,04$ nm	$87 \pm 1^\circ$
Perinon	$0,83 \pm 0,03$ nm	$3,08 \pm 0,03$ nm	$86 \pm 1^\circ$
Flavanthron	$1,81 \pm 0,03$ nm	$2,83 \pm 0,03$ nm	$88 \pm 1^\circ$
Indanthron	$1,12 \pm 0,03$ nm	$1,63 \pm 0,03$ nm	$89 \pm 1^\circ$
Me-PTCDI	$1,26 \pm 0,03$ nm	$1,97 \pm 0,03$ nm	$84 \pm 1^\circ$

5.2.2 STM Aufnahmen

γ - QAC $C_{20}H_{12}N_2O_2$		
β - QAC $C_{20}H_{12}N_2O_2$		
DimethylQAC $C_{22}H_{16}N_2O_2$		
DichloroQAC $C_{20}H_{10}N_2O_2Cl_2$		
QAC-Chinon $C_{20}H_{10}N_2O_4$		

<p>Alizarin</p> <p>$C_{14}H_8O_4$</p>		
<p>Alizarin Al-Komplex</p> <p>$Ca[Al(C_{14}H_8O_4)_2]$</p>		
<p>Acridon</p> <p>$C_{13}H_9NO$</p>		
<p>Perinon</p> <p>$C_{26}H_{12}N_4O_2$</p>		
<p>Flavanthron</p> <p>$C_{28}H_{12}N_2O_2$</p>		

<p>Indanthron</p> <p>$C_{28}H_{14}N_2O_4$</p>	 <p>The chemical structure of Indanthron is a complex polycyclic aromatic hydrocarbon. It features a central benzene ring fused to two indole-like rings, which are further fused to two naphthalene-like rings. The structure is highly symmetric and contains two nitrogen atoms and four oxygen atoms.</p>	 <p>An Atomic Force Microscopy (AFM) image of Indanthron, showing a highly ordered, grid-like molecular structure on a surface. The molecules appear as bright, rectangular spots arranged in a regular pattern.</p>
<p>Me-PTCDI</p> <p>$C_{26}H_{14}N_2O_4$</p>	 <p>The chemical structure of Me-PTCDI (Methyl-Phthalocyanine) is a large, planar macrocyclic molecule. It consists of four nitrogen atoms coordinated to a central point, forming a square-like ring with four carbonyl groups attached to the outer edges.</p>	 <p>An AFM image of Me-PTCDI, showing a highly ordered, grid-like molecular structure on a surface. The molecules appear as bright, rectangular spots arranged in a regular pattern.</p>
<p>PTCDA</p> <p>$C_{24}H_8O_6$</p>	 <p>The chemical structure of PTCDA (Phthalocyanine) is a large, planar macrocyclic molecule. It consists of four nitrogen atoms coordinated to a central point, forming a square-like ring with four carbonyl groups attached to the outer edges.</p>	 <p>An AFM image of PTCDA, showing a highly ordered, grid-like molecular structure on a surface. The molecules appear as bright, rectangular spots arranged in a regular pattern.</p>
<p>PTCDA + γ-QAC</p>	 <p>The chemical structures of PTCDA and γ-QAC (gamma-Quinacridone) are shown. PTCDA is a large, planar macrocyclic molecule with four nitrogen atoms and four carbonyl groups. γ-QAC is a polycyclic aromatic hydrocarbon with a central benzene ring fused to two indole-like rings.</p>	 <p>An AFM image of a mixture of PTCDA and γ-QAC, showing a highly ordered, grid-like molecular structure on a surface. The molecules appear as bright, rectangular spots arranged in a regular pattern.</p>

5.3 Schlussbetrachtung

Die Ergebnisse zeigen, dass sich durch die Anwendung des Prozesses der supramolekularer Festphasenbenetzung eine Reihe verschiedener organische Halbleiter und Pigmente unter sehr einfachen Präparationsbedingungen und ohne chemische Veränderung zu geordneten Monolagen adsorbieren und somit die Einschränkungen und Nachteile konventioneller Strategien zur Adsorption solcher Substanzen umgehen (vgl. Abschnitt 1.3.2). Von Bedeutung ist dieser Vorteil z.B. im Kontext der Entwicklung von Methoden für die sogenannte „*soft lithography*“ [266] – einer Alternative zur Photolithographie, um nanoskopische Strukturen zu erzeugen.

Kapitel 6

Molekulare Datenspeicherung mittels Festphasenbenetzung

6.1 Hintergrund

Aufbauend auf ersten Versuchen zur scan-induzierten Veränderung von PTCDA-Monolagen von C. Ludwig et al. [264] wurde die Grundlage zur Entwicklung einer gezielten molekularen Nanomanipulation mittels PTCDA von Peter Cole [242] in einer Diplomarbeit der Arbeitsgruppe Prof. Heckl geschaffen. Darin wurden Nanoextraktionen von PTCDA-Molekülen beschrieben, die mittels eines dafür entwickelten STM-Nanomanipulators (vgl. Kap. 3.4.3) aus Monolagen entfernt wurden. Die Monolagen selbst wurden über das in [218] veröffentlichte Präparationsverfahren (Mischung PTCDA/8CB) auf Graphit erzeugt.

Gegenüber dem gut entwickelten technischen Aspekt der Nanomanipulation (vgl. Kap. 3.4.3 und Abb. 6.1) blieb bislang jedoch völlig unverstanden, warum sich in einem Adsorbat eines PTCDA/Flüssigkristall-Gemisches überhaupt Fehlbereiche mit molekularen Dimensionen erzielen lassen, deren zeitliche Stabilität von bis zu fünf Stunden bei Raumtemperatur [242] zudem relativ hoch ist.

Das Problem, die Existenz von Fehlstellen und deren zeitliche Stabilität zu erklären, entsteht durch die bislang zugrundegelegte Annahme, dass sich die PTCDA-Monolagen an einer flüssig/fest-Grenzfläche (PTCDA-8CB-Gemisch/Graphit) bilden. Unter der Annahme dieser Art von Grenzfläche wäre zu erwarten, dass durch Nanoextraktionen erzeugte Fehlbereiche sofort wieder durch diffundierende Moleküle aus der Flüssigkeit aufgefüllt werden und daher ein unmittelbar folgender Bildscan keinerlei Veränderung der Monolage zeigen sollte (vgl. Kap. 4.1). Diese Vorhersage ergibt sich empirisch aus wirkungslosen Versuchen von Nanoextraktionen aus Monolagen, die sich an bekannten fest/flüssig-Grenzen wie z.B. gelöstem TMA auf Graphit

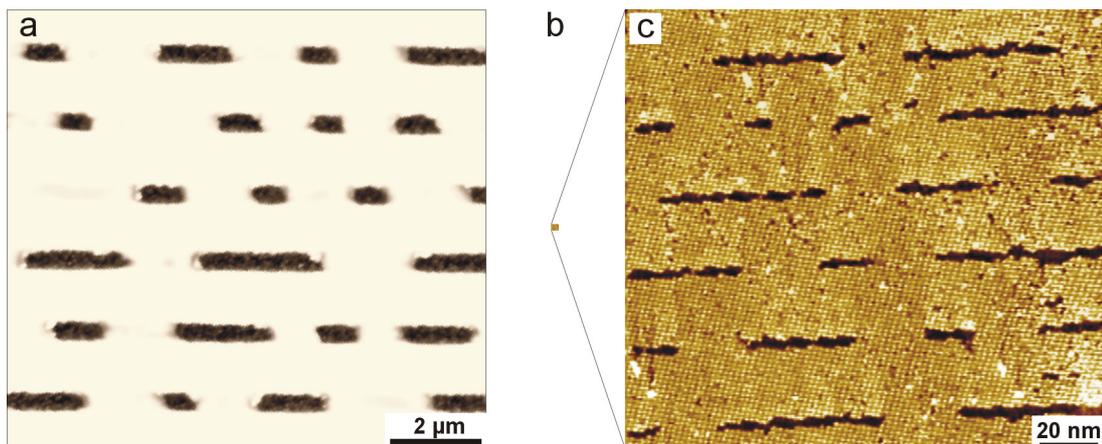


Abbildung 6.1: Grössenvergleich zwischen CD und molekularer Datenspeicherung. (a) AFM-Bild einer CD-Oberfläche (Quelle: Javier Rubio-Sierra). (b) STM-Bild einer nanomanipulierten PTCDA-Monolage in dem selben Abbildungsmassstab wie (a). (c) Vergrösserte Darstellung der Aufnahme in (b). Dunkle Linien innerhalb der Adsorbatschicht sind Bereiche, in denen sich durch gezielte Extraktionen keine adsorbierten PTCDA-Moleküle mehr befinden und dadurch die reine Graphitoberfläche zum Vorschein kommt.

bilden [270] sowie aus eigenen Vorarbeiten mit 8CB-Monolagen, die durch Adsorption aus reinem flüssigkristallinem 8CB auf Graphit entstehen [250]. Abb. zeigt eine wirkungslose Nanomanipulation von 8CB, in dessen Monolage eine Perinon-Domäne als Referenzstruktur eingebettet ist.

6.2 Erklärungsmodell zur molekularen Datenspeicherung

Die Betrachtung des Fehlstellen-Problems aus der Perspektive der in Kapitel 4 entwickelten Theorie der „supramolekularen Festphasenbenetzung“ ermöglicht es nun, ein Erklärungsmodell zur molekularen Nanoextraktion und Datenspeicherung zu entwerfen. So ergeben sich nach den Ergebnissen aus Kapitel 4 für das Mischsystem PTCDA/8CB im Wesentlichen folgende spezifische Eigenschaften und Voraussetzungen:

- PTCDA liegt in einer Mischung mit 8CB nicht in Form gelöster Einzelmoleküle vor, sondern besteht aus suspendierten Nanopartikeln.
- Voraussetzung für die Adsorbatbildung ist ein direkter Kontakt zwischen Nanopartikel und Substrat.

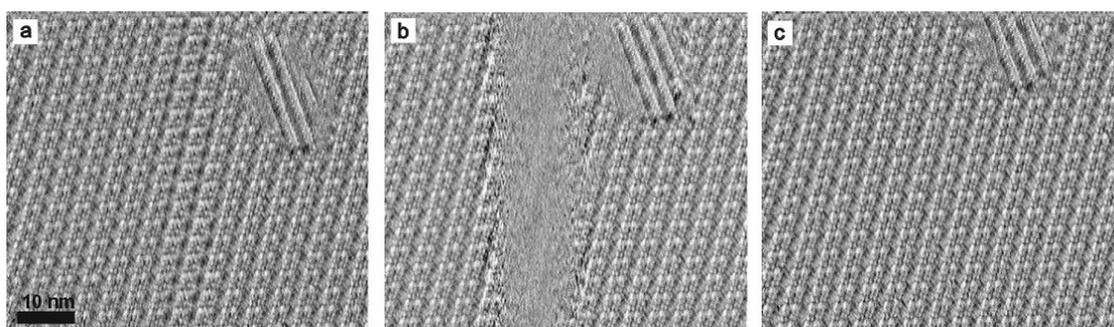


Abbildung 6.2: Nanomanipulation einer 8CB-Monolage mit eingebetteter Perinon-Domäne. (a) Struktur der Monolage vor der Manipulation. (b) im Bereich ohne erkennbare 8CB-Struktur wurde mit vermindertem Spitze-Probe-Abstand gescannt. (c) der unmittelbar auf (b) folgende Abbildungsscan. Parameter: Abbildung: $I_t = 235 \text{ pA}$, $U_t = 0,35 \text{ V}$. Manipulation: $I_t = 20 \text{ nA}$, $U_t = 0,1 \text{ V}$.

Indem diese Punkte bei der Betrachtung von Extraktionsergebnissen berücksichtigt und miteinander verbunden werden, lässt sich prüfen, ob das Fehlstellen-Problem mit dem Modell der supramolekularen Festphasenbenetzung gelöst werden kann. Eine Verbindung lässt sich in Form einer Gegenüberstellung von Nanopartikelgröße und Extraktionslinienbreite herstellen.

Für eine solche Gegenüberstellung wurde eine Reihe von Nanoextraktionen aus einer PTCDA-Monolage vermessen, wofür Abbildung 6.1 herangezogen wurde. Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Breite der Fehlbereiche zumeist durch das Fehlen von 1-2 Elementarzellen in Richtung des a-Vektors ergibt. Dies entspricht nach den Strukturparametern aus [202] einer Breite von 2,6 nm bzw. 3,9 nm. Eine maximale Breite lässt sich im Einzelfall mit 5,3 nm bestimmen.

Damit liegt die Breite der Extraktionslinien selbst mit ihrem maximalen Wert um mindestens den Faktor 10 unterhalb der mittleren Korngröße von PTCDA-Primärpartikeln, die in einer Größenordnung von 50 nm [265] liegt.¹

Aus dieser Gegenüberstellung lässt sich folgende Hypothese zur Stabilität von Extraktionen aufstellen: Eine sofortige Ausheilung der erzeugten Fehlbereiche bleibt aus, da deren Breite nicht ausreicht, um über dem Extraktionsbereich befindliche suspendierte Nanokristalle mit ihrem meist viel grösseren Durchmesser aufzunehmen. Die um die Fehlbereiche liegenden Monolagen verhindern dadurch einen unmittelbaren Kontakt von Nanokristallen mit der freigelegten Graphitoberfläche, so

¹Herangezogen wurde der Wert für das PTCDA-Derivat MePTCDI (vgl. Kap. 3.1.2) mangels Herstellerangaben zu PTCDA. Durch die große Ähnlichkeit der Molekülstrukturen und der Herstellung ist von einer geringen Wertdifferenz auszugehen. Darauf weist auch die sehr geringe Differenz der Korngrößen von QAC zu seinen Derivaten hin. Auch sind die Werte der QACs zu MePTCDI sehr ähnlich.

dass eine der Grundvoraussetzungen für eine Adsorbatbildung nach dem Modell der supramolekularen Festphasenbenetzung nicht erfüllt ist.

Nach dieser Hypothese sollten Fehlbereiche eine umso geringere Stabilität aufweisen (d.h. umso schneller ausheilen), je grösser diese sind, da aufgrund der Korngrößenverteilung ein grösserer Mengenanteil von Nanokristalle geeignet ist, von den freigelegten Arealen für eine Benetzung aufgenommen werden zu können. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass keine homogene Suspension von Primärpartikeln vorliegt, wie Licht- und Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von PTCDA/8CB-Gemischen (vgl. Abb. 4.3, 5.1) zeigt. Somit kann eine hohe Stabilität auch dadurch vorgetäuscht werden, dass in der Region unmittelbar über dem erzeugten Fehlbereich zufällig keine Partikel vorhanden sind und aufgrund der viskosen smektischen Phase des 8CB (vgl. Kap. 3.1.3) bei Raumtemperatur eine Diffusion von Partikeln in eine solche Region gehemmt ist. Die folgenden Experimente wurden daher mittels eines von M. Reiter entwickelten beheizbaren Probenträgers [237] bei 50°C durchgeführt. Bei dieser Temperatur liegt die 8CB-Matrix in der flüssigen Phase vor, während das PTCDA kristallin bleibt. Dabei lässt sich eine Konvektion im erhitzten PTCDA/8CB-Gemisch um die Eintauchstelle der kühleren STM-Spitze in Form einer Bewegung von PTCDA-Aggregaten beobachten. Durch den Transport der Partikelaggregate kann davon ausgegangen werden, dass sich nach einer Nanoextraktion in der Region über dem erzeugten Fehlbereich unabhängig von der anfänglichen Verteilung stets Nanopartikel befinden, die zu einer möglichen Ausheilung der Fehlbereiche beitragen können. Zudem werden durch die erhöhte Temperatur Diffusionsvorgänge adsorbierter Moleküle beschleunigt, so dass sich diffusionsbedingte Veränderungen der Fehlbereiche über einen kürzeren Zeitraum beobachten lassen.

Um nun die Stabilität unterschiedlich grosser Fehlbereiche zu untersuchen, wurden unter sonst gleichen experimentellen Bedingungen Nanomanipulationen mit verschiedenen Extraktionsparametern durchgeführt, die in einem Fall zur Extraktion eines breiten Areals führten (Abb. 6.3), im anderen Fall eine Folge schmaler Fehlbereiche erzeugten (Abb. 6.4).

Abbildung (6.3 (b)) zeigt den Zustand der Monolage beim ersten Abbildungsscan unmittelbar nach einer Areal-Extrahierung (vgl. Anhang A). Durch Freilegung der Graphitoberfläche über einen ca. 280 x 280 nm grossen Bereich zeichnet sich diese gegenüber der angrenzenden Adsorbatschicht als dunklere Region ab. Die vereinzelt Adsorbatdomänen innerhalb des Extraktionsbereiches lassen sich entweder durch eine unvollständige Extraktion oder durch ein bereits neu eingesetztes Wachstum von Domänen nach der Freilegung der Graphitoberfläche deuten. Im Hinblick auf die weitere Entwicklung des Areals (6.3 (c-d)) erscheint die letztgenannte Möglichkeit wesentlich plausibler: Bereits einen Scan (32 Sekunden) nach der Entstehung von Abb. (6.3 (b)) ist mit Abb. (6.3 (c)) eine deutliche Zunahme der Anzahl und Grösse neuer Adsorbatdomänen innerhalb des Extraktionsbereiches zu erkennen, wobei sich dieser Trend weiter fortsetzt (Abb. 6.3 (d)). Zur quantitativen Beschreibung dieser

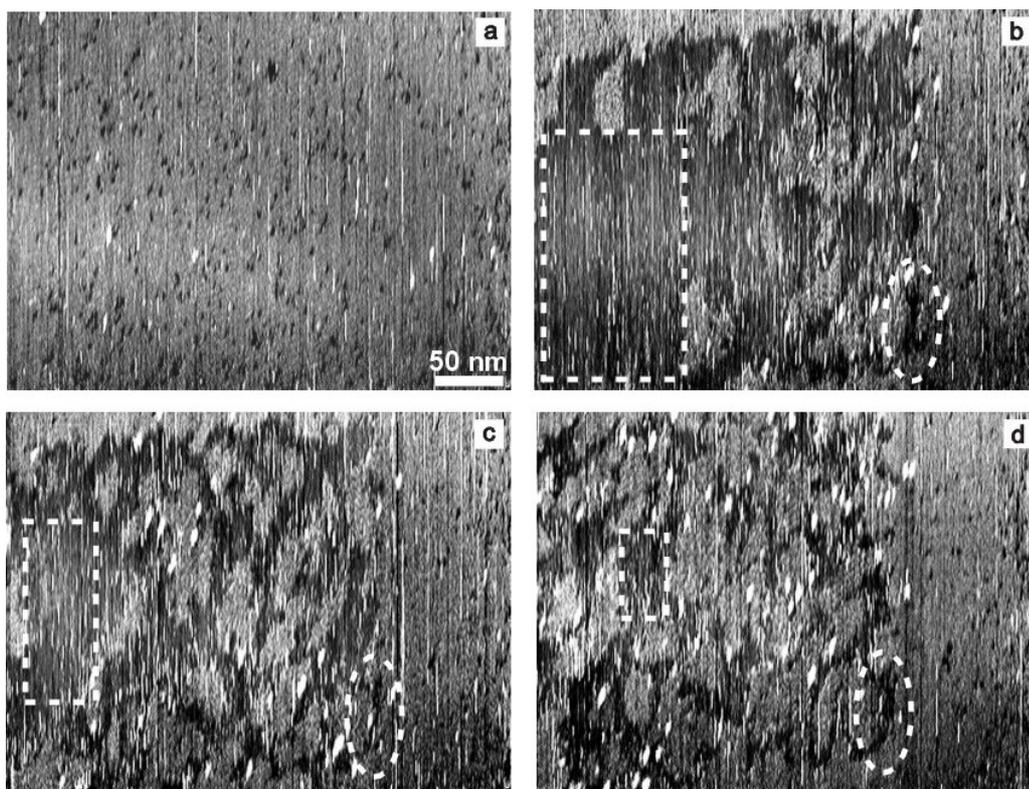


Abbildung 6.3: Areal-Extraktion einer PTCDA-Monolage. (a) ursprüngliche Monolage, (b) Ergebnis 32 s nach der Arealextraktion. (c) Ergebnis 64 s nach der Arealextraktion, (d) 160 s nach der Arealextraktion. Parameter: $I_t=920$ pA, $U_t=0,5$ V, $T=50$ °C.

Entwicklung wurde für jede Abbildung die Fläche eines Rechtecks ermittelt, das sich in den grössten erkennbaren Fehlbereich einpassen lässt. Diese Grösse verändert sich von definitionsgemäss 100 % (Abb. 6.3 (b)) über 37 % (Abb. 6.3 (c)) zu 11% (Abb. 6.3 (d)).

Ein bereits in Abb. 6.3 (b) sichtbarer schmaler Fehlbereich (mittels Kreis markiert) mit Breiten zwischen 5-10 nm folgt diesem Trend jedoch nicht und ist auch in Abb. 6.3 (d) (5. Scan bzw. 160 Sekunden nach Abb. 6.3 a) noch gut zu erkennen. Um die zeitliche Entwicklung solch schmaler Fehlbereiche genauer zu untersuchen, wurden diese in einem weiteren Experiment als Schar einzelner Extraktionslinien im Adsorbat erzeugt (Abb. 6.4 (b)). Anders als bei der Areal-Extraktion wurde dabei die Nanomanipulation mit nur wenigen, weit voneinander abgesetzten Extraktionsvektoren durchgeführt. Wie Abb. 6.4 (c) zeigt, sind selbst nach einem im Vergleich zu Abb. 6.3 annähernd sechs mal längeren Zeitraum (über 15 Minuten lang) noch Teile der Extraktionsstruktur erkennbar.

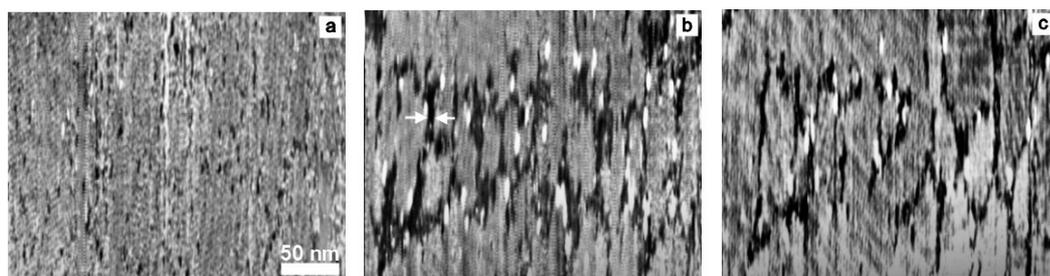


Abbildung 6.4: Liniensextraktion einer PTCDA-Monolage. (a) Abbildung der PTCDA-Monolage vor der Extraktion. (b) Ergebnis der Extraktion entlang einer Schar von Manipulationsvektoren, 160 s nach der Extraktion. (c) Zustand der Monolage 15 Minuten nach der Extraktion. Parameter: $I_t=1,3$ nA, $U_t=0,60$ V, $T = 50$ °C.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Stabilität (Beständigkeit) von Fehlbereichen im Adsorbat umso geringer ist, je grösser die Fehlbereiche sind. Diese Entwicklung folgt dem Umstand, dass bei einer gegebenen Korngrößenverteilung der Anteil der Partikel an der Gesamtmenge umso geringer ist, je weiter deren Durchmesser unter der mittleren Korngrösse liegt. Dies stützt die hier aufgestellte Hypothese zur Stabilität von Extraktionsbereichen, die aus dem in Kapitel 4 vorgeschlagenen Modell der supramolekularen Festphasenbenetzung abgeleitet wurde.

6.3 Nanomanipulation alternativer Moleküladsorbate

Durch vergleichende Untersuchung der Nanomanipulierbarkeit von Adsorbaten im Rahmen eigener Vorarbeiten [250] lassen sich folgende Kriterien für eine kontrollierbare Extraktion einzelner Adsorbatmoleküle aus den Eigenschaften des PTCDA ableiten:

- sehr geringe Wechselwirkungsenergie zwischen Adsorbatmolekülen (nur van-der-Waals-Wechselwirkungen, keine H-Brücken)
- eine dazu vergleichsweise hohe Wechselwirkungsenergie von Molekülen mit dem Substrat. Dieses Kriterium erfüllen kondensierte, planare Ringsysteme mit Molekulargewicht \geq ca. 400 g/mol.

Aus den Ergebnissen von Kapitel 4 sowie Abschnitt 6.2 lässt sich nun als weiteres Kriterium das Vorliegen einer supramolekularen Festphasenbenetzung durch suspendierte Nanopartikel ergänzen. Wenn eine Verallgemeinerung dieser aus PTCDA abgeleiteten Kriterien zulässig ist, sollten auch andere planare Moleküle, die sich in

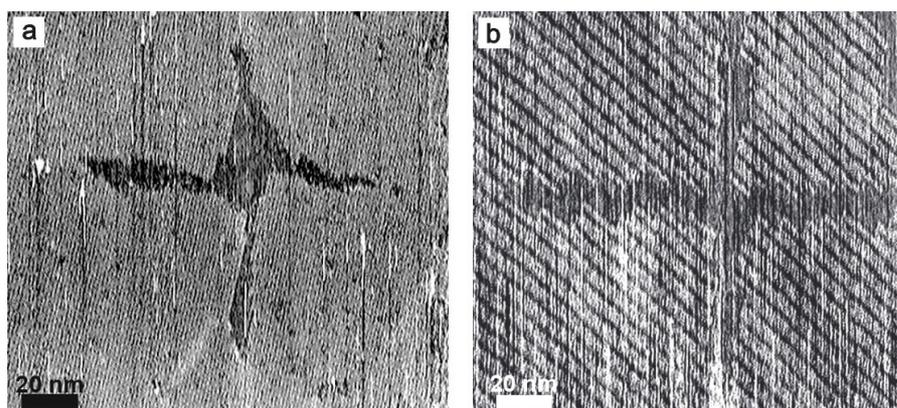


Abbildung 6.5: STM-Nanomanipulationen verschiedener Adsorbate. (a) Indanthron. $I_t=280$ pA, $U_t=0,50$ V. (b) Alizarin-Aluminium-Kalziumkomplex. $I_t=240$ pA, $U_t=1,0$ V.

Folge einer für supramolekulare Festphasenbenetzung typischen Präparation zu Monolagen formieren und dabei keine H-Brücken-Netzwerke ausbilden, für eine kontrollierte Nanomanipulation eignen. Um dies zu testen, wurden zwei planare Moleküle – Indanthron und Alizarin-Aluminium-Kalziumkomplex – ausgewählt, die sich sowohl über Festphasenbenetzung adsorbieren lassen (vgl. Abb.) als auch aufgrund zu PTCDA verschiedener Ursachen keine H-Brückenbindungen zwischen benachbarten Adsorbatmolekülen ausbilden. Diese Ursachen sind:

- Sterische Hemmung
- Hemmung durch Chelat-Komplexbildung

Bei Indanthron bewirkt die gewinkelte, Z-förmige Molekülgeometrie einen grossen Abstand zwischen Donoren (NH-Gruppen) und Akzeptoren (O) benachbarter Moleküle, wodurch die Entwicklung von H-Brücken beeinträchtigt wird. Bei Alizarin-Aluminium-Kalziumkomplex wird dagegen die Ausbildung von H-Brücken zwischen Donoren (OH-Gruppen) und Akzeptoren (O) benachbarter Moleküle durch die Chelat-Komplexbildung von zwei Alizarinmolekülen mit Aluminium verhindert.

Zum qualitativen Test der Kontrollierbarkeit von Nanoextraktionen wurden ein Manipulationsmuster in Form von rechtwinklig gekreuzten Extraktionsvektoren verwendet. Diese Kreuzform wurde als Testmuster ausgewählt, da sich neben der Breite und Linearität der entstandenen Extraktionsbereiche gleichzeitig trotz geringer Musterkomplexität auch prüfen lässt, ob sich das Adsorbat richtungsabhängig gegenüber Manipulationen verhält.

Abb. 6.5 zeigt, dass sich das Extraktionskreuz sowohl in der Indanthron-Monolage (Abb. 6.5 (a)) als auch in der Monolage des Alizarin-Aluminium-Kalziumkomplexes

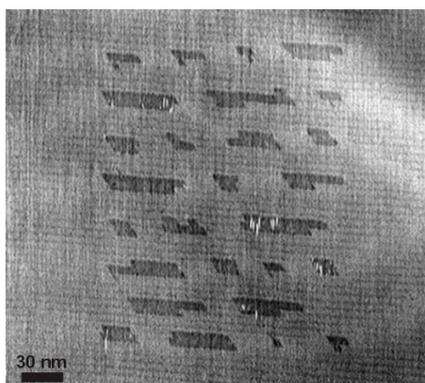


Abbildung 6.6: STM-Nanomanipulation von Alizarin-Aluminium- Kalziumkomplex. $I_t=138$ pA, $U_t=1,0$ V.

(Abb. 6.5 (b)) relativ scharf abzeichnet und dabei keine Richtungsabhängigkeiten in der Qualität der Extraktionslinien erkennbar sind. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass beide Moleküle relativ kontrollierte Nanomanipulationen ihrer Adsorbate zulassen. Alizarin-Aluminium-Kalziumkomplex weist eine ähnlich hohe Kontrollierbarkeit wie PTCDA auf, wie ein Vergleich der Abb. 6.6 mit Abb. 6.1 (c) verdeutlicht.

Diese Ergebnisse zeigen, dass sich die aus dem Modell der supramolekularen Festphasenbenetzung sowie den vorgestellten Experimenten mit PTCDA abgeleiteten Kriterien zur kontrollierten Nanomanipulation auf andere Adsorbatsysteme übertragen lassen. Diese Übertragbarkeit stützt damit das oben entwickelte Erklärungsmodell zur molekularen Datenspeicherung.

6.4 Fazit

Die vorgestellten Ergebnisse demonstrieren, dass das Konzept der molekularen Datenspeicherung mittels Proben aus PTCDA-8CB-Gemischen über Prozess der supramolekularen Festphasenbenetzung erklärbar ist.

Das Verständnis der beteiligten Prozesse schafft die Möglichkeit zur Optimierung der molekularen Datenspeicherung hinsichtlich Haltbarkeit und Kontrollierbarkeit, wie es z.B. mit einer Erweiterung auf andere Molekülsysteme verfolgt werden kann.

Kapitel 7

Geführtes Wachstum eindimensionaler Nanostrukturen

7.1 Hintergrund

Wie in Kapitel 5 gezeigt werden konnte, bilden adsorbierte QAC- und Acridon-Moleküle quasi-eindimensionale supramolekulare Nanostrukturen. Das *self-assembly* dieser Strukturen geht auf den speziellen Aufbau der Moleküle zurück, durch den die Bildung von H-Brückenbindungen auf nur eine Molekülachse beschränkt ist, während senkrecht dazu allein van-der-Waals-Wechselwirkungen auftreten können.

In bezug auf diese strenge räumliche Aufteilung verschiedener Wechselwirkungsarten unterscheiden sich QAC- und Acridon-Adsorbate deutlich von klassischen supramolekularen Adsorbaten wie z.B. PTCDA, deren Bildung von nur *einer* Wechselwirkungsgruppe – den Van-der-Waals-Wechselwirkungen – bestimmt wird.

Für die hier vorgestellten Experimente am Beispiel QAC stand daher ursprünglich die Frage im Zentrum, wie sich dieser Unterschied auf das Wachstum supramolekularer Monolagen und deren Stabilität auswirkt. Ergebnisse von Experimenten mit PTCDA (vgl. Kapitel 6) liessen sich dabei als Vergleich heranziehen.

7.2 Extraktionsexperimente

Zur Untersuchung der Stabilität und des Wachstums von QAC-Adsorbaten wurden STM Nanomanipulationen in Form von Gitterextraktionen (vgl. Anhang A) ausgeführt. Der flächige Extraktionsbereich erlaubt, mögliche Resorptionsvorgänge und somit die Bildung neuer QAC-Adsorbate in den anschliessenden Abbildungs-Scans zu verfolgen. Aus der Schärfe und Deutlichkeit, mit der sich der vorgegebe-



Abbildung 7.1: Gitterextraktion von QAC Molekülen aus einer Monolage. (a) unveränderte Monolage, (b) Abbildung unmittelbar nach der Extraktion (c) Resorption von QAC-Molekülen in das Extraktionsareal. Abbildungsparameter (a-c): $IT=180\text{pA}$, $U_t=0,25\text{V}$, 24°C .

ne rechteckige Extraktionsbereich in der Monolage wiederfindet, lassen sich zudem Rückschlüsse auf die Kontrollierbarkeit der Molekülextraktion und somit auf die Nanomanipulierbarkeit ziehen.

Abb. 7.1 (a) zeigt eine dichte Bedeckung von Graphit mit Domänen paralleler linearer Strukturen. Diese Strukturen lassen sich aufgrund der Ergebnisse aus Kapitel 5 als eindimensionale H-Brückensysteme aus QAC-Molekülen identifizieren. Nach der Aufnahme von Abb. 7.1 (a) wurde eine Gitterextraktion durchgeführt, deren Auswirkungen auf die Monolage durch einen anschließenden Scan abgebildet wurden (Abb. 7.1 (b)). Durch diesen Scan wird sichtbar, dass ausgedehnte dunkle Gebiete ohne Strukturen entstanden sind, deren Auftreten allein auf den zuvor definierten Extraktionsbereich beschränkt sind und diesen somit klar wiedergeben. Diese strukturlosen Gebiete umgeben QAC-Domänen, deren Ausrichtung in bezug auf die Richtung linearer Strukturen gegenüber desselben Bereiches in Abb. 7.1 (a) verändert ist. Abbildung 7.1 (c) zeigt, dass sich die Ausdehnung der dunklen Regionen zugunsten der QAC-Domänen im Extraktionsbereich verringert haben. Daraus lässt sich ableiten, dass es sich bei den dunklen Gebieten um Fehlstellen ohne Adsorbat handelt, in die sich QAC-Domänen durch Wachstum ausdehnen. Das Wachstum der Domänen ist zudem ein Hinweis darauf, dass sich die neuorientierten Domänen nicht durch eine Drehung von bereits in Abb. 7.1 (a) vorhandenen Strukturen ergeben haben, sondern durch Neuwachstum mittels resorbierter Moleküle bildeten.

Die Strukturveränderung in der Bildsequenz 7.1 (b-c) lässt sich somit als Ergebnis eines spontanen Neuwachstums von Domänen mit verschiedener gegenseitiger Orientierung innerhalb eines Desorptionsareals interpretieren – ein Ergebnis, das den Resultaten von Gitterextraktionen aus PTCDA-Monolagen (vgl. Kapitel 6) entspricht.



Abbildung 7.2: Gitterextraktion über 80% des Bildbereiches. (a) Unverändertes Adsorbat. (b) 1. Scan nach Gitterextraktion. (c) 4. Scan nach Gitterextraktion. Durch die Drift (vgl. Abschn. 2.4.3) ist der Extraktionsbereich nach links oben gewandert, was einen Vergleich mit den unveränderten Gebieten erleichtert. Abbildungsparameter (a-c): $I_t=500$ pA, $U_t=1$ V.

Zu einem deutlich anderen Ergebnis wie Abb. 7.1 (c) führt das Wachstum neuer Domänen, wenn bei sonst gleichen Gitterextraktions-Parametern der Abbildungsscan mit vermindertem Spitze-Probe-Abstand durchgeführt wird.

So weisen die innerhalb des Extraktionsareals neu gebildeten Domänen in solchen Experimenten im Gegensatz zu Abb. 7.1 eine nahezu parallele Ausrichtung in bezug auf deren lineare Strukturen auf (Abb. 7.2 (c)): der Winkel zwischen den zwei Richtungen der linearen Strukturen – ausgemessen im Fourierraum – beträgt $8^\circ \pm 0,2^\circ$, während im Vergleich die Ausmessung von Abb. 7.1 (c) eine Differenz von $87^\circ \pm 0,2^\circ$ ergibt.

Dieser Ausrichtungsbereich der Domänen in Abb. 7.2 (c) und vergleichbaren Experimenten fällt mit dem Vektor der schnellen Scanbewegung (vertikal) der Bildgewinnung zusammen; er folgt somit nicht der Richtung der zuletzt ausgeführten Vektoren der Gitterextraktion, die einen horizontalen Verlauf aufweisen (vgl. Anhang A). Dieser Sachverhalt sowie der Umstand, dass sich die Experimente der Abbildungen 7.1 und 7.2 in den Abbildungsparametern des STM-Scans, nicht jedoch in den Gitterextraktions-Parametern unterscheiden, weist darauf hin, dass im Anschluss an eine Extraktion ein mit vermindertem Spitze-Probe-Abstand ausgeführter Abbildungsscan die Wachstumsrichtung der QAC-Nanostrukturen stark beeinflusst und damit das Potential einer über die Scanrichtung kontrollierbaren Resorption schafft.

7.3 Gerichtete Resorptions-Strukturen

Falls tatsächlich allein das Scannen mit vermindertem Spitze-Probe-Abstand für eine Ausrichtung des Wachstums von QAC-Nanostrukturen verantwortlich ist, sollte sich auch ohne vorherige Gitterextraktion eine bevorzugte Wachstumsrichtung durchset-

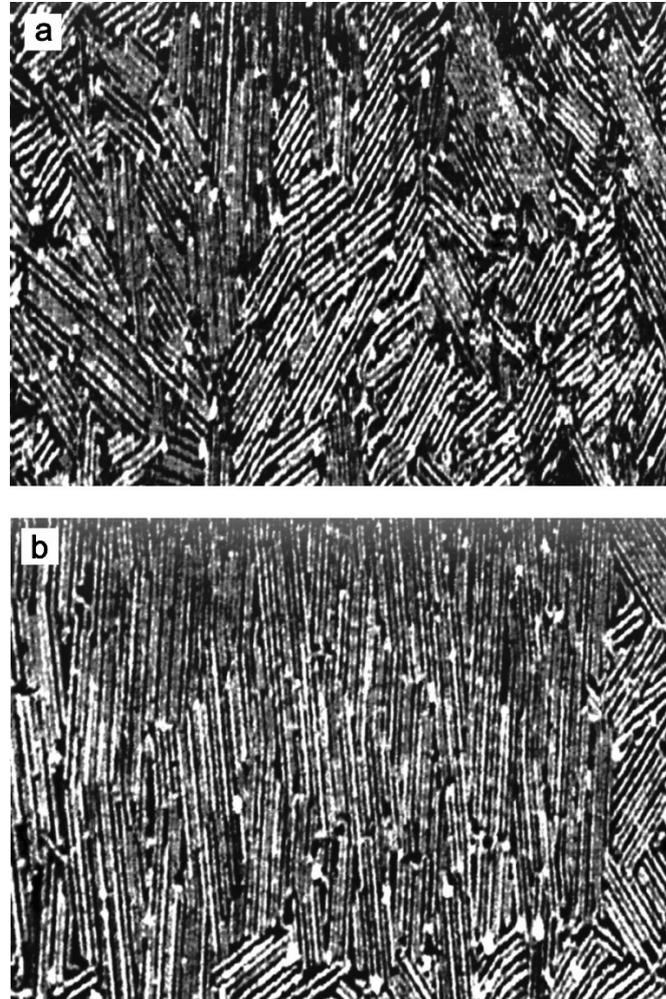


Abbildung 7.3: Verringerung der Komplexität in der Anordnung von QAC-Nanostrukturen. (a) STM-Abbildung der Ausgangskonfiguration. (b) STM Abbildung der sich ergebenden Konfiguration. Die Anordnung wurde erzeugt, indem der Scanvorgang bei einer Probentemperatur von 40°C mit einem verminderten Spitze-Probe-Abstand von ca. $0,3\text{ nm}$ ausgeführt wurde und danach wieder in den Abbildungsmodus (Abstand ca. $0,9\text{ nm}$) zurückgeführt wurde. Der Scanbereich in (b) wurde in bezug auf (a) um 30 nm nach rechts unten verschoben, um die Grenzen zwischen unverändertem und ausgerichtetem Adsorbat sichtbar zu machen. Scanparameter: (a) $I_T=165\text{ pA}$, $U_T=1\text{ V}$ (b) $I_T=1440\text{ pA}$, $U_T=0,25\text{ V}$.

zen, wenn temporär für einen Scan der Spitze-Probe-Abstand so vermindert wird, dass es zu einer Extraktion kommt.

Um dies zu prüfen, wurde nach Abbildung einer QAC-Monolage (Abb. 7.3 (a)) für die Dauer eines nicht abbildenden Rückscans der Spitze-Probe-Abstand verringert. Anschliessend wurde die Auswirkung dieses Scans auf das Adsorbat abgebildet, wofür wieder die ursprünglichen Scanparameter verwendet wurden. In Abb. 7.3 (b) ist zu erkennen, dass sich innerhalb des gesamten Bereiches, der mit dem verringerten Spitze-Probe-Abstand erfasst wurde, die Domänenstruktur des Adsorbats verändert hat: So hat sich die Anzahl der Richtungen, die von den linearen QAC-Strukturen eingenommen werden, von 6 (Abb. 7.3 (a)) auf 2 reduziert. Die Differenz der beiden Richtungen ergibt einen Winkel von $8^\circ \pm 0,2^\circ$, wobei der Ausrichtungsbereich mit dem Vektor der schnellen Scanbewegung (vertikal) zusammenfällt.

Mit diesen Ergebnissen wird deutlich, dass die Auswirkungen auf die Adsorbatstruktur in bezug auf die Veränderung der Richtungsanzahl und der Winkel zu einem nahezu gleichen Ergebnis wie Abb. 7.2 (c) führen. Dies unterstützt die Annahme, dass allein der Zeilenscan mit vermindertem Spitze-Probe-Abstand für die Gerichtetheit der linearen QAC-Nanostrukturen verantwortlich ist.

7.4 Berechnung induzierter Auslenkungskräfte

Da vergleichbare Experimente mit PTCDA trotz ähnlicher Scanparameter zu keiner Auswahl von Wachstumsrichtungen bei der Resorption führten (vgl. Kap. 6), lässt sich eine Verbindung zwischen dem Auftreten von gerichtetem Wachstum und der supramolekularen Bindungscharakteristik von QAC herstellen. Es kann daher angenommen werden, dass die Möglichkeit zu kontrolliertem Wachstum mit der linearen H-Brücken-Vernetzung von adsorbierten QAC-Molekülen zusammenhängt. Daneben weist die Bedeutung der Scanparameter für das Ergebnis der Resorption darauf hin, dass die Spitze-Probe-Wechselwirkung eine erhebliche Rolle für das gerichtete Wachstum spielt.

Diese Einflüsse lassen sich mit der Hypothese verbinden, dass das gerichtete Wachstum auf einer anisotropen Stabilität supramolekularer QAC-Ketten gegenüber elektrostatischen Wechselwirkungskräften zwischen STM-Spitze und Adsorbatmolekülen basiert, so dass es zu einer Selektion von Wachstumsrichtungen durch den Scanprozess kommt. Um diese Hypothese zu prüfen, wurden molekularmechanische Kraftfeldrechnungen mit dem Ziel durchgeführt, die zur Auslenkung (Verschiebung) eines Moleküls aus dem energieminierten supramolekularen Verband erforderlichen Energien für verschiedene Richtungen innerhalb des Verbandes zu berechnen. Auf diese computerchemische Methode wurde zurückgegriffen, da entsprechende Daten experimentell mit dem STM nicht zugänglich sind.

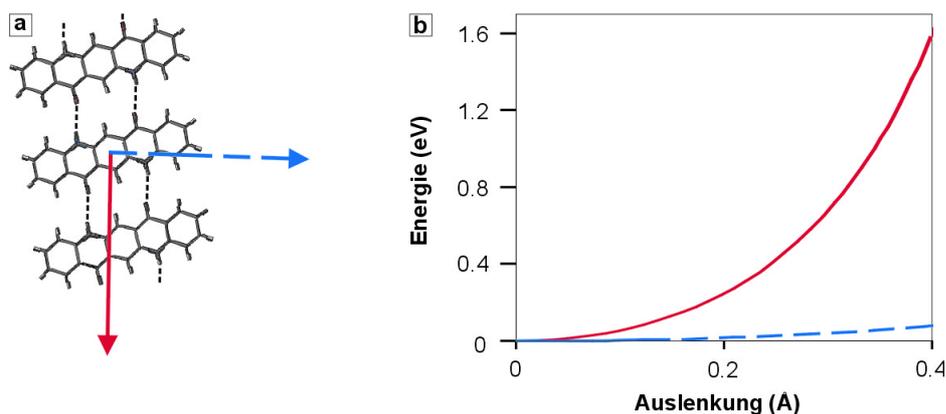


Abbildung 7.4: Mit *Cerius*² berechnete Auslenkungsenergien (Verschiebungsenergien) eines einzelnen QAC-Moleküls innerhalb eines supramolekularen Nanodrahtes für die Richtung parallel (durchgehende Linie) und senkrecht (unterbrochene Linie) zur Richtung der H-Brücken.

Als Grundlage für die Berechnungen diente eine simulierte Kette aus adsorbierten, über H-Brücken verbundenen QAC-Molekülen, deren supramolekulare Struktur bereits im Rahmen der QAC-Strukturbestimmung (vgl. Kap. 5) ermittelt wurde. In dieser Kette wurde ein einzelnes Molekül ausgewählt und Auslenkungen relativ zu den beiden Nachbarmolekülen der Kette simuliert. Die Simulation wurde für zwei verschiedene Auslenkungsrichtungen durchgeführt: parallel der H-Brückenbindungen in einer energieminierten Kette (H-Brücken-Achse) sowie senkrecht dazu (Abb. 7.4 a). Durch diese Simulationen wurden mittels *Cerius*² die für die Auslenkungen erforderlichen Energien (Deformationsenergien) in Abhängigkeit vom Betrag der Auslenkung berechnet und das Ergebnis für beide Auslenkungsrichtungen graphisch dargestellt (Abb. 7.4 b).

Aus dem unterschiedlichen Verlauf der Kurven wird deutlich, dass die Deformationsenergie in QAC-Ketten richtungsabhängig ist: zur Erzielung eines identischen Auslenkungsbetrages ist für die Richtung parallel der H-Brücken eine höhere Energie erforderlich als senkrecht zu dieser Richtung, wobei der Energieunterschied mit zunehmendem Auslenkungsbetrag steigt. Damit besitzen QAC-Ketten entlang der H-Brückenbindungen eine grössere Stabilität gegenüber deformierenden Spitze-Probe-Wechselwirkungen als senkrecht zu dieser Richtung.

Dieses Ergebnis stützt die Annahme, dass das Wachstum von QAC-Ketten einer Richtungsselektion unterliegt, die auf einer Anisotropie der Stabilität von QAC-Ketten gegenüber elektrostatischen Spitze-Probe-Wechselwirkungskräften gründet.

7.5 Theorie des geführten Wachstums

Aus den durch Beobachtung und Simulation gestützten Hypothesen lässt sich folgende Theorie erstellen, die die Entwicklung gerichteter QAC-Nanostrukturen erklärt:

Die Ausrichtung der supramolekularen Strukturen ergibt sich nicht aus einer Umorientierung von bestehenden Nanostrukturen, sondern ist die Folge eines gerichteten Neuwachstums durch *selektives self-assembly* von Molekülen, die durch supramolekulare Festphasenbenetzung adsorbiert wurden. Die Selektion der Wachstumsrichtungen basiert auf einer anisotropen Stabilität der supramolekularen QAC-Ketten. Dabei bezieht sich die Stabilität auf Deformationen, die durch die scannende STM Spitze über elektrostatische Wechselwirkungen auf den elastischen H-Brücken-Verband ausgeübt werden können – ein Effekt, der bereits in eigenen Vorarbeiten an adsorbierten RNA-Basen (Adenin, Uracil) beschrieben wurde [250]: Bewegt sich die STM-Spitze über das Adsorbat, so kommt es entlang der Bewegungsrichtung der Spitze durch repulsive und attraktive Wechselwirkungen zu einer elastischen Auslenkung der Moleküle aus ihrer Ruhelage im supramolekularen Verband. Dabei sind die Wechselwirkungskräfte umso grösser, je geringer der Spitze-Probe-Abstand ist.

Eine Selektion der Wachstumsrichtungen setzt ein, wenn während der Keimbildung von QAC-Ketten der Spitze-Probe-Abstand so eingestellt ist, dass die Stärke der sich ergebenden elektrostatischen Wechselwirkungskräfte zu Deformationen in einem Ausmass führt, das den Stabilitätsbereich der Ketten überschreiten – mit Ausnahme jedoch der maximalen Stabilität entlang der H-Brücken-Richtung. Durch diese Ausnahme wachsen diejenigen Keime weiter, die mit ihrer H-Brücken-Achse nahezu parallel der Scanrichtung ausgerichtet sind, da sich in diesem Fall die STM-Spitze mit ihrer deformierenden Wirkung über die QAC-Ketten entlang des Richtungsbereiches mit der grössten Stabilität bewegt. Keime mit einer deutlich von der Bewegungsrichtung der Spitze abweichenden Orientierung werden durch ihre richtungsbedingt geringere Stabilität in ihrem supramolekularen Verband aufgetrennt und somit wieder zerstört.

Bei einer Extraktion bzw. Zerstörung der Monolage ist der Spitze-Probe-Abstand dagegen so gering (ca. 0,3 nm) und damit die elektrostatischen Wechselwirkungen so gross, dass es ausnahmslos für jede Orientierung zu einer Auftrennung des supramolekularen Verbandes kommt. Umgekehrt wird die Stabilität der Ketten bei Abbildungsscans mit grossem Spitze-Probe-Abstand (ca. 0,9 nm) für keine Richtung überschritten.

7.6 Nanoskopisch kontrolliertes self-assembly

Die folgenden Experimente wurden durchgeführt, um die Grenzen der Kontrollierbarkeit des experimentellen Ansatzes auszuloten. Dazu wurde untersucht, wie klein der mittels geführtem Wachstum noch kontrollierbare Bereich sein kann und welche gegenseitigen Anordnungen von QAC-Nanoketten sich erzeugen lassen.

Abb. 7.5 (b-c) zeigt die Auswirkung einer Vektor-Nanomanipulation auf das QAC-Adsorbat. Dabei wurde im Nanomanipulationsmodus (vgl. Kap. 3.4) die STM-Spitze entlang eines vertikalen Vektors im Zentrum des Bildbereiches von Abb. 7.5 (a) bewegt. Das Ergebnis demonstriert, dass extrem lokale Rekonfigurationen im Bereich von 10 nm erreicht werden können.

Das Resultat lässt sich ebenfalls als gerichtetes Neuwachstum interpretieren. Diese Interpretation stützt sich auf die Beobachtung, dass im Extraktionsbereich, der sich entlang des Manipulationsvektors geöffnet hat, eine unscharfe Struktur zeigt, die sich erst im folgenden Abbildungsscan (c) als Domäne etabliert hat. Diese Beobachtung lässt sich so deuten, dass sich während des Abbildungsscans Moleküle noch teilweise im Prozess der Diffusion und des *self-assembly* befinden und dadurch sehr leicht von der scannenden STM-Spitze durch Verschiebungen beeinflusst werden.

Die Orientierung der Nanoketten in der etablierten Domäne wird von der Richtung des Nanomanipulationsvektors dominiert. Zudem wird die Orientierung auch durch die Form des Extraktionsspalt und der Orientierung der unveränderten Nachbarketten beeinflusst, denn nur 6 verschiedene Orientierungen von QAC-Ketten zu Nachbarketten sind möglich, wie die Ergebnisse aus Kapitel 5 gezeigt haben. Diese Einflüsse kommen bei grossflächigen Extraktionen nicht zur Entfaltung, da sich neue Domänen in einem QAC-freien Bereich ohne Nachbardomänen bilden.

Abbildung 7.6 zeigt, dass sich neben neugebildeten Domänen aus parallelen QAC-Ketten, die sich bis auf zwei nebeneinanderliegende Ketten beschränken können (a-c), auch Anordnungen aus drei Ketten mit drei verschiedenen Richtungen erzeugen lassen (d-f), wenn Extraktionen im Bereich von 10 nm an Domänengrenzen erfolgen.

7.7 Zusammenfassung

Die Ergebnisse zeigen, dass eine lokale, nanoskopische Kontrollierbarkeit des *self-assembly* supramolekularer Strukturen möglich ist. Die Kontrollierbarkeit basiert dabei auf einer Kombination supramolekularer Festphasenbenetzung mit einem molekularen Design, das zu H-Brückensystemen mit einer richtungsabhängigen Stabilität gegenüber elektrostatischen Spitze-Probe-Wechselwirkungskräften führt. Das Zusammenspiel dieser Faktoren wird mit der hier entwickelten Theorie des geführten Wachstums beschrieben.

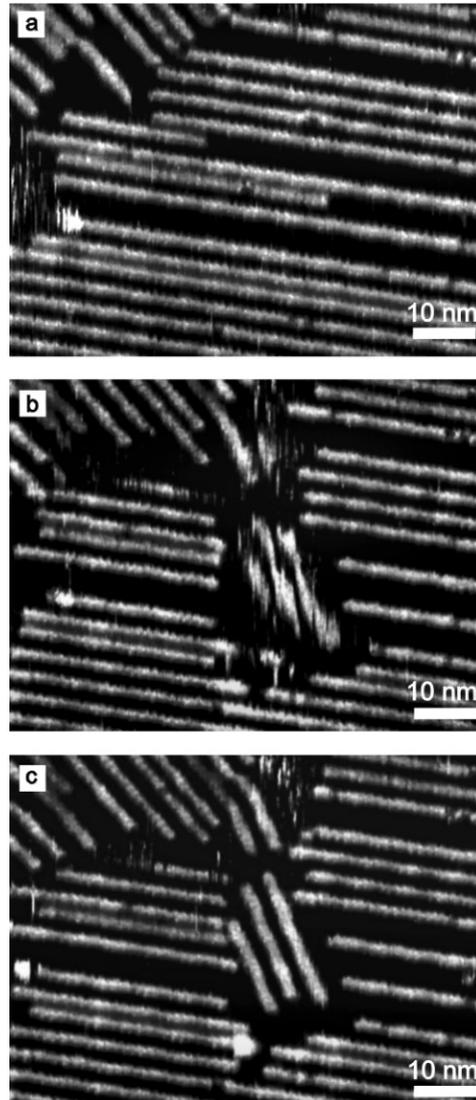


Abbildung 7.5: Extrem lokal geführtes Wachstum. (a) Unveränderte QAC-Struktur. Nach der Abbildung wurde im Nanomanipulationsmodus die Spitze sechs mal entlang eines vertikalen Vektors mit einer Frequenz von 53 Hz bewegt. (b) Der Prozess der Reassemblierung innerhalb des sich gebildeten Extraktionsspaltes. (c) Die neugebildete, etablierte Domäne.

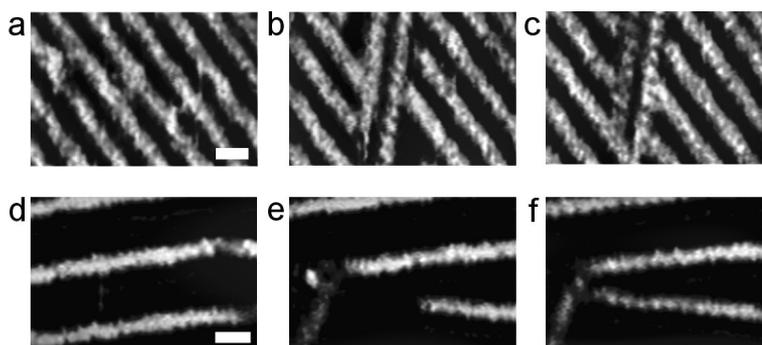


Abbildung 7.6: Beispiele für verschiedene Möglichkeiten der Anordnung neugebildeter QAC-Strukturen durch geführtes Wachstum. In beiden Fällen (a-c) und (d-f) wurde die STM-Spitze entlang eines vertikalen Vektors mit einem Abstand von ca. 0,3 nm über die Probe bewegt. Skalenbalken: 2 nm.

7.8 Schlussfolgerungen

Das hier vorgestellte Verfahren der Nanofabrikation auf Grundlage geführtem Wachstums steht als Konzept im deutlichen Gegensatz zu bisherigen Ansätzen der Adsorbatstrukturierung, die von einer direkten Manipulation einzelner atomarer oder molekularer Bausteine mit hohem zeitlichen und technischen Aufwand ausgehen [267, 268] oder eine Auftrennung von Nanostrukturen (bei sehr eingeschränkter Kontrolle) erwirken [269].

Durch geführtes Wachstum werden dagegen die Vorteile von autonom ablaufenden *self-assembly*- Prozessen voll ausgeschöpft, da alleine die Information über die Wachstumsrichtung mittels der selektiven Wirkung der sich bewegenden STM- Spitze vorgegeben wird, die Strukturbildung selbst jedoch völlig selbständig durch ein qualitativ und quantitativ hocheffizientes *self-assembly* mit sehr geringem Zeitaufwand abläuft. Mit diesem Ansatz lässt sich so die bisherige Einschränkung der Nutzung von *self-assembly*- Prozessen auf die Erzeugung von Adsorbaten mit hoher Symmetrie überwinden und das vordefinierte Wachstum von Strukturen mit kontrollierbarer Komplexität der Anordnungen erzielen.

Kapitel 8

Lokal induzierte Koadsorption

8.1 Hintergrund

Die in den Kapiteln 6 und 7 beschriebenen Prozesse und Verfahren zielen darauf ab, strukturelle Komplexität in homomolekulare Adsorbatschichten einzubringen. In diesen Monolagen bestehen alle Adsorbatdomänen aus den gleichen Molekülen. Ziel des hier beschriebenen Ansatzes war es, chemische Komplexität im Sinne der gezielten Koadsorption unterschiedlicher Substanzen zu erreichen, so dass sich an lokal vordefinierten Stellen Domänen verschiedener Zusammensetzung bilden.

Um in STM-Aufnahmen eine zweifelsfreie Unterscheidung von Domänen verschiedener Molekülsorten gewährleisten zu können und damit eine eindeutige Überprüfbarkeit des Verfahrens zu ermöglichen, wurden aus der Liste der hier untersuchten Moleküle Substanzen ausgewählt, die maximal unterschiedliche Adsorbatstrukturen ausbilden. Nach diesem Kriterium wurde QAC mit seiner charakteristischen eindimensionalen Kettenstruktur ausgewählt und jeweils mit PTCDA und PTCDI kombiniert – beides Substanzen, die typische zweidimensionale Netzstrukturen ausbilden.

8.2 Verfahren

Um eine lokale Koadsorption zu erzielen, wurde zunächst eine Adsorbat-Monolage mittels supramolekularer Festphasenbenetzung gemäss Kapitel 3.2.3 aus suspendierten Nanokristallen einer Komponente *A* (PTCDA oder PTCDI) erzeugt. Anschliessend wurde eine STM-Spitze kurz in eine Suspension der Komponente *B* (QAC) getaucht, so dass diese mit einem dünnen Film der Suspension bedeckt wurde. Die so vorbehandelte Spitze wurde nun in den auf Graphit aufgetragenen Film der Suspension *A* eingetaucht und an die Substratoberfläche angenähert. Nach einem kurz-

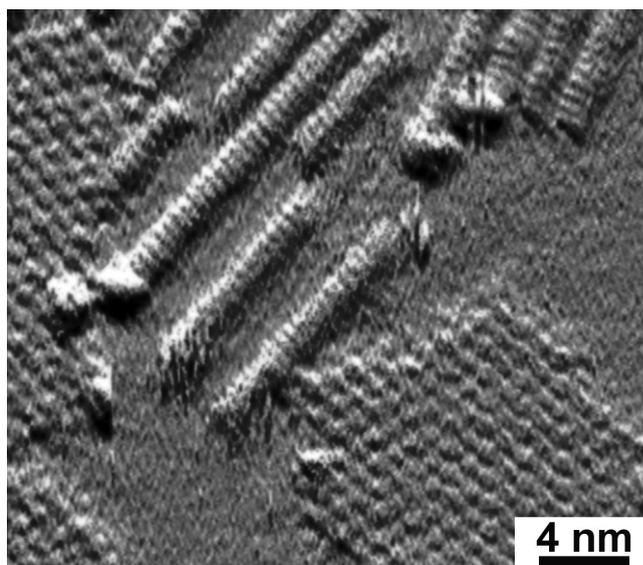


Abbildung 8.1: Induzierte Koadsorption von QAC in einen PTCDA-Monolayer. Die Kettenstrukturen lassen sich gemäss Abschnitt 5.1 der supramolekularen Struktur von adsorbiertem QAC zuordnen, während das 2D Muster nach Kapitel 6 und [202] auf PTCDA zurückgeführt werden kann. Tunnelparameter: $I_T=500$ pA, $U_T=0,90$ V.

zeitigen leichten physischen Kontakt der Spitze mit der Substratoberfläche wurde die Spitze soweit zurückgezogen, dass sich ein für den STM-Abbildungsmodus typischer Spitze-Probe-Abstand von ca. 0,9 nm einstellte und der Abbildungsscan gestartet werden konnte.

8.3 Experimente zur Koadsorption

8.3.1 QAC/PTCDA

Abbildung 8.1 zeigt das Ergebnis eines Experiments unter Umgebungsbedingungen, bei dem eine QAC/8CB-bedeckte Wolfram-Spitze in eine auf HOPG aufgebrachte PTCDA/8CB-Probe eindrang und bis zum Erreichen eines physischen Kontaktes an die Substratoberfläche angenähert wurde.

Zu erkennen sind zwei Typen von Domänen verschiedener Strukturen. Ein Vergleich der erkennbaren linearen Strukturen mit z.B. Abb. 5.3 macht deutlich, dass im Hinblick auf die Parallelität und die diskreten Abstände der Ketten untereinander sowie die innerhalb der Ketten sichtbaren parallelen Substrukturen eine sehr grosse Ähnlichkeit mit der in Abschnitt 5.1 bestimmten QAC-Adsorbatstruktur besteht. Eine

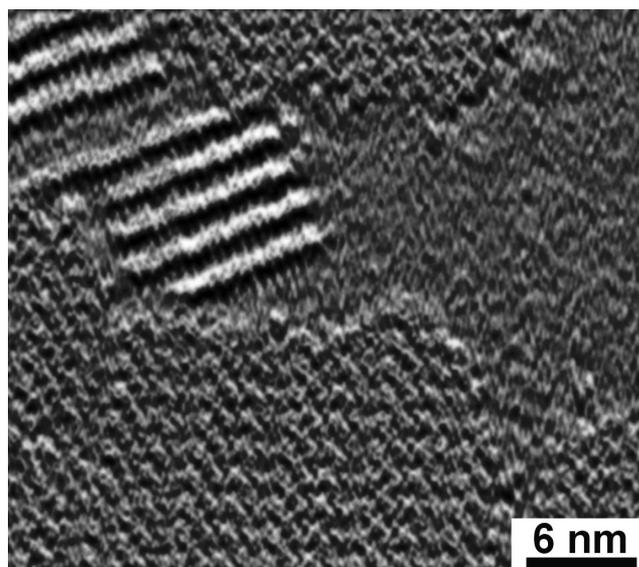


Abbildung 8.2: Spitzeninduzierte Koadsorption von QAC in einen PTCDI-Monolayer. Tunnelparameter: $I_T=230$ pA, $U_T=0,97$ V.

Gegenüberstellung der zweidimensionalen Netzstruktur mit STM-Aufnahmen von PTCDA und 8CB (vgl. Kapitel 6) lässt aufgrund der unregelmässigen Abrisskanten der Domänen sowie deren vereinzeltm Auftreten eine gute Übereinstimmung mit der supramolekularen Struktur des PTCDA erkennen. Damit weisen diese Beobachtungen auf eine erfolgreiche Koadsorption von QAC und PTCDA hin.

Das Ergebnis lässt sich dadurch erklären, dass suspendierte QAC-Nanokristalle aus dem dünnen Film, der die Wolfram-Spitze bedeckt, beim Kontakt der Spitze mit dem Substrat auf dessen Oberfläche übergehen und zumindest in der Umgebung des Kontaktpunktes Monolagen-Domänen durch supramolekulare Festphasenbenetzung ausbilden.

8.3.2 QAC/PTCDI

In einem Vergleichsexperiment wurde unter sonst identischen Bedingungen das Anhydrid PTCDA durch das Diimid PTCDI ersetzt. Durch die Substitution sollte die Reproduzierbarkeit des Verfahrens überprüft werden.

Abbildung 8.2 lässt zwei Domänen erkennen, die für QAC-Adsorbate charakteristische parallele Kettenstrukturen aufweisen. Die umgebenden Domänen besitzen eine deutlich davon verschiedene supramolekulare Struktur, die in Form eines zweidimensionalen Netzwerks vorliegt, das unregelmässige Abrisskanten zeigt. Durch diese Abrisskanten unterscheidet sich die Struktur deutlich von 8CB-Adsorbaten (vgl. Abb.

6.2), so dass diese Domänen auf PTCDI-Monolagen zurückgeführt werden können. Damit lässt sich auch für diesen Fall eine erfolgte Koadsorption annehmen.

Das Ergebnis weist darauf hin, dass das Verfahren der lokalen Koadsorption durch STM-spitzeninduzierte Festphasenbenetzung auf verschiedene Moleküle übertragbar und somit reproduzierbar ist.

8.4 Schlussfolgerung

Der hier vorgestellte Prozess ermöglicht auf Basis supramolekularer Festphasenbenetzung die induzierte Erzeugung von Adsorbatdomänen, die sich chemisch von den Domänen ihrer Umgebung unterscheiden. Dieses spitzeninduzierte Koadsorptionsverfahren zeigt damit ein weiteres Potential supramolekularer Festphasenbenetzung für die Erzeugung komplexer Nanostrukturen auf.

Der Prozess lässt sich als Beitrag zu bekannten Koadsorptionsstrategien wie dem sog. „*host-guest self-assembly*“ [261] oder dem Wachstum nicht-kovalent gebundener Komplexe [262] werten. Gegenüber diesen Ansätzen, bei denen unterschiedliche Moleküle gemeinsame periodische Strukturen aus Mischlösungen heraus erzeugen, ermöglicht das hier vorgestellte Verfahren die Koadsorption von Gast-Domänen an ausgewählten Stellen der Oberfläche. Der Vorteil dieser Methode gegenüber vergleichbaren Ansätzen wie z.B. [263] liegt darin, dass diese Methode weder Ultrahochvakuum-Bedingungen noch eine Löslichkeit der molekularen Bausteine erfordert und damit verfahrenstechnisch sehr einfach umzusetzen ist.

Kapitel 9

Schlussbetrachtung

Der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte und untersuchte Prozess der supramolekularen Festphasenbenetzung (Kapitel 4) stellt eine bisher nicht beschriebene Bedingung dar, unter der eine Adsorption mit anschließendem *self-assembly* organischer Moleküle eingeleitet werden kann. Die Bedeutung sowie die technologischen Vorteile dieses Prozesses erschliessen sich v.a. im Kontext der *bottom-up*-Strategie zur Herstellung von Nanostrukturen.

So wird der Vorteil einfacher Prozessbedingungen (Raumtemperatur, Luft), der für nahezu unlösliche Moleküle wie organische Halbleiter und Pigmente bisher nicht ausgeschöpft werden konnte, durch supramolekulare Festphasenbenetzung zugänglich. Dies zeigen Ergebnisse aus der Untersuchung einer Reihe von Molekülen, deren Adsorbatstrukturen mit dieser Arbeit erstmals beschrieben wurden (Kapitel 5).

Zudem wird über das Modell der supramolekularen Festphasenbenetzung ein theoretisches Verständnis der Bildung und Stabilität von Informationseinheiten durch Datenspeicherung mittels PTCDA/8CB möglich. Als Konsequenz lässt sich das Speicherverfahren gezielt auf weitere Molekülsysteme erweitern (Kapitel 6) – eine Voraussetzung zur Optimierung der Stabilität und Zuverlässigkeit der molekularer Informationsspeicherung.

Die Ergebnisse aus Kapitel 7 und 8 zeigen, dass auf Grundlage supramolekularer Festphasenbenetzung erstmals der Einsatz von *self-assembly* zur Erzeugung strukturell wie chemisch komplexerer Strukturen im Vergleich zu hochgeordneten Monolagen möglich ist. Dies lässt sich durch die hier entwickelten Konzepte der *bottom-up*-Nanofabrikation erreichen – dem „lokal geführten Wachstum“ und der „lokal induzierten Koadsorption“.

Insgesamt betrachtet lassen sich durch die Eigenschaften und Bedingungen der supramolekularen Festphasenbenetzung sowie über dessen hohe Kontrollierbarkeit die in Kapitel 1.2.2 aufgeführten Einschränkungen des supramolekularen *self-assembly* prinzipiell durchbrechen und somit die Potentiale supramolekularer Chemie technisch erstmals als Ganzes für die Oberflächenphysik und Nanotechnologie ausschöpfen.

Kapitel 10

Ausblick

Die vorläufigen Ergebnisse erster Untersuchungen zur supramolekularen Festphasenbenetzung von alternativen Substraten zu HOPG wie MoS₂ und Gold (vgl. Abb. 10.1) durch QAC zeigen Reihemuster, die sich als Kettenstrukturen von QAC interpretieren lassen. Diese Befunde deuten auf ein breiteres Anwendungsfeld der supramolekularen Festphasenbenetzung in bezug auf verschiedene Substrate hin.

Generell lassen sich folgende Projekte in Betracht ziehen:

Nanoelektronik

Die Entwicklung einer elektrischen Kontaktierung der Nanodrähte aus dem Halbleiter QAC liesse die Untersuchung möglicher Quantenphänomene zu, die in eindimensionalen, nanoskopischen Systemen dieser Dimension zu erwarten sind (z.B. [271]). Durch eine lokale Kontrollierbarkeit des Wachstums und die Rekonfigurierbarkeit bestehender Strukturen, wie es in Kapitel 7 prinzipiell demonstriert werden konnte, wäre eine unmittelbare Beeinflussung und damit die Untersuchung der quantenmechanischen Reaktion des Systems möglich.

Photonik

Die nanoskopisch gesteuerte Bildung supramolekularer Strukturen aus organischen Halbleitern unter verfahrenstechnisch sehr einfachen Bedingungen eröffnet mögliche Anwendungen bzw. Optimierungen z.B. in bezug auf die Weiterentwicklung organischer Solarzellen und OLEDs.

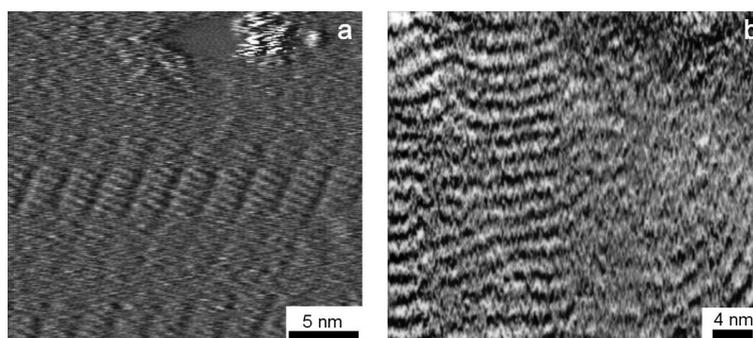


Abbildung 10.1: STM-Aufnahmen von beschichteten Oberflächen alternativer Substrate. (a) MoS_2 . Die Messung erfolgte nach dem Auftragen und anschließendem Entfernen reinen QAC-Pulvers. Präparation und Aufnahme: N. Gast. (b) Gold, bedeckt mit einer QAC/8CB-Suspension. Die Oberfläche wurde unter Umgebungsbedingungen mittels „flame-annealing“ präpariert. Präparation: J.Büttner.

Nanoskopische Datenspeicherung

Da in Kapitel 4 gezeigt werden konnte, dass die Adsorbatbildung unspezifisch gegenüber der Art des Bindemittels ist, liessen sich über die Wahl des Binders spezielle Eigenschaften des Mischsystems gezielt einstellen. Dies könnte dazu verwendet werden, z.B. durch Verwendung von härtendem Harz supramolekulare Nanostrukturen über Festphasenbenetzung sowohl zu erzeugen als auch anschliessend zu immobilisieren (Fixieren) bzw. gegenüber mechanischen und chemischen Einflüssen zu schützen. Dieser Aspekt spielt insbesondere bei der Entwicklung von molekularen Datenspeichern eine wichtige Rolle. Die Verwendung von Flüssigkristallbindern, die bei Raumtemperatur in der festen Phase vorliegen, würde es ermöglichen, zum Auslesen bzw. Schreiben der Information durch Erwärmen über eine Soll-Temperatur in die flüssige Phase des Bindemittels zu wechseln, während in der restlichen Zeit die Informationseinheiten fixiert und geschützt wären.

Sensorik

Die Selektivität supramolekularer Festphasenbenetzung (siehe das Beispiel Indigo-QAC in Kapitel 4) weist auf eine mögliche Nutzung in der Entwicklung von Sensoren für organische Moleküle hin, wie z.B. in Form von Nanosensoren auf Grundlage mikromechanischer Cantilever-Arrays.

Biologie

Die erfolgreiche Adsorption des Alizarins (bioorganisches Pigment) sowie des Acridons (Vorläufermolekül für medizinisch eingesetzte Derivate) weist darauf hin, dass sich supramolekulare Festphasenbenetzung möglicherweise auch zur oberflächenbasierten Forschung an Biomolekülen und Medikamenten einsetzen lässt.

Chemische Evolution

Zu prüfen wäre, inwieweit der Aspekt des *self-assembly* organischer Moleküle ohne die Voraussetzung eines Lösungsmittels im Rahmen der chemischen Evolution eine Rolle gespielt haben könnte.

Anhang A

Manipulationsvektoren

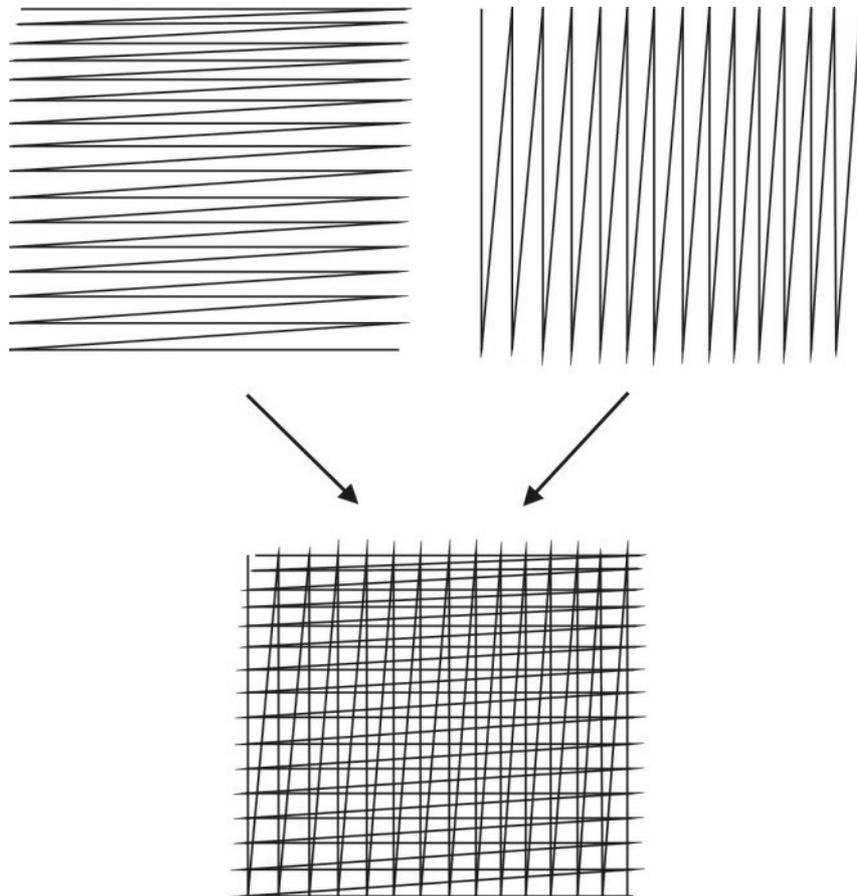


Abbildung A.1: Manipulationsvektoren der Gitter-Extraktion.

Anhang B

Python-Script zur Tunnelspektroskopie

```
# (Autor: Thomas Markert)
#! python
from startup import *
from string import *
#from Numeric import *
from dislin import *
debug = 1
if debug == 1: # debug-Modus
#fname = "stm18_3_0_gauss.asc" # qac gap 1
#fname = "stm19_3_5_gauss.asc" # graphite
#fname = "stm18_4_1_gauss.asc" # qac gap 2
#fname = "stm26_3_4_gauss.asc" # 8cb
#fname = "stm26_3_4_supergauss.asc" # 8cb
#fname = "stm19_6_7_supergauss.asc" # graphite
#fname = "stm19_3_5_supergauss.asc" # graphite
fname = "stm18_4_1_neugauss.asc" # qac
out = 'pdf'
```

```
else: # release-Modus
if len(sys.argv) == 1:
print "usage: sts -filename -outputstyle[win/tif/pdf]"
print " e.g. sts stm12_gauss.asc pdf"
sys.exit()
fname = sys.argv[1]
if len(sys.argv) < 3:
out = 'win'
else:
out = sys.argv[2]
fin = open(fname, "r")
# gesamter x-Bereich
line = fin.readline()
xstart = float(split(line)[0])
xend = float(split(line)[1])
# Ausschnitt x-Bereich
line = fin.readline()
xstart_area = float(split(line)[0])
xend_area = float(split(line)[1])
# 5 Zeilen überlesen
for s in range(5):
fin.readline()
# Anzahl der Datenzeilen auslesen
line = fin.readline()
div = int(split(line)[3])
step = (xend-xstart)/div
# 6 Zeilen überlesen
for s in range(6):
```

```
fin.readline()
# Arrays anlegen
x = range(div-1)
y = range(div-1)
dydx = range(div-1)
# max/min-Werte initialisieren
max_dydx = 0.0
max_y = 0.0
min_y = 0.0
# erste Datenzeile lesen
line = fin.readline()
y0 = float(split(line)[1])
# Hauptschleife über alle Datenzeilen (-1)
for i in range(div-1):
    line = fin.readline()
    y1 = float(split(line)[1])
    dydx_temp = (y1-y0)/step
    y0 = y1
    if max_dydx < dydx_temp:
        max_dydx = dydx_temp
    if max_y < y0:
        max_y = y0
    if min_y > y0:
        min_y = y0
    x[i] = xstart + i*step # so werden jetzt die x-Werte berechnet
    dydx[i] = dydx_temp
    y[i] = y0/10.0
    max_y = max_y/10.0
```

```

min_y = min_y/10.0
# Ableitung auf 1 normieren
for i in range(div-1):
dydx[i] = dydx[i]/max_dydx
fin.close()

# -----
# visualisieren mit DISLIN
cpol='LINEAR'
if out == 'win': dislin.metafl ('xwin') if out == 'pdf': dislin.metafl ('pdf') dis-
lin.setfil(fname+'.pdf') if out == 'tif': dislin.metafl ('tiff')
dislin.setfil(fname+'.tif')
dislin.scrmod ('REVERS') dislin.setpag('DA4P')
# -----
# dI/dV(V) zeichnen
dislin.disini () dislin.hwfont () dislin.axspos (400, 2700) dislin.axslen (1600, 1200)
dislin.name ('bias [V]', 'X') dislin.name ('dI/dV / I/V [arb. units]', 'Y') dislin.titlin
('file: ' + fname, 4) dislin.polcrv (cpol) dislin.hsymb1 (1) dislin.incmrk (0) dislin.graf
( xstart_area, xend_area, xstart_area, 0.5, -0.1, 1.1, -0.1, 0.1) #dislin.title () dis-
lin.curve (x,dydx,div-1) dislin.endgrf()
# -----
# -----
# I(V) zeichnen
dislin.disini () dislin.hwfont () dislin.axspos (400, 1400) dislin.axslen (1600, 1200)
dislin.name ("", 'X') dislin.name ('I [nA]', 'Y') dislin.titlin ('file: ' + fname, 4) dis-
lin.polcrv (cpol) dislin.hsymb1 (1) dislin.incmrk (0)
dislin.setgrf ('TICKS', 'NAME', 'TICKS', 'TICKS') #dislin.graf ( xstart_area,
xend_area, xstart_area, 0.5, -10, 10, -10, 5) dislin.graf ( xstart_area, xend_area,
xstart_area, 0.5, min_y, max_y, min_y, 5) dislin.title () dislin.curve (x,y,div-1)
dislin.endgrf()
# -----
dislin.disfin ()

```

Literaturverzeichnis

- [1] Lehn, J.-M.: *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*. VCH, Weinheim, Germany, 1995.
- [2] Eigen, M.: Self-organization of matter and the evolution of biological macromolecules, *Naturwissenschaften* **58**, 465-523 (1971).
- [3] Desiraju, G. R.: Chemistry beyond the molecule. *Nature* **412**, 397 (2001).
- [4] Lehn, J.-M.: Toward Self-Organization and Complex Matter. *Science* **295**, 2400 (2002).
- [5] Whitesides, G. M.; Grzybowski, B.: Self-Assembly at All Scales. *Science* **295**, 2418 (2002).
- [6] DeDuke, C.: *Ursprung des Lebens: Präbiotische Evolution und die Entstehung der Zelle*. Spektrum Akad. Verl., Heidelberg, Berlin, Oxford, 1994.
- [7] Tseng, G. Y.; Ellenbogen, J. C.: Toward Nanocomputers. *Science* **294**, 1293 (2001).
- [8] Frensley, W.R.: Analysis of quantum semiconductor devices. Proceedings of the IEEE/Cornell Conference on Advanced Concepts in High Speed Semiconductor Devices and Circuits (Cat. No.85CH2173-3). New York, USA, 1985.
- [9] He, H. X.; Boussaad, s.; Xu, B. Q.; Li, C. Z.; Tao, N.J.: Electrochemical fabrication of atomically thin metallic wires and electrodes separated with molecular-scale gaps. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **522**, 167-172 (2002).
- [10] Meieran, E. S.: 21st century Semiconductor Manufacturing Capabilities. *Intel Technology Journal* **Q4** (1998).
- [11] Shimomura, M.; Sawadaishi, T.: Bottom-up strategy of materials fabrication: a new trend in nanotechnology of soft materials. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **6**, 11 (2001).

- [12] Eigler, D.M.; Schweizer, E.K.: Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope. *Nature* **344**, 524 (1990).
- [13] Morales, A. M.; Lieber, C. M.: A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires. *Science* **279**, 208 (1998).
- [14] Duan, X.; Huang, Y.; Cui, Y.; Wang, J.; Lieber, C. M.: Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices. *Nature* **409**, 66-69 (2001).
- [15] Bachtold, A.; Hadley, P.; Nakanishi, T.; Dekker, C.: Logic Circuits with Carbon Nanotube Transistors. *Science* **294**, 1317 (2001).
- [16] Grujicic, M.; Cao, G.; Gersten, B.: Optimization of the chemical vapor deposition process for carbon nanotubes fabrication. *Applied Surface Science* **199**, 90 (2002).
- [17] Huang, Y.; Duan, X.; Wei, Q.; Lieber, C. M.: Directed Assembly of One-Dimensional Nanostructures into Functional Networks. *Science* **291**, 630 (2001).
- [18] Whitesides, G. M.; Boncheva, M.: Beyond molecules: self-assembly of mesoscopic and macroscopic components. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA (PNAS)* **99**, 4769-4774 (2002).
- [19] Boncheva, M.; Gracias, D. H.; Jacobs, H. O.; Whitesides, G. M.: Biomimetic self-assembly of a functional asymmetrical electronic device. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA PNAS* **99**, 4937-4940 (2002).
- [20] Liu, S.; Maoz, R.; Schmid, G.; Sagiv, J.: Template Guided Self-Assembly of [Au₅₅] Clusters on Nanolithographically Defined Monolayer Patterns. *Nano Letters* **2** (10), 1055-1060 (2002).
- [21] Liu, J.; Lee, T.; Janes, D. B.; Walsh, L.; Meloch, M. R.; Woodall, J. M.; Reifenberger, R.; Adres, R. P.: Guided self-assembly of Au nanocluster arrays electronically coupled to semiconductor device layers. *Applied Physics Letters* **77** (3), 373-375 (2000).
- [22] Mesquida, P.; Stemmer, A.: Guiding Self-Assembly with the Tip of an Atomic Force Microscope. *Scanning* **24**, 117-120 (2002).
- [23] Böhringer, M.; Morgenstern, K.; Schneider, W-D.: Two-Dimensional Self-Assembly of Supramolecular Clusters and Chains. *Physical Review Letters* **83**, 324 (1999).
- [24] Barth, J. V. et al.: Building Supramolecular Nanostructures at Surfaces by Hydrogen Bonding. *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 1230 (2000).

- [25] Yokoyama, T.; Yokoyama, S.; Kamikado, T.; Okuno, Y. and Mashiko, S.: Selective assembly on a surface of supramolecular aggregates with controlled size and shape. *Nature* **413**, 619 (2001).
- [26] Filmore, D.: Carbon electronics. *Today's Chemist at Work* **11** (12), 25-27 (2002).
- [27] De Feyter, S.; Gesquière, A.; De Schryver, F. C.; Keller, U.; Müllen, K.: Aggregation Properties of Soluble Quinacridones in Two and Three Dimensions. *Chem. Mater.* **14**, 989-997 (2002).
- [28] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.): Farbmittel 2. Pigmente, Füllstoffe, Farbstoffe. DIN 55943 bis DIN 66131. DIN-Taschenbuch 157. Beuth Verlag GmbH, Berlin, Wien, Zürich. 3. Aufl. 1997
- [29] Samorí, P.; Francke, V.; Müllen, K.; Rabe, J. P.: Self-Assembly of a Conjugated Polymer: From Molecular Rods to a Nanoribbon Architecture with Molecular Dimensions. *Chem. Eur. J.* **5**, 2312 (1999).
- [30] Nakahara, H.; Kitahara, K.; Nishi, H.; Fukuda, K.: Orientation control of quinacridone derivatives with long alkyl chains in langmuir-blodgett-films. *Chemistry Letters* **5**, 711 (1992).
- [31] Samorí, P.; Severin, N.; Simpson, C. D.; Müllen, K.; Rabe, J. P.: Epitaxial Composite Layers of Electron Donors and Acceptors from Very Large Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 9454 (2002).
- [32] Meyerheim, H. L.; Trixler, F.; Stracke, W.; Heckl, W. M.: Structure analysis of thiouracil on Ag(111) and graphite (0001) by x-ray diffraction and scanning tunneling microscopy. *Z. Kristallogr.* **214**, 77 (1999).
- [33] Herwig, P.; Müllen, K.: A Soluble Pentacene Precursor: Synthesis, Solid-State Conversion into Pentacene and Application in a Field-Effect Transistor. *Advanced Materials* **11**, 480-483 (1999).
- [34] Okawa, Y.; Masakazu A.: Nanoscale control of chain polymerization. *Nature* **409**, 683 (2001).
- [35] Okawa, Y.; Aono, M.: Nanoscale wiring by controlled chain polymerization. *Surface Science* **514**, 41 (2002).
- [36] Shalizi, C. R.; Shalizi, K. L.: Quantifying Self-Organization in Cyclic Cellular Automata, pp. 108-117 in: Lutz Schimansky-Geier, Derek Abbott, Alexander Neiman and Christian Van den Broeck (eds.), *Noise in Complex Systems and Stochastic Dynamics*. Bellingham, Washington: SPIE, 2003. (<http://bactra.org/research/FN03.pdf>)

- [37] Shalizi, C. R.; Crutchfield, J. P.: Computational Mechanics: Pattern and Prediction, Structure and Simplicity. *Journal of Statistical Physics* **104**, 817 (2002).
- [38] Kauffman, S. A.: The Origins of Order: Self-Organization and Selection in Evolution. Oxford University Press, New York, 1993
- [39] McNaught, A. D. (comp.): Compendium of chemical terminology : IUPAC recommendations / International Union of Pure and Applied Chemistry. Blackwell Science, 2. Aufl. Oxford [u.a.] 1997.
- [40] Ruthven, D. M.: Principles of adsorption and adsorption processes. Wiley, New York [u.a.] 1984.
- [41] Lewars, E.: Computational Chemistry. Introduction to the Theory and Application of Molecular and Quantum Mechanics. Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow 2003.
- [42] Jensen, F.: Introduction to Computational Chemistry. John Wiley & Sons, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto 1999.
- [43] Graham, G. J.; Davies, M. C.; Jackson, D. E.; Tendler, S. J. B.: Chemisorption of Thiol Compounds onto Gold Surfaces studied by Static Secondary Ion Mass Spectrometry and Relevance of Data to Ion Formation Mechanisms during Sputtering. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89** (1), 179-180 (1993).
- [44] Reiter, M. M.; Jamitzky, F.; Trixler, F.; Heckl, W. M.: STM Structure Determination of Adenine Bilayers by Moire' Interpretation. *Phys. Stat. Sol. (a)* **187**, No. 1, 171-176 (2001).
- [45] Mayo, S. L.; Olafson, B. D.; Goddard III W. A.: DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations. *J. Phys. Chem.* **94**, 8897-8909 (1990).
- [46] Edelwirth, M.; Freund, J.; Sowerby, S. J.; Heckl, W. M.: Molecular mechanics study of hydrogen bonded self-assembled adenine monolayers on graphite. *Surface Science* **417**, 201-209 (1998).
- [47] Allinger, N. L.; Yuh, Y. H.; Lii, J.-H.: Molecular Mechanics. The MM3 Force Field for Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8551-8556 (1989) and 8566-8575 (1989).
- [48] Cornell, W. D.; Cieplak, P.; Bayly, C. I.; Gould, I. R.; Merz, K. M. Jr., Ferguson, D. M.; Spellmeyer, D. C.; Fox, T.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A.: A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 5179-5197 (1995).

- [49] Allured, V. S.; Kelly, C. M.; Landis, C. R.: SHAPES empirical force field: new treatment of angular potentials and its application to square-planar transition-metal complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 1-12 (1991).
- [50] Rappé, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard III, W. A.; Skid, W. M.: UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10024-10039 (1992) and 10035-10046 (1992).
- [51] Krstić, P. S.; Dean, D. J.; Zhang, X.-G.; Keffer, D.; Leng, Y. S.; Cummings, P. T.; Wells, J. C.: Computational chemistry for molecular electronics. *Computational Materials Science* **28**, 321-341 (2003).
- [52] Hohenberg, P.; Kohn, W.: Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* **136** (3B), B864-B871 (1964).
- [53] Kohn, W.; Sham, L. J.: Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review* **140** (4a), A1133-A1138 (1965).
- [54] Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Arias, T. A.; Joannopoulos, J. D.: Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Review of Modern Physics* **64** (4), 1045-1097 (1992).
- [55] Riedel, E.: Allgemeine und Anorganische Chemie. 6. Aufl., Berlin, New York. de Gruyter 1994.
- [56] Kleber, W.: Einführung in die Kristallographie. 17. Aufl. Berlin. Verl. Technik 1990.
- [57] Fox, M. A.; Whitesell, J. K.: Organische Chemie: Grundlagen, Mechanismen, bioorganisch Anwendungen. Heidelberg, Berlin, Oxford: Spektrum Akad. Verl. 1995.
- [58] Ledoux, I. et al.: Properties of novel azodyes containing powerful acceptor groups and thiophene moiety. *Synthetic Metals* **115**, 213-217 (2000).
- [59] Brédas, J. L.; Calbert, J. P.; da Silva Filho, D. A.; Cornil, J.: Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport. *PNAS* **99**, 5804-5809 (2002).
- [60] Kalinowski, J., Stampor, W., Di Marco, P., Fattori, V.: Electroabsorption study of excited states in hydrogen-bonding solids: epindolidione and linear trans-quinacridone. *Chem. Phys.* **182**, 341-352 (1994).
- [61] de Rege, P. J. F.; Williams, S. A.; Therien, M. J.: Direct Evaluation of Electronic Coupling Mediated by Hydrogen Bonds: Implications for Biological Electron Transfer. *Science* **269**, 1409-1412 (1995).

- [62] Karl, N.: Charge carrier transport in organic semiconductors. *Synthetic Metals* **133-134**, 649-657 (2003).
- [63] Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, P. R. L.: Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics. *Advanced Materials* **14**, 99-118 (2002).
- [64] Kaiser, A. B.: Electronic transport properties of conducting polymers and carbon nanotubes. *Reports on Progress in Physics* **64**, 1-49 (2001).
- [65] Chiang, C. K. et al.: Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Physical Review Letters* **39**, 1098-1101 (1977).
- [66] Willner, I.: Biomaterials for Sensors, Fuel Cells and Circuitry. *Science* **298**, 2407-2408 (2002).
- [67] Katz, H. E.; Bao, Z.; Gilat, S.: Synthetic chemistry for Ultrapure, Processable, and High-Mobility Organic Transistor Semiconductors. *Accounts of Chemical Research* **34**, 359-369 (2001).
- [68] Reed, M. A.; Chen, J.; Rawlett, A. M.; Price, D. W.; Tour, J. M.: Molecular random access memory cell. *Applied Physics Letters* **78**, 3735 (2001).
- [69] Dodabalapur, A.: Organic Light Emmiting Diodes. *Solid State Communications* **102**, 259-267 (1997).
- [70] Shirota, Y.: Organic materials for electronic and optoelectronic devices. *Journal of Materials Chemistry* **10**, 1-25 (2000).
- [71] Blochwitz, J.; Pfeiffer, M.; Hofmann, M.; Leo, K.: Non-polymeric OLEDs with a doped amorphous hole transport layer and operating voltages down to 3.2 V to achieve 100 cd/m². *Synthetic Metals* **9131**, 1-5 (2002).
- [72] Bao, Z.: Materials and Fabrication Needs for Low-Cost Organic Transistor Circuits. *Advanced Materials* **12**, 227-230 (2000).
- [73] Schenning, A. P. H. J. et al.: Towards supramolecular electronics. *Synthetic Metals* **147**, 43-48 (2004).
- [74] Gans, W.: Die Kunst, Kunststoffe unter Strom zu setzen. Nobelpreis für Chemie 2000. *Spektrum der Wissenschaft* Dezember (2000), 16-19.
- [75] Walatka, V. V.; Labes, M. M.; Perlstein, J.H.: Polysulfur Nitride - a One-Dimensional Chain with a Metallic Ground State. *Physical Review Letters* **31**, 1139-1142 (1973).
- [76] Gelinck, G. H.; Geuns, T. C. T.; de Leeuw, D. M.: High-performance all-polymer integrated circuits. *Applied Physics Letters* **77**, 1487-1489 (2000).

- [77] Joachim, C.; Gimzewski, J. K.: An electromechanical amplifier using a single molecule. *Chemical Physics Letters* **265**, 353-357 (1997).
- [78] Derycke, V.; Martel, R.; Appenzeller, J.; Avouris, Ph.: Carbon Nanotube Inter-and Intramolecular Logic Gates. *Nano Letters* **1**, 453-456 (2001).
- [79] Cui, Y., Lieber, C. M.: Functional Nanoscale Electronic Devices Assembled Using Silicon Nanowire Building Blocks. *Science* **291**, 851-853 (2001).
- [80] Duan, X. et al.: High-performance thin-film transistors using semiconductor nanowires and nanoribbons. *Nature* **425**, 274-278 (2003).
- [81] Gudiksen, M. S.; Lauhon, L. J.; Wang, J.; Smith, D. C.; Lieber, C. M.: Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics. *Nature* **415**, 617-620 (2002).
- [82] Cui, Y.; Wei, Q.; Park, H.; Lieber, C. M.: Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species. *Science* **293**, 1289-1292 (2001).
- [83] Service, R.: Molecules Get Wired. *Science* **294**, 2442-2443 (2001).
- [84] Kwok, K. S.; Ellenbogen, J. C.: Moletronics: future electronics. *Materials today* February, 28-37 (2002).
- [85] Joachim, C.; Gimzewski, J. K.; Aviram, A.: Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices. *Nature* **408**, 541 (2000).
- [86] Ratner, M.: Molecular electronics. *materials today* February, 20-27 (2002).
- [87] Reed, M. A.; Zhou, C.; Muller, C. J.; Burgin, T. P., Tour, J. M.: Conductance of a Molecular Junction. *Science* **278**, 252-254 (1997).
- [88] Chen, J.; Reed, M. A.; Rawlett, A. M.; Tour, J. M.: Large On-Off Ratios and Negative Differential Resistance in a Molecular Electronic Device. *Science* **286**, 1550-1552 (1999).
- [89] Donhauser, Z. J. et al.: Conductance Switching in Single Molecules Through Conformational Changes. *Science* **292**, 2303-2307 (2001).
- [90] Metzger, R. M. et al.: Unimolecular Electrical Rectification in Hesydecylquinolinium Tricyanoquinodimethanide. *J. A. Chem. Soc.* **119**, 10455-10466 (1997).
- [91] Ng, M.-K.; Lee, D.-C.; Yu, L.: Molecular Diodes Based on Conjugated Diblock Co-oligomers. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 11862-11863 (2002).
- [92] Ouyang, M.; Awschalom, D.: Coherent Spin Transfer Between Molecularly Bridged Quantum Dots. *Science* **301**, 1074-1078 (2003).

- [93] Rawlett, A. M. et al.: A molecular electronics toolbox. *Nanotechnology* **14**, 377-384 (2003).
- [94] Zhou, C.; Deshpande, M. R.; Reed, M. A.; Jones II, L.; Tour, J. M.: Nanoscale metal/self-assembled monolayer/metal heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 611-613 (1997).
- [95] van de Craats, A. M.; Warman, J. M.; Müllen, K.; Geerts, Y.; Brand, J. D.: Rapid Charge Transport Along Self-Assembling Graphitic Nanowires. *Advanced Materials* **10**, 36-38 (1998).
- [96] Percec, V. et al.: Self-organization of supramolecular helical dendrimers into complex electronic materials. *Nature* **419**, 384-387 (2002).
- [97] Meijer, E. W.; Schenning, P. H. J.: Material marriage in electronics. *Nature* **419**, 353-354 (2002).
- [98] Collier, C. P. et al.: Electronically Configurable Molecular-Based Logic Gates. *Science* **285**, 391-394 (1999).
- [99] Luo, Y. et al.: Two-Dimensional Molecular Electronics Circuits. *ChemPhysChem* **3**, 519-525 (2002).
- [100] Collier, C. P. et al.: A [2]Catenane-Based Solid State Electronically Reconfigurable Switch. *Science* **289**, 1172-1175 (2000).
- [101] Balzani, V.; Credi, A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F.: Artificial Molecular Machines. *Angewandte Chemie International Edition* **39**, 3384-3391 (2000).
- [102] Rogers, J. A.; Bao, Z.; Makhija, A.; Braun, P.: Printing Process Suitable for Reel-to-Reel Production of High-Performance Organic Transistors and Circuits. *Advanced Materials* **11**, 741-745 (1999).
- [103] Shtein, M.; Peumans, P.; Benziger, J. B.; Forrest, S. R.: Micropatterning of small molecular weight organic semiconductor thin films using organic vapor phase deposition. *Journal of Applied Physics* **93**, 4005-4016 (2003).
- [104] Veinot, J. G. C. et al.: Fabrication and Properties of Organic Light-Emitting "Nanodiode" Arrays. *Nano Letters* **2**, 333-335 (2002).
- [105] Kim, C.; Shtein, M.; Forrest, S. R.: Nanolithography based on patterned metal transfer and its application to organic electronic devices. *Applied Physics Letters* **80**, 4051-4053 (2002).
- [106] Kobayashi, H. et al.: A novel RGB multicolor light-emitting polymer display. *Synthetic Metals* **111-112**, 125-128 (2000).

- [107] Rogers, J. A. et al.: Paper-like electronic displays: Large-area rubber-stamped plastic sheets of electronics and microencapsulated electrophoretic inks. *PNAS* **98**, 4835-4840 (2001).
- [108] Huitema, H. E. A. et al.: Active-Matrix Displays Driven by Solution Processed Polymeric Transistors. *Advanced Materials* **14**, 1201-1204 (2002).
- [109] Baude, P. F. et al.: Pentacene-based radio-frequency identification circuitry. *Applied Physics Letters* **82**, 3964-3966 (2003).
- [110] Crone, B. K. et al.: Organic oscillator and adaptive amplifier circuits for chemical vapor sensing. *Journal of Applied Physics* **9**, 10140-10146 (2002).
- [111] Bartic, C.; Palan, B.; Campitelli, A.; Borghs, G.: Monitoring pH with organic-based field-effect transistors. *Sensors and Actuators B* **83**, 115-122 (2002).
- [112] Enderlein, R.: Mikroelektronik. Heidelberg, Berlin, Oxford. Spektrum Akademischer Verlag 1993.
- [113] Sirringhaus, H. et al.: High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits. *Science* **290**, 2123-2126 (2000).
- [114] Bao, Z.; Rogers, J. A.; Katz, H. E.: Printable organic polymeric semiconducting materials and devices. *Journal of Materials Chemistry* **9**, 1895-1904 (1999).
- [115] Butt, H.-J.; Graf, K.; Kappl, M.: Physics and Chemistry of Interfaces. Wiley-VCH 2003.
- [116] Touwslager, F. J.; Willard, N. P.; de Leeuw, D.: I-line lithography of poly-(3,4-ethylenedioxythiophene) electrodes and application in all-polymer integrated circuits. *Applied Physics Letters* **81**, 4556-4558 (2002).
- [117] Klauk, H. et al.: Pentacene organic transistors and ring oscillators on glass and on flexible polymeric substrates. *Applied Physics Letters* **82**, 4175-4177 (2003).
- [118] Stutzmann, N.; Friend, R. H.; Sirringhaus, H.: Self-Aligned, Vertical-Channel, Polymer Field-Effect Transistors. *Science* **299**, 1881-1884 (2003).
- [119] Lin, Y. -Y.; Gundlach, D. J.; Nelson, S. F.; Jackson, T. N.: Stacked Pentacene Layer Organic Thin-Film Transistors with Improved Characteristics. *IEEE Electron Device Letters* **18**, 606-608 (1997).
- [120] Katz, H. E. et al.: A soluble and air-stable organic semiconductor with high electron mobility. *Nature* **404**, 478-481 (2000).

- [121] Crone, B. et al.: Large-scale complementary integrated circuits based on organic transistors. *Nature* **403**, 521-523 (2000).
- [122] Friend, R. H. et al.: Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature* **397**, 121-128 (1999).
- [123] Shichiri, T.; Suezaki, M.; Inoue, T.: 3-Layer Organic Solar-Cell. *Chemistry Letters* **9**, 1717-1720 (1992).
- [124] Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C.: Plastic Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **11**, 15-26 (2001).
- [125] de Boer, B. et al.: Supramolecular self-assembly and opto-electronic properties of semiconducting block copolymers. *Polymer* **42**, 9097-9109 (2002).
- [126] Herbst, W.; Hunger, K.: Industrielle Organische Pigmente. Herstellung, Eigenschaften, Anwendung. VCH, Weinheim 1995.
- [127] Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, Ch.; Weibel, E.: Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
- [128] Wolschin, G.: Thermonuclear Processes in Stars and Stellar Neutrinos, in: Castell, L.; Ischebeck, O. (Hrsg.): Time, Quantum and Information, Part II, pp. 115-134. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 2003.
- [129] Dimarco, A.; Duarte, S. B.; Tavares, O. A. P.; Concalves, M.; García, F.; Rodríguez, O.; Guzmán, F.: Effect of Nuclear Deformation on the Alpha-decay Half-life of even-even Alpha Emitters. *International Journal of Modern Physics E* **9 (3)**, 205-219 (2000).
- [130] Löwdin, P.-O.: Proton Tunneling in DNA and its Biological Implications. *Reviews of Modern Physics* **35 (3)**, 724-732 (1963).
- [131] Masgrau, L.; Roujeinikova, A.; Johannissen, L. O.; Hothi, P.; Basran, J.; Raghavan, K. E.; Mulholland, A. J.; Sutcliffe, M. J.; Scrutton, N. S.; Leys, D.: Atomic Description of an Enzyme Reaction Dominated by Proton Tunneling. *Science* **312**, 237-241 (2006).
- [132] Schrödinger, E.: Quantisierung als Eigenwertproblem I, *Annalen der Physik* **79**, 361-376 (1926); E. Schrödinger: Quantisierung als Eigenwertproblem II, *Annalen der Physik* **79**, 489-527 (1926); E. Schrödinger: Quantisierung als Eigenwertproblem III, *Annalen der Physik* **80**, 734-756 (1926); E. Schrödinger: Quantisierung als Eigenwertproblem IV, *Annalen der Physik* **81**, 109-139 (1926).
- [133] Stroppe, H.: Physik: für Studenten der Natur- und Technikwissenschaften. Fachbuchverlag, Leipzig, Köln (1992).

- [134] Tersoff, J.: Theory of Scanning Tunneling Microscopy. In: Bonnell, D. A.: Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy. Theory, Techniques, and Applications. VCH, Weinheim 1993.
- [135] Chen, J.: Introduction to Scanning Tunneling Microscopy. Oxford University Press, New York, Oxford 1993.
- [136] Bardeen, J.: Tunnelling from a many-particle point of view. *Physical Review Letters* **6** (2), 57-59 (1961).
- [137] Stoll, E.; Baratoff, A.; Selloni, A.; Carnevali, P.: Current distribution in the scanning vacuum tunnel microscope: a free-electron model. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17**, 3073-3086 (1984).
- [138] Tersoff, J.; Hamann, D. R.: Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998-2001 (1983).
- [139] Tersoff, J.; Hamann, D. R.: Theory of the scanning tunneling microscope. *Physical Review B* **31**, 805 - 813 (1985).
- [140] Tersoff, J.; Lang, N. D.: Tip-Dependent Corrugation of Graphite in Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters* **65** (4), 1132-1135 (1990).
- [141] Chen, C. J.: Origin of Atomic Resolution on Metal Surfaces in Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters* **65** (4), 448-451 (1990).
- [142] Lang, N.D.: STM Imaging of Single-Atom Adsorbates on Metals. In: Wiesendanger, R.; Güntherodt, H.-J. (Eds.): Scanning Tunneling Microscopy III. Springer, Berlin, Heidelberg 1996.
- [143] Cyr, D. M.; Venkataraman, B.; Flynn, G. W.; Black, A.; Whitesides, G. M.: Functional Group Identification in Scanning Tunneling Microscopy of Molecular Adsorbates. *J. Phys. Chem.* **100**, 13747-13759 (1996).
- [144] Henriksen, K.; Stipp, S. L. S.: Image distortion in scanning probe microscopy. *American Mineralogist* **87**, 5-16 (2002).
- [145] Pope, K. J.; Smith, J. L. P.; Shapter, J. G.: Imaging molecular adsorbates using scanning tunneling microscopy and image processing. *Smart Materials and Structures* **11**, 679-685 (2002).
- [146] Li, S.; Cao, W.; Cross, L. E.: The extrinsic nature of nonlinear behavior observed in lead zirconate titanate ferroelectric ceramic. *J. Appl. Phys.* **69**, 7219-7224 (1991).
- [147] Jung, H.; Gweon, D.-G.: Creep characteristics of piezoelectric actuators. *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 1896-1900 (2000).

- [148] Costa, M. F. M.: Application of image processing to the characterisation of nanostructures. *Rev.Adv.Mater.Sci.* **6**, 12-20 (2004).
- [149] Jähne, B.: Digitale Bildverarbeitung. Springer Verlag, Berlin [u.a.] 1989.
- [150] P. Duhamel, P.; Vetterli, M.: Fast fourier transforms: A tutorial review and a state of the art. *Signal Processing* **19**, 259-299 (1990).
- [151] Sauer, J.: Chemie aus dem Computer. *Spektrum der Wissenschaft* **20** (12), 24-30 (1998).
- [152] Leach, A. R.: Molecular Modelling. Principles and Applications. Prentice Hall, Harlow, England, 2nd ed., 2001.
- [153] Ohlert, M.; Baruchel, J.; Galez, Ph.: An x-ray diffraction topographic study of highly oriented pyrolytic graphite. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28**, A78-A83 (1995).
- [154] Batra, I. P.; García, N.; Rohrer, H.; Salemink, H.; Stoll, E.; Ciraci, S.: A study of graphite surface with STM and electronic structure calculations. *Surface Science* **181**, 126-138 (1987).
- [155] Hölscher, H.; Allers, W.; Schwarz, U. D.; Schwarz, A.; Wiesendanger, R.: Interpretation of "true atomic resolution" images of graphite (0001) in noncontact atomic force microscopy. *Physical Review B* **62**, 6967 (2000).
- [156] Celzard, A.; Marêché, J. F.; Furdin, G.; Puricelli, S.: Electrical conductivity of anisotropic expanded graphite-based monoliths. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, 3094-3101 (2000).
- [157] Tokumoto, T.; Jobilong, E.; Choi, E. S.; Oshima, Y.; Brooks, J. S.: Electric and thermoelectric transport probes of metalinsulator and two-band magnetotransport behavior in graphite. *Solid State Communications* **129**, 599-604 (2004).
- [158] Bultinck, P.; Ponec, R.; Van Damme, S.: Multicenter bond indices as a new measure of aromaticity in polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Physical Organic Chemistry*, in press.
- [159] Lincke, G.; Finzel, H.-U.: Studies on the Structure of alpha-Quinacridone. *Cryst. Res. Technol.* **31**, 441-452 (1996).
- [160] Rossi, L.; Bongiovanni, G.; Kalinowski, J.; Lanzani, G.; Mura, A.; Nisoli, M.; Tubino, R.: Ultrafast optical probes of electronic excited states in linear trans-quinacridone. *Chemical Physics Letters* **257**, 545-551 (1996).
- [161] Lincke, G.: On quinacridones and their supramolecular mesomerism within the crystal lattice. *Dyes and Pigments* **52**, 169-181 (2002).

- [162] Potts, G. D.; Jones, W.; Bullock, J. F.; Andrews, S. J.; Maginn, S. J.: The crystal structure of quinacridone: an archetypal pigment. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **22**, 2565 - 2566 (1994).
- [163] Meier, H.; Albrecht, W.: Photoelectric Properties of 2,9-Dimethylquinacridone. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge* **148**, 171-183 (1986).
- [164] Hiramoto, M.; Kawase, S.; Yokoyama, M.: Photoinduced Hole Injection Multiplication in p-Type Quinacridone Pigment Films. *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L349-L351 (1996).
- [165] Lincke, G.: A review of thirty years of research on quinacridones. X-ray crystallography and crystal engineering. *Dyes and Pigments* **44**, 101-122 (2000).
- [166] Manabe, K.; Kusabayashi, S.; Yokoyama, M.: Long-life Organic Solar Cell Fabrication using Quinacridone Pigment. *Chemistry Letters*, 609-612 (1987).
- [167] Ding, H.; Sun, H.; Shan, Y.: Preparation and characterization of mesoporous SBA-15 supported dye-sensitized TiO₂ photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **169**, 101-107 (2005).
- [168] Kalinowski, J.; Di Marco, P.; Camaioni, N.; Fattori, V.; Stampor, W.; Duff, J.: Injection-controlled and volume-controlled electroluminescence in organic light-emitting diodes. *Synthetic Metals* **76**, 77-83 (1996).
- [169] Jabbour, G. E.; Kawabe, Y.; Shaheen, S. E.; Wang, J. F.; Morrell, M. M.; Kippelen, B.; Peyghambarian, N.: Highly efficient and bright organic electroluminescent devices with an aluminum cathode. *Appl. Phys. Lett.* **71** (13), 1762-1764 (1997).
- [170] Shaheen, S. E.; Kippelen, B.; Peyghambarian, N.; Wang, J.-F.; Anderson, J. D.; Mash, E. A.; Lee, P. A.; Armstrong, N. R.: Energy and charge transfer in organic light-emitting diodes: A soluble quinacridone study. *Journal of Applied Physics* **85**, 7939-7945 (1999).
- [171] Kafafi, Z. H.; Murata, H.; Picciolo, L. C.; Mattoussi, H.; Merritt, C. D.; Lizumi, Y.; Kido, J.: Electroluminescent properties of functional π -electron molecular systems. *Pure Appl. Chem.* **71** (11), 2085-2094 (1999).
- [172] Smith, J. A.; West, R. M.; Allen, M.: Acridones and Quinacridones: Novel Fluorophores for Fluorescence Lifetime Studies. *Journal of Fluorescence* **14** (2), 151-171 (2004).
- [173] Klein, G.; Kaufmann, D.; Schürch, S.; Reymond, J.-L.: A fluorescent metal sensor based on macrocyclic chelation. *Chem. Commun.* **6**, 561-562 (2001).

- [174] Clariant GmbH, Division Pigments & Additives: Produkt- Datenblätter, 24.11.99, (<http://pa.clariant.com/>) Juli 2001.
- [175] Senju, T.; Hoki, T.; Mizuguchi, J.: 2,9-Dichloro-5,12-dihydroquino[2,3-b]acridine-7,14-dione. *Acta Crystallographica* **E61**, 1061-1063 (2005).
- [176] Potts, G. D.: 9(10H)- Acridone. *Acta Cryst.* **C51**, 267-268 (1995).
- [177] Mihindukulasuriya, S. H.; Morcone, T. K.; McGown, L. B.: Characterization of acridone dyes for use in four-decay detection in DNA sequencing. *Electrophoresis* **24**, 20-25 (2003).
- [178] Fukuzumi, S.; Ohkubo, K.: Fluorescence Maxima of 10-Methylacridone-Metal Ion Salt Complexes: A Convenient and Quantitative Measure of Lewis Acidity of Metal Ion Salts. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 10270-10271 (2002).
- [179] Guilbaud, N.; Léonce, S.; Tillequin, F.; Koch, M.; Hickman, J. A.; Pierré, A.: Acronycine derivatives as promising antitumor agents. *Anti-Cancer Drugs* **13**, 445-449 (2002).
- [180] Basco, L. K.; Mitaku, S.; Skaltsounis, A.-L.; Ravelomanantsoa, N.; Tillequin, F.; Koch, M.; Le Bras, J.: In Vitro Activities of Furoquinoline and Acridone Alkaloids against *Plasmodium falciparum*. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* **38** (5), 1169-1171 (1994).
- [181] Fain, V. Ya.; Zaitsev, B. E.; Ryabov, M. A.: Metal Complexes with Alizarin and Alizarin Red S: Electronic Absorption Spectra and Structure of Ligands. *Russian Journal of Coordination Chemistry* **30**(5), 365-370 (2004).
- [182] Gilbert (nee Stoker), K. G.; Cooke, D. T.: Dyes from plants: Past usage, present understanding and potential. *Plant Growth Regulation* **34**: 57-69, (2001).
- [183] Tiedemann, E. J.; Yang, Y.: Fiber-save extraction of red mordant dyes from hair fibers. *Journal of the American Institute of Conservation (JAIC)* **34**(3) 195-206 (1995).
- [184] Ensafi, Ali A.; and Kazemzadeh, A.: Optical pH Sensor Based On Chemical Modification of Polymer Film. *Microchemical Journal* **63**, 381-388 (1999).
- [185] Lievens, J.-C.; Bernal, F.; Forni, C.; Mahy, N.; Kerkerian-Le Goff, L.: Characterization of Striatal Lesions Produced by Glutamate Uptake Alteration: Cell Death, Reactive Gliosis, and Changes in GLT1 and GADD45 mRNA Expression. *Glia* **29**, 222-232 (2000).
- [186] Bi, S.; Zhang, Z.: A.C. Oscillopolarographic determination of aluminum in natural and drinking waters using the adsorption of the Al(III)-1,2-Dihydroxyanthraquinone-3-sulfonic acid complex. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **61**, 1745-1753 (1996).

- [187] Zollinger, H.: Color Chemistry. 3rd Edition: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments. Wiley-VCH, 2003.
- [188] Mizuguchi, J.: Crystal Structure and Electronic Characterization of *trans*- and *cis*-Perinone Pigments. *J. Phys. Chem. B* **108**, 8926-8930 (2004).
- [189] Feast, W. J.; Peace, R. J.; Sage, I. C.; Wood, E. L.: Poly(4-vinyltriphenylamine): synthesis and application as a hole transport layer in light-emitting diodes. *Polymer Bulletin* **42**, 167-174 (1999).
- [190] Stadler, H. P.: The Crystal Structure of Flavanthrone. *Acta Cryst.* **6**, 540 (1953).
- [191] Thetford, D.; Cherryman, J.; Chorlton, A.P.; Docherty, R.: Intermolecular interactions of flavanthrone and indanthrone pigments. *Dyes and Pigments* **67**, 139-144 (2005).
- [192] Yoshikawa, M.; Suzuki, T.: Photoelectric conversion device. *United States Patent 5264048*, Nov. (1993).
- [193] Fujii, T.; Sano, T.; Fujita, M.; Hamada, Y.; Takeuchi, K.; Shibata, K.: Organic electroluminescent elements. *United States Patent 5674597*, Oct. (1997).
- [194] Ahuja, R. C.; Hauffe, K.: Charge transfer across the organic photoconductor-dodecane interface. Part 5. Pyranthronedodecane (containing aliphatic amines). *Faraday Discussions of the Chemical Society* **70**, 321 - 339 (1980).
- [195] Bailey, M.: The Crystal Structure of Indanthrone. *Acta Cryst.* **8**, 182 (1955).
- [196] Hoffman, R. C.; Stetyick, K. A.; Potember, R. S.; McLean, D. G.: Reverse saturable absorbers: indanthrone and its derivatives. *J. Opt. Soc. Am. B* **6** (4), 772-777 (1989).
- [197] Linkous, C. A.; Slattery, D. K.: Solar photocatalytic hydrogen production from water using a dual bed photosystem, in: *Proceedings of the 2000 Hydrogen Program Annual Review*, **Volume I**. U.S. Department of Energy – Energy Efficiency and Renewable Energy. (<http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/28890v.pdf> (content: 07/01/2004)).
- [198] Slattery, D. K.; Linkous, C. A.; Gruhn, N. E.; Baum, J. C.: Semiempirical MO and voltammetric estimation of ionization potentials of organic pigments. Comparison to gas phase ultraviolet photoelectron spectroscopy. *Dyes and Pigments* **49**, 21-27 (2001).
- [199] Sun, Y.-P.; Riggs, J. E.: Organic and inorganic optical limiting materials. From fullerenes to nanoparticles. *International Reviews in Physical Chemistry* **18** (1), 43-90 (1999).

- [200] Ogawa, T.; Kuwamoto, K.; Isoda, S.; Kobayashi, T.; Karl, N.: 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) by electron crystallography. *Acta Cryst. B* **55**, 123-130 (1999).
- [201] Wagner, H. P.; DeSilva, A.; Kampen, T. U.: Exciton emission in PTCDA films and PTCDA/ Alq3 multilayers. *Physical Review B* **70**, 235201 (2004).
- [202] Kendrick, C.; Kahn, A.; Forrest, S.R.: STM study of the organic semiconductor PTCDA on highly-oriented pyrolytic graphite. *Applied Surface Science* **104/105**, 586-594 (1996).
- [203] Ludwig, C.; Gompf, B.; Petersen, J.; Strohmaier, R.; Eisenmenger, W.: STM investigations of PTCDA and PTCDI on graphite and MoS_2 . A systematic study of epitaxy and STM image contrast, *Z. Phys. B* **93**, 365-373 (1994).
- [204] Hudej, R.; Bratina, G.: Electronic transport in perylenetetracarboxylic dianhydride: The role of In diffusion. *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**(3), 797-801 (2002).
- [205] Kobitski, A. Yu.; Scholz, R.; Vragovic', I.; Wagner, H. P.; Zahn, D. R. T.: Low-temperature time-resolved photoluminescence characterization of 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic dianhydride crystals. *Physical Review B* **66**, 153204 (2002).
- [206] Dodabalapur, A.; Katz, H. E.; Torsi, L.: Molecular Orbital Energy Level Engineering in Organic Transistors. *Advanced Materials* **8**(10), 853-855 (1996).
- [207] Tang, C. W.: Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* **48**(2), 183-185 (1986).
- [208] Ferrere, S.; Gregg, b. A.: New perylenes for dye sensitization of TiO_2 . *New J.Chem.* **26**, 1155-1160 (2002).
- [209] Meyer, J.-P.; Schlettwein, D.; Wöhrle, D.; Jaeger, N. I.: Charge transport in thin films of molecular semiconductors as investigated by measurements of thermoelectric power and electrical conductivity. *Thin Solid Films* **258**, 317-324 (1995).
- [210] Oekermann, T.; Schlettwein, D.: Characterization of N,N'-dimethyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic acid diimide and phthalocyaninatozinc(II) in electrochemical photovoltaic cells. *Journal of Applied Electrochemistry* **27**, 1172-1178 (1997).
- [211] Hoppe, H.; Sariciftci, N. S.: Organic solar cells: An overview. *J. Mater. Res.* **19** (7), 1924-1945 (2004).
- [212] Graaf, H.; , Schlettwein, D.; Jaeger, N. I.: Redox reactions of acetone and ethanol with the surface of N,N-dimethylperylene-3,4,9,10-biscarboximide (MePT-CDI) thin films. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 1801 - 1806 (1999).

- [213] Süsse, P.; Steins, M.; Kupcik, V.: Indigo: Crystal structure refinement based on synchrotron data. *Zeitschrift für Kristallographie* **184**, 269-273 (1988).
- [214] Eller-Pandraud, H. von: Structure Cristalline de l'Isoindigo. *Acta Cryst.* **13**, 936-938 (1960).
- [215] Uehara, K.; Takagishi, K.; Tanaka, M.: The Al/Indigo/Au photovoltaic cell. *Solar Cells* **22** (4), 295-301 (1987).
- [216] Balan, D. S.; Monteiro, R. T.: Decolorization of textile indigo dye by ligninolytic fungi. *J. Biotechnol.* **89**(2-3), 141-5 (2001).
- [217] Kuribayashi, M.; Hori, K.: 4-Cyano-4'-octylbiphenyl. *Acta Cryst. C* **54**, 1475-1477 (1998).
- [218] Freund, J.; Probst, O.; Grafström, S.; Dey, S.; Kowalski, J.; Neumann, R.; Wörtge, M.; Putlitz, G. zu: Scanning tunneling microscopy of liquid crystals, perylene-tetracarboxylic-dianhydride, and phthalocyanine. *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**(3), 1914-1917 (1994).
- [219] Smith, D. P. E.; Hörber, J. K. H.; Binnig, G.; Nejoh, H.: Structure, registry and imaging mechanism of alkylcyanobiphenyl molecules by tunnelling microscopy. *Nature* **344**, 641-644 (1990).
- [220] Smith, D. P. E.; Heckl, W. M.; Klagges, H. A.: Ordering of alkylcyanobiphenyl molecules at MoS₂ and graphite surfaces studied by tunneling microscopy. *Surface Science* **278**, 166-174 (1992).
- [221] Glynne-Jones, P.; Beeby, S. P.; White, N. M.: A method to determine the ageing rate of thick-film PZT layers. *Measurement Science and Technology* **12**, 663-670 (2001).
- [222] Zhang, Q. M.; Wang, H.; Kim, N.; Cross, L. E.: Direct evaluation of domain-wall and intrinsic contributions to the dielectric and piezoelectric response and their temperature dependence on lead zirconate-titanate ceramics. *J. Appl. Phys.* **75**, 454-459 (1994).
- [223] Salmeron, M.: Scanning Polarization Force Microscopy: A Technique for Studies of Wetting Phenomena at the Nanometer Scale. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* **56** (1), 63-75 (2001).
- [224] Price, A. C.; Sorensen, L. B.; Kevan, S. D.; Toner, J.; Poniewierski, A.; Holyst, R.: Coherent Soft-X-Ray Dynamic Light Scattering from Smectic-A Films. *Physical Review Letters* **82** (4), 755-758 (1999).
- [225] Date, M.; Takeuchi, Y.; Kato, K.: A memory-type holographic polymer dispersed liquid crystal (HPDLC) reflective display device. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**, 2225-2230 (1998).

- [226] Shearer, M. J.: Vitamin K. *Lancet* **345**, 229-234 (1995).
- [227] MacMillan, F.; Hanley, J.; van der Weerd, L.; Knüpling, M.; Un, S.; Rutherford, A. W.: Orientation of the Phylloquinone Electron Acceptor Anion Radical in Photosystem I. *Biochemistry* **36**, 9297-9303 (1997).
- [228] Weibert, R. T.; Le, D. T.; Kayser, S. R.; Rapaport, S. I.: Correction of Excessive Anticoagulation with Low-Dose Oral Vitamin K. *Annals of Internal Medicine* **126**, 959-962 (1997).
- [229] Vermeer, C.; Jie, K.-S. G.; Knapen, H. J.: Role of Vitamin K in bone metabolism. *Annu. Rev. Nutr.* **15**, 1-22 (1995).
- [230] Feskanich, D.; Weber, P.; Willett, W. C.; Rockett, H.; Booth, S. L.; Colditz, G. A.: Vitamin K intake and hip fractures in women: a prospective study. *Am. J. Clin. Nutr.* **69**, 74-79 (1999).
- [231] Wu, X. Q.; Schork, F. J.; Gooch, J. W.: Hybrid Miniemulsion Polymerization of Acrylic/Alkyd Systems and Characterization of the Resulting Polymers. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **37**, 4159-4168 (1999).
- [232] Spyros, A.: Characterization of Unsaturated Polyester and Alkyd Resins Using One-and Two-Dimensional NMR Spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science* **88**, 1881-1888 (2003).
- [233] Nagata, T.: Cooking Schedule of Alkyd Resin Preparation. Part II. Effect of Cooking Schedule on Molecular Weight Distribution of Alkyd Resin. *Journal of Applied Polymer Science* **13**, 2601-2619 (1969).
- [234] Bai, C.: Scanning tunneling microscopy and its applications. Springer Verlag, Berlin [u.a.] 2000.
- [235] Lentzen, W.: Entwicklung und Aufbau der Elektronik eines Raster Tunnel Mikroskops. Diplomarbeit an der Fachhochschule München, Fachbereich 06 (1991).
- [236] Stadler, C.: Planung und Bau eines „Pocket-Size“ Rastertunnelmikroskops und Analyse der Adsorbatverteilung in gesizzelten STM- Proben. Diplomarbeit an der LMU München, Institut für Kristallographie und angewandte Mineralogie, 2000.
- [237] Reiter, M. M.: Rastertunnelmikroskopie an DNA- Molekülen. Diplomarbeit der Fakultät für Physik am Lehrstuhl Prof. Hänsch, LMU München, 1993.
- [238] Gerber, Ch.; Binnig, G.; Fuchs, H.; Marti, O.; Rohrer, H.: Scanning tunneling microscope combined with a scanning electron microscope. *Rev. Sci. Instrum.* **57** (2), 221-224 (1986).

- [239] Binnig, G.; Smith, D. P. E.: Single-tube three-dimensional scanner for scanning tunneling microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **57**, 1688-1689 (1986).
- [240] Harner, L. L.; Frantz, E. L.: Thermally stable super invar and its named article. *United States Patent*, Patent Nr. **4,853,298** (1989).
- [241] Kirk, H.; Ludewig, H.; Mausner, L.; Simos, N.; Thieberger, P.; Weggel, R.; McDonald, K.: Super-Invar as a target for a pulsed high-intensity proton beam. *Proceedings of the 2003 Particle Accelerator Conference*, 1628-1630 (2003).
- [242] Cole, P.: Nanomanipulation von reinen und adsorbatbedeckten MoS₂-, Graphit- und Goldoberflächen mittels Rastertunnelmikroskopie. Diplomarbeit der Physik an der Technischen Universität München, 1996.
- [243] Gimzewski, J. K.; Jung, T. A.; Cuberes, M. T.; Schlittler, R. R.: Scanning tunneling microscopy of individual molecules: beyond imaging. *Surface Science* **386**, 101-114 (1997).
- [244] Kresse, G. & Furthmüller, J.: Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B* **54**, 11169-11186 (1996).
- [245] Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J. & Fiolhais, C.: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B* **46**, 6671-6687 (1992).
- [246] Vanderbilt, D.: Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- [247] Kresse, G. & Hafner, J.: Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements. *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 8245-8257 (1994).
- [248] Paulus, E. F.; Leusen, F. J. J.; Schmidt, M. U.: Crystal structures of quinacridones. *CrystEngComm* **9**, 131-143 (2007).
- [249] Collins, P. G., Grossman, J. C.; Côté, M., Ishigami, M.; Piskoti, C.; Louie, S. G., Cohen, M. L.; Zettl, A.: Scanning Tunneling Spectroscopy of C₃₆. *Physical Review Letters* **82** (1), 165-168 (1999).
- [250] Trixler, F.: Anisotrope Effekte adsorbierter organische Molekülkristalle in der Rastertunnelmikroskopie. Diplomarbeit an der Ludwig-Maximilians-Universität München, Fakultät für Geowissenschaften, Sektion Kristallographie (1998).

- [251] de Gennes, P. G.: Wetting: statics and dynamics. *Reviews of Modern Physics* **57** (3), 827- 863 (1985).
- [252] Mohammadi, R.; Finlay, W. H., Roa, W., Amirfazli A.: Determination of Contact Angle of Microspheres by Microscopy Methods. *International Conference on MEMS, NANO and Smart Systems (ICMENS'03)*, 84 (2003)
- [253] Checco, A.; Guenoun, P.: Nonlinear Dependence of the Contact Angle of Nanodroplets on Contact Line Curvature. *Physical Review Letters* **91** (18), 186101-1 - 186101-4 (2003).
- [254] Ko, E. I.: Role of solid/solid wetting in catalysis, in: Berg, J. C. (ed.): Wettability. Dekker, New York (1993).
- [255] Haber, J.; Machej, T.; Grabowski, R.: Solid/solid wetting in MoO₃/TiO₂ system. *Solid State Ionics* **32-33** (2), 887-892 (1989).
- [256] Günther, S.; Marsi, M.; Kolmakov, A.; Kiskinova, M.; Noeske, M.; Taglauer, E.; Mestl, G.; Schubert, U. A.; Knözinger, H.: Photoelectron spectromicroscopic study of the spreading behavior of MoO₃ on titania and alumina model supports. *J. Phys. Chem. B* **101**, 10004-10011 (1997).
- [257] Afanasiev, P.: On the metastability of 'monolayer coverage' in the MoO₃/ZrO₂ dispersions. *Materials Chemistry and Physics* **47**, 231-238 (1997).
- [258] Eisenberg, H. R.; Kandel, D.: Wetting Layer Thickness and Early Evolution of Epitaxially Strained Thin Films. *Physical Review Letters* **85** (6), 1286-1289 (2000).
- [259] Hong, Q. Z.; Zhu, J. G.; Mayer, J. W.; Xia W.; Lau, S. S.: Solid phase epitaxy of stressed and stress-relaxed Ge-Si alloys. *J. Appl. Phys.* **71** (4), 1768-1773 (1992).
- [260] Albrecht, P. M.; Lyding, J. W.: Ultrahigh-vacuum scanning tunneling microscopy and spectroscopy of single-walled carbon nanotubes on hydrogen-passivated Si 100 surfaces. *Appl. Phys. Lett.* **83** (24), 5029-5031 (2003).
- [261] Griessl, S. J. H.; Lackinger, M.; Jamitzky, F.; Markert, T.; Hietschold, M.; Heckl, W. M. *Langmuir* **20**, 9403 (2004).
- [262] Kampschulte, L.; Griessl, S.; Heckl, W. M.; Lackinger, M. *J. Phys. Chem. B* **109**, 14074 (2005).
- [263] Takajo, D.; Nemoto, T.;Franco, O.; Kurata, H.; Isoda, S. *Japanese Journal of Applied Physics* **45** (3B), 2091 (2006).

- [264] Ludwig, C.; Gompf, B.; Glatz, W.; Petersen, J.; Eisenmenger, W.; Möbus, M.; Zimmermann, U.; Karl, N.: Video-STM, LEED and X-ray diffraction investigations of PTCDA on graphite. *Zeitschrift für Physik B - Condensed Matter* **86**, 397-404 (1992).
- [265] Clariant GmbH, Division Pigments & Additives: Produkt-Datenblatt zu Hostaperm Red P2GL-WD (<http://pa.clariant.com/>).
- [266] Younan, X.; Whitesides, G. M.: Soft Lithography. *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 550-575 (1998).
- [267] De Feyter, S., De Schryver, F. C.: *Chem. Soc. Rev.* **32**, 139-150 (2003).
- [268] Jung, T. A., Schlittler, R. R., Gimzewski, J. K., Tang, H., Joachim, C.: *Science* **271**, 181-184 (1996).
- [269] Keeling, D. L., Oxtoby, N. S., Wilson, C., Humphry, M. J., Champness, N. R., Beton, P. H.: *Nano Letters* **3**, 9-12 (2003).
- [270] Persönliche Mitteilungen von Dr. M. Lackinger und Dr. S. Griebel.
- [271] Bena, C.; Vishveshwara, S.; Balents, L.; Fisher, M. P. A.: Quantum Entanglement in Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters* **89** (3), 037901-1- 037901-4 (2002).

Abbildungsverzeichnis

2.1	Beispiel für die Voraussetzung einer H-Brückenbindung (aus [57]).	14
2.2	Darstellung der Überlappung von σ - und π -Orbitalen zwischen sp^2 -hybridisierten Atomen. Aus [57].	15
2.3	Tunneleffekt am Beispiel einer eindimensionalen Potentialbarriere. Mit Φ als Austrittsarbeit, E_F als Fermineveau (bei Vernachlässigung thermischer Anregung: Obergrenze der besetzten Zustände im Metall), V_B als angelegter Spannung zwischen Probe und Spitze und s als Proben-Spitze-Abstand. Veränderte Darstellung nach [135].	24
2.4	Funktionsprinzip eines STM.	29
2.5	Autokorrelation von Graphit. a) Rohbild, b) Autokorrelationsbild.	31
2.6	2D FFT von Graphit. (a) Rohbild, (b) FFT (Vergrößerung: 2x).	32
2.7	Lennard-Jones- Potentialkurve. Aus [40].	37
3.1	Kristallstruktur des hexagonalen Graphits. Aus [55].	44
3.2	Packungsmotive der QAC Kristallmodifikationen β und γ [27].	47
3.3	Schematische Darstellung des elektrochemischen Ätzens eines W-Drahtes zur Herstellung einer STM-Spitze.	56
3.4	Aufbau der STM-Messeinheit: Dämpfungsstapel mit darauf montierter Positionierungsmechanik inkl. Piezo-Scanner. STM-Darstellung nach [236]. Eine Detailansicht des Piezoscanners findet sich in Abb. 2.4.	60
4.1	Gemisch mit einem Gewichtsanteil von 0.06 % PTCDA in 8CB. durch wiederholte Zentrifugierung. (a) Sediment nach der ersten Zentrifugierung. (b) Sediment nach Zentrifugierung des Überstandes aus (a). (g) Probe nach der 7. Zentrifugierung. Die Abbildung ist eine kontrastverstärkte Version des Originalfotos.	68

- 4.2 Löslichkeitsanalysen von PTCDA und QAC durch Zentrifugierung der Adsorptive in erhitztem 8CB. (a) PTCDA, (b) QAC. 69
- 4.3 Konfokale Raman-Mikroskopie und -Spektroskopie eines QAC/8CB-Gemisches. 72
- 4.4 STM-Aufnahmen von Proben aus einer Mischung von QAC/Vitamin K1 (a,b) und QAC/Alkydharz (c,d). Bildbreite: 13,6 nm (b), 27,9 nm (d). . . 74
- 4.5 STM-Aufnahme von Adsorbatstrukturen einer QAC-Probe, abgebildet ohne vorherige Anwendung von Spannungspulsen. Messelektronik: SPM 1000, RHK Technology. Richtung der schnellen Scanbewegung: horizontal. Aufnahme: S. Lappe. 76
- 4.6 Berechnete molekulare Bindungsenergien von Indigo und QAC. Die Energien betragen im einzelnen: Indigo: 82 kcal/mol (100), 45 kcal/mol (010), 59 kcal/mol (001), 36 kcal/mol auf HOPG. QAC: 73 kcal/mol (100), 41 kcal/mol (010), 62 kcal/mol (001), 44 kcal/mol auf HOPG. Ergebnisse und Abbildung nach F. Jamitzky und T. Markert. 81
- 4.7 Berechnete molekulare Bindungsenergien von PTCDA und Acridon. Die geringeren Bindungsenergien von Acridon sind mit einem zu PTCDA um 50% geringeren Molekulargewicht erklärbar. Die Energien betragen im einzelnen: PTCDA: 58,7 kcal/mol (100), 78 kcal/mol (010), 85 kcal/mol (001), 65 kcal/mol auf HOPG. Acridon: 29 kcal/mol (100), 39 kcal/mol (010), 42 kcal/mol (001), 34 kcal/mol auf HOPG. Ergebnisse nach F. Jamitzky und T. Markert. 81
- 4.8 STM-Abbildungen von Proben mit reinem QAC-Pulver auf Graphit. (a-c): ohne weitere Behandlung der Pulverauflage. (d-f): nach Verreibung von QAC-Pulver auf Graphit und anschliessender Entfernung des QAC-Pulvers durch eine aufgelegte Polymerfolie. Scanparameter: (a-b): $I_t=35\text{nA}$, $U_t=0,10\text{V}$. (c): $I_t=7\text{nA}$, $U_t=0,05\text{V}$. (d): $I_t=55\text{pA}$, $U_t=1\text{V}$ (e-f): $I_t=200\text{pA}$, $U_t=1\text{V}$. . . 83
- 5.1 Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme eines QAC-Aggregats. (a) Übersichtsaufnahme einer kleinen Menge QAC Pulver. (b) Detailaufnahme eines ausgewählten Aggregats. Der Durchmesser der durch Pfeile markierten Substruktur beträgt 67 ± 3 nm. Aufnahme: K. Macknapp (Deutsches Museum). 88
- 5.2 STM-Aufnahme einer QAC-Kette auf Graphit. $I_t=250$ pA, $U_t=0,9$ V. Der Aufnahme überlagert ist eine kraftfeldberechnete supramolekulare Kette aus QAC (links) sowie ein DFT-simuliertes STM-Bild (rechts). 89

5.3	QAC-Adsorbat mit dichtesten und relaxierten Abständen zwischen den Ketten. Überlagert sind die Einheitszellen beider Strukturen (oben) sowie die die Gittervektoren des Graphitgitters (unten) in ihrer relativen Lage zum Adsorbattgitter. $I_t=230$ pA, $U_t = 1.0$ V.	90
5.4	Richtungsänderungen von QAC-Ketten. $I_t=210$ pA, $U_t=0,90$ V.	91
5.5	Richtungen verschiedener QAC-Domänen. (a) STM-Abbildung im Realraum bei $I_t=180$ pA, $U_t=1,0$ V. (b) zweidimensionale FFT der Abbildung (a).	91
5.6	Raman-Spektroskopie verschiedener polymorpher Kristallstrukturen des QAC. (a,b): Fluoreszenzspektren der verschiedenen, in 8CB suspendierten QAC-Phasen: γ -QAC (a) und β -QAC (b). Insets: Fluoreszenzspektren der jeweiligen QAC-Phasen nicht-suspendierter Nanokristalle (reines Pulver). (c): Raman-Spektrum reinen 8CBs. Integrationszeiten: 0,08 s (a,b), 0,05 s (insets) und 0,1 s (c). Aufnahmen: M. Bauer.	93
5.7	Unter Normalbedingungen gemessene Tunnelspektren (Punktspektroskopie) von QAC (a-b) und HOPG (c-d). Dargestellt sind jeweils die Leitfähigkeit (a, c) sowie die normalisierte differentielle Leitfähigkeit (b, d). E_b : Bandlücke. Jede Kurve ist das Resultat einer Mittelung über vier Punktspektren und wurde mittels Gauss-Filterung geglättet.	94
6.1	Größenvergleich zwischen CD und molekularer Datenspeicherung. (a) AFM-Bild einer CD-Oberfläche (Quelle: Javier Rubio-Sierra). (b) STM-Bild einer nanomanipulierten PTCDA-Monolage in dem selben Abbildungsmassstab wie (a). (c) Vergrösserte Darstellung der Aufnahme in (b). Dunkle Linien innerhalb der Adsorbatschicht sind Bereiche, in denen sich durch gezielte Extraktionen keine adsorbierten PTCDA-Moleküle mehr befinden und dadurch die reine Graphitoberfläche zum Vorschein kommt.	102
6.2	Nanomanipulation einer 8CB-Monolage mit eingebetteter Perinon-Domäne. (a) Struktur der Monolage vor der Manipulation. (b) im Bereich ohne erkennbare 8CB-Struktur wurde mit vermindertem Spitze-Probe-Abstand gescannt. (c) der unmittelbar auf (b) folgende Abbildungsscan. Parameter: Abbildung: $I_t = 235$ pA, $U_t=0,35$ V. Manipulation: $I_t=20$ nA, $U_t=0,1$ V.	103
6.3	Areal-Extraktion einer PTCDA-Monolage. (a) ursprüngliche Monolage, (b) Ergebnis 32 s nach der Arealextraktion. (c) Ergebnis 64 s nach der Arealextraktion, (d) 160 s nach der Arealextraktion. Parameter: $I_t=920$ pA, $U_t=0,5$ V, $T=50$ °C.	105

- 6.4 Linienextraktion einer PTCDA-Monolage. (a) Abbildung der PTCDA-Monolage vor der Extraktion. (b) Ergebnis der Extraktion entlang einer Schar von Manipulationsvektoren, 160 s nach der Extraktion. (c) Zustand der Monolage 15 Minuten nach der Extraktion. Parameter: $I_t=1,3$ nA, $U_t=0,60$ V, $T = 50$ °C. 106
- 6.5 STM-Nanomanipulationen verschiedener Adsorbate. (a) Indanthron. $I_t=280$ pA, $U_t=0,50$ V. (b) Alizarin-Aluminium- Kalziumkomplex. $I_t=240$ pA, $U_t=1,0$ V. 107
- 6.6 STM-Nanomanipulation von Alizarin-Aluminium- Kalziumkomplex. $I_t=138$ pA, $U_t=1,0$ V. 108
- 7.1 Gitterextraktion von QAC. 110
- 7.2 Gitterextraktion über 80% des Bildbereiches. (a) Unverändertes Adsorbat. (b) 1. Scan nach Gitterextraktion. c) 4. Scan nach Gitterextraktion. Durch die Drift (vgl. Abschn. 2.4.3) ist der Extraktionsbereich nach links oben gewandert, was einen Vergleich mit den unveränderten Gebieten erleichtert. Abbildungsparameter (a-c): $I_t=500$ pA, $U_t=1$ V. 111
- 7.3 Verringerung der Komplexität in der Anordnung von QAC-Nanostrukturen. (a) STM-Abbildung der Ausgangskonfiguration. (b) STM Abbildung der sich ergebenden Konfiguration. Die Anordnung wurde erzeugt, indem der Scanvorgang bei einer Proben temperatur von 40°C mit einem verminderten Spitze-Probe-Abstand von ca.0,3 nm ausgeführt wurde und danach wieder in den Abbildungsmodus (Abstand ca.0,9 nm) zurückgeführt wurde. Der Scanbereich in (b) wurde in bezug auf (a) um 30 nm nach rechts unten verschoben, um die Grenzen zwischen unverändertem und ausgerichtetem Adsorbat sichtbar zu machen. Scanparameter: (a) $I_t=165$ pA, $U_t=1$ V (b) $I_t=1440$ pA, $U_t=0,25$ V. 112
- 7.4 Mit Cerius² berechnete Auslenkungsenergien (Verschiebungsenergien) eines einzelnen QAC-Moleküls innerhalb eines supramolekularen Nanodrahtes für die Richtung parallel (durchgehende Linie) und senkrecht (unterbrochene Linie) zur Richtung der H-Brücken. 114
- 7.5 Extrem lokal geführtes Wachstum. (a) Unveränderte QAC-Struktur. Nach der Abbildung wurde im Nanomanipulationsmodus die Spitze sechs mal entlang eines vertikalen Vektors mit einer Frequenz von 53 Hz bewegt. (b) Der Prozess der Reassemblierung innerhalb des sich gebildeten Extraktionspaltes. (c) Die neugebildete, etablierte Domäne. 117

7.6	Beispiele für verschiedene Möglichkeiten der Anordnung neugebildeter QAC-Strukturen durch geführtes Wachstum. In beiden Fällen (a-c) und (d-f) wurde die STM-Spitze entlang eines vertikalen Vektors mit einem Abstand von ca. 0,3 nm über die Probe bewegt. Skalenbalken: 2 nm.	118
8.1	Induzierte Koadsorption von QAC in einen PTCDA-Monolayer. Die Kettenstrukturen lassen sich gemäss Abschnitt 5.1 der supramolekularen Struktur von adsorbiertem QAC zuordnen, während das 2D Muster nach Kapitel 6 und [202] auf PTCDA zurückgeführt werden kann. Tunnelparameter: $I_T=500$ pA, $U_T=0,90$ V.	120
8.2	Spitzeninduzierte Koadsorption von QAC in einen PTCDI-Monolayer. Tunnelparameter: $I_T=230$ pA, $U_T= 0,97$ V.	121
10.1	STM-Aufnahmen von beschichteten Oberflächen alternativer Substrate. (a) MoS ₂ . Die Messung erfolgte nach dem Auftragen und anschliessendem Entfernen reinen QAC-Pulvers. Präparation und Aufnahme: N. Gast. (b) Gold, bedeckt mit einer QAC/8CB-Suspension. Die Oberfläche wurde unter Umgebungsbedingungen mittels „flame-annealing“ präpariert. Präparation: J.Büttner.	126
A.1	Manipulationsvektoren der Gitter-Extraktion.	129

Abkürzungsverzeichnis

CAS Nr.	: <i>Chemical Abstracts</i> Katalog Nr. der <i>American Chemical Society</i>
C.I.	: Farbindex (C olour I ndex) der <i>Society of Dyers and Colourists</i> und der <i>American Association of Textile Chemists and Colorists</i>
DFT	: D ichtefunktionaltheorie (i.V.m. Computerchemie) oder D iskrete F ourier T ransformation (i.V.m. Bildverarbeitung)
FFT	: Schnelle Fouriertransformation (F ast F ourier T ransformation)
HOPG	: hochorientierter pyrolytischer Graphit (H ighly O rientend P yrolytic G raphite)
HOMO	: höchstes besetztes Molekülorbital (H ighest O ccupied M olecular O rbital)
IVC	: Strom-Spannungs- Konverter (I V C onverter)
I_T bzw. U_T	: Tunnelstrom bzw. Tunnelspannung
LUMO	: niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (L owest U noccupied M olecular O rbital)
PTCDA	: P erylentetracarboxyldianhydrid
QAC	: lineares trans- Chinacridon (Q uinacridone)
STM	: Rastertunnelmikroskop (S canning T unneling M icroscope)
SVC	: Scan-Video- Konverter (S can- V ideo- C onverter)
8CB	: Flüssigkristall O ctylcyanobiphenyl

Veröffentlichungen

Begutachtete Artikel

- Meyerheim, H. L.; Trixler, F.; Stracke, W., Heckl, W. M.: Structure analysis of thiouracil on Ag(111) and graphite (0001) by x-ray diffraction and scanning tunneling microscopy, *Z. Kristallogr.* **214**, 771 (1999).
- Reiter, M.; Jamitzky, F.; Trixler, F.; Heckl, W.M.: STM Structure Determination of Adenine Bilayers by Moire Interpretation, *Phys. Stat. Sol. (a)* **187** (1), 171 (2001) .
- Trixler, F.; Jamitzky, F.; Markert, T.; Heckl, W.M. in Kooperation mit Morfill, G. E.: QAC Nanowires: STM and simulation of local density of states, *MPE Report* **283**, 164-166 (2003).
- Trixler, F.; Markert, T.; Lackinger, M.; Jamitzky, F.; Heckl, W.M.: Supramolecular self-assembly initiated by solid-solid wetting, *Chemistry* **13** (27), 7785-7790 (2007).
- Trixler, F.; Heckl, W.M.: Various approaches to control solid/solid wetting self-assembly of organic semiconductors with STM, in: Méndez-Vilas, A.; Díaz, J. (Eds.): *Modern Research and Educational Topics in Microscopy*, Vol. 2, pp. 534-541. Formatex, Badajoz 2007. ISBN: 978-84-611-9420-9. Invited book chapter.
- Trixler, F.; Jamitzky, F.; Heckl, W.M.: Growing 2-D crystals from 3-D polymorphs of quinacridone. *Cryst.Eng.Comm.* **10** (2008), in preparation.
- Trixler, F.; Markert, T.; Jamitzky, F.; Heckl, W.M.: Tunneling spectroscopy and ab initio study for electric properties of quinacridone nanochains. *European Physical Journal B* (2008), in preparation.

Beiträge von Ergebnissen zu folgenden Veröffentlichungen

- Dorneanu, L.: Opening the Way for More Efficient Organic Semiconductors. SoftpediaNews - Nano-Biotechnology, 06. June (2007). <http://news.softpedia.com/newsPDF/Opening-the-Way-for-More-Efficient-Organic-Semiconductor-56637.pdf>
- Heckl, W. M.: Molecular Self-Assembly and the Origin of Life, in: Horneck, G.; Baumstark-Khan, C. (Hrsg.): Astrobiology: The Quest for the Conditions of Life. Springer, Berlin, Heidelberg (2002).
- Heckl, W. M.: Molecular Self-Assembly, in: Figger, H; Meschede, D.; Zimmermann, C (Hrsg.): Laser physics at the limits, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (2002).

Konferenzbeiträge

- Trixler, F.: Einfluss der Bindungscharakteristik organischer Adsorbate auf Abbildung und Manipulation durch STM. Vortrag, SFB 338 Symposium, Schloss Ringberg (2000)
- Trixler, F.; Reiter, M.; Heckl, W. M.: Bedeutung spezifischer Bindungscharakteristiken organischer Adsorbatschichten für die STM- Nanomanipulation. Poster, DPG Frühjahrstagung, Arbeitskreis Festkörperphysik, Fachverband Oberflächenphysik, Regensburg (2000)
- Trixler, F.; Reiter, M.; Heckl, W. M.: Molecular binding properties of organic adsorbates - influence to imaging and manipulation with STM. Poster, CeNS Winterschool „ Sensing and manipulating in the nanoworld”, Mauterndorf (2001)
- Jamitzky, F.; Markert, T.; Trixler, F.; Gross, A.; Heckl, W. M.: Locally reconfigurable arrays of supramolecular nanowires. Vortrag, DPG Frühjahrstagung, Arbeitskreis Festkörperphysik, Fachverband Oberflächenphysik, Dresden (2003)
- Markert, T.; Jamitzky, F.; Trixler, F.; Gross, A.; Heckl, W. M.: Simulation of supramolecular nanowires. Poster, DPG Frühjahrstagung, Arbeitskreis Festkörperphysik, Fachverband Oberflächenphysik, Dresden (2003)
- Jamitzky, F.; Markert, T.; Trixler, F.; Griessl, S. and W.M. Heckl, Molecular Modelling of Organic Adsorbates on Mineral Surfaces, CENS Winter School: Current Issues of Nano-bio-Science, Mauterndorf (2003)

- Trixler, F.; Markert, T.; Jamitzky, F.; Gross, A.; Heckl, W. M.: Supramolecular solid-solid wetting: A locally guidable self-assembly of organic semiconductor molecules. Poster, DPG Frühjahrstagung, Arbeitskreis Festkörperphysik, Fachverband Oberflächenphysik, Regensburg (2004).
- Markert, T.; Jamitzky, F.; Trixler, F.; Groß, A.; Heckl, W. M.: STM-Simulation der Selbstassemblierung von Adenin auf Graphit in Abhängigkeit der Scanrichtung. Poster, DPG Frühjahrstagung, Arbeitskreis Festkörperphysik, Fachverband Oberflächenphysik, Regensburg (2004).
- Trixler, F.; Markert, T.; Jamitzky, F.; Groß, A.; Heckl, W. M.: Nanoscale controlled semiconductor self-assembly at the solid/solid interface. Poster, International conference on Nanotechnology: Science and Application [NanoTech Insight'05], Luxor, Egypt, 20 - 25 February 2005.
- Trixler, F.: Nanostrukturierung organischer Halbleiter, Vortrag, Workshop „Kontemporäre Strukturforchung und Kristallographie“, Pelham, 05.-06. April 2005.
- Trixler, F.; Markert, T.; Jamitzky, F.; Heckl, W. M.: Solid-wetting self-assembly. Poster, Workshop „Scanning Probe Microscopies and Organic Materials XIV“, München, 14-16 September 2005.

Dank

Ganz besonders möchte ich meinem Doktorvater Prof. Wolfgang M. Heckl für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die kritischen Diskussionen, die mir gewährte Forschungsfreiheit und seine stete Unterstützung danken.

Für die gute Zusammenarbeit und grosse Hilfsbereitschaft danke ich sehr Michael Reiter, Dr. Ferdinand Jamitzky, Thomas Markert, Paul Hix, Christoph Heininger, Dr. Stefan Griessl, Dr. Robert Stark, Dr. Tanja Drobek, Dr. Stefan Thalhammer, Dr. Richard Schloderer, Dr. Javier Rubio-Sierra, Dr. Alexander Gigler, Ferdinand Walther, Michael Bauer, Zoltán Csanádi, Dr. Lorenz Kampschulte, Anne-Kathrin Maier und Christoph Stadler.

Ein herzlicher Dank für geduldige und erfolgreiche Messungen und Bildverarbeitungen gilt Werner Stracke, Harald Graser, Birgitta Bauer, Karin Wetzler, Merce Tor i Ortiz, Bässem Salem, Carsten Rohr, Sophie Lappe, Michael Hahne und Oliver Gretz, Klaus Macknapp, Norbert Gast und Johannes Büttner.

Meiner Freundin Amira möchte ich sehr für ihre Textkorrekturen sowie die kritische Durchsicht dieser Arbeit danken. Meinen Eltern bin ich sehr dankbar für ihre helfenden Hände bei logistischen Problemen des Alltags und vorallem für ihre Geduld und Anteilnahme an meinen verschlungenen Ausbildungswegen.

Schliesslich möchte ich das Palmolive aus der Kaffee-Ecke im Raum 249 dankend hochhalten, aus dessen flüssigkristalliner Phase mir während des Abspülens einer Kakao-Tasse die entscheidende Grundidee zu dieser Arbeit gerann...

Lebenslauf

Frank Trixler, geboren am 03.09.1968 in Wolfratshausen.

Schulbildung

- 1975 - 1979 Karl-Lederer-Volksschule Geretsried
1979 - 1981 Gesamtschule Geretsried, Gymnasium
1981 - 1985 Gesamtschule Geretsried, Realschule
Abschluß: Fachoberschulreife
- 1985 - 1987 Staatliche Fachoberschule Bad Tölz
Fachrichtung: Wirtschaft, Verwaltung, Recht
Abschluß: Fachhochschulreife

Universitätsausbildungen

- 1987 - 1992 Studium der Betriebswirtschaft
an der Fachhochschule München
Schwerpunkt: Organisation und Datenverarbeitung
Diplomarbeit: „Formen der Projektaufbauorganisation unter besonderer Berücksichtigung der Matrix- Projektorganisation“
Abschluss: Diplom Betriebswirt (FH)
- 1992 - 1998 Studium der Mineralogie
an der Ludwig-Maximilians- Universität München (LMU)
Schwerpunkt: Kristallographie
Diplomarbeit: „Anisotrope Effekte adsorbierter organischer Molekülkristalle in der Rastertunnelmikroskopie“
Abschluss: Diplom Mineraloge (Univ.)
- 1999 - 2002 Promotionsstudium am Institut für Kristallographie und Angewandte Mineralogie, LMU München Arbeitsgruppe Prof. Heckl, SFB 338, Teilprojekt A10
Thema: „Strukturuntersuchung von Thiouracil auf Metalloberflächen mittels UHV- STM und LEED“. 2002: Themenwechsel.

2002 - 2007 Promotionsstudium am Department für Geo-/Umweltwissenschaften, LMU München, Arbeitsgruppe Prof. Heckl, Dissertation: „Erzeugung organischer Halbleiter-Nanostrukturen durch Festphasenbenetzung: Geführtes Wachstum, molekulare Datenspeicherung und lokale Koadsorption“.

Sonstige wissenschaftliche Arbeiten

- 1985 - 1986 NASA, Caltech, Jet Propulsion Laboratory (JPL), International Halley Watch Observation Network, Beobachtungsmitglied (visuelle Beobachtung und Astrofotografie) *JPL Publication 96-3*, Vol. 2 (1996).
- 1987 - 1989 Autorenbeiträge zur paläontologischen Zeitschrift *Fossilien*, *Fossilien* 4 (3), 106-107 (1987); 6 (1), 8-9 (1989).
- 1994 Forschungsinstitut und Naturmuseum Senckenberg, Aussenstelle Messel bei Darmstadt, Mitglied der paläontologischen Grabungskampagne Messel 1994.
- 1994 - 1998 Forschungs- und Entwicklungsabteilung der Papiertechnischen Stiftung (PTS), München. Analytik: Spektroskopie (FTIR, UV), Chromatographie, Titrimetrie, Viskosimetrie, Kolloidanalytik. Projektarbeit: Optimierung eines Analysesystems zur Messung des Entwässerungsverhaltens von Fasersuspensionen.
- 2002 - 2005 Multimedia Forschungs- und Entwicklungslabor des Departements für Kommunikation und Sprachen, LMU, Institut für Deutsch als Fremdsprache / Transnationale Germanistik, Wissenschaftlicher Berater und Mitautor, Projekt: *Deutsch Uni-online.de*, Modul *Fachdeutsch*, Bereiche: Natur, Technik
- 2006 - 2007 Enzyklopädie *Wikipedia*, Beiträge zu den Bereichen Physik, Chemie, Geowissenschaften: Autor verschiedener Artikel über organische Halbleiter, Teilbeiträge zu Rastertunnelmikroskopie, Tunneleffekt u.a.