
Elektrospray-Deposition und rastertunnelmikroskopische Untersuchung unter Ultrahochvakuum von in Lösung synthetisierten Molekülen

Von der Universität Bayreuth
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

von

Felix Baier

aus Pfaffenhofen a. d. Ilm

1. Gutachter Prof. Dr. Axel Enders
2. Gutachter Prof. Dr. Georg Herink

Tag der Einreichung: 18. Dezember 2023

Tag des Kolloquiums: 15. April 2024

Zusammenfassung

Graphene Nanoribbons (GNRs) haben in den letzten Jahren in der Nanotechnologie und Materialwissenschaft ein erhebliches Interesse geweckt. Diese eindimensionalen Graphen-Strukturen bieten aufgrund ihrer einzigartigen elektronischen Eigenschaften ein großes Potential für die Entwicklung fortschrittlicher Technologien. Insbesondere ihre halbleitenden Eigenschaften machen GNRs zu einem vielversprechenden Kandidaten für die nächste Generation von Mikro- und Nanoelektronik, insbesondere für die Realisierung von Transistoren mit extrem kleinen Dimensionen.

GNRs zeichnen sich durch eine kontrollierbare Bandlücke aus, die durch die Breite und die Kantenstruktur der Nanoribbons bestimmt wird. Diese Bandlücke ermöglicht es, das elektronische Verhalten der GNRs präzise zu steuern, was für Halbleiteranwendungen essenziell ist. Aus diesem Grund ist es nötig die GNRs mit atomarer Präzision herzustellen. Für die Synthese von GNRs wird daher häufig ein „Bottom-up“-Ansatz verfolgt, bei dem Precursor-Moleküle auf einer Oberfläche deponiert und anschließend thermisch zu GNRs umgewandelt werden. Dieser Prozess ist als „On-Surface Synthese“ bekannt. Alternativ können GNRs auch in Lösung synthetisiert werden, was Vorteile hinsichtlich Skalierbarkeit, Kosteneffizienz, Substratunabhängigkeit und der Vielfalt an Synthesemechanismen bietet. Einige GNRs können daher ausschließlich durch Lösungssynthese hergestellt werden.

Ein zentrales Problem besteht jedoch in der Deposition dieser in Lösung synthetisierten GNRs auf Substraten zur weiteren Analyse. In dieser Arbeit wird daher ein Elektrospray-Verfahren entwickelt und charakterisiert, das speziell für die Deposition von Makromolekülen konzipiert ist. Mit dieser Methode wurden neuartige, in Lösung synthetisierte GNRs erfolgreich auf Au(111)-Substraten deponiert und mittels Rastertunnelmikroskopie analysiert.

Poröse Nanographenstrukturen erweisen sich als ein vielversprechendes Material für die Anwendung in Graphen-basierten Feldeffekttransistoren. Diese Strukturen bestehen aus Graphenblättern, die periodische Poren oder Lücken aufweisen, wodurch sie eine einzigartige elektronische Struktur mit einer modifizierten Bandlücke und verbesserten Eigenschaften für Elektronentransport aufweisen. Trotz ihres Potentials existiert bislang keine etablierte Methode zur systematischen Herstellung dieser porösen Strukturen.

Die Elektrospray-Deposition bietet hier einen innovativen Ansatz, da sie eine präzise Kontrolle der Oberflächenbedeckung ermöglicht. Durch diese Technik wurden zwei unterschiedliche Arten von innovativen porösen Nanographenstrukturen erzeugt, indem benachbarte, mittels Elektrospray deponierte GNRs kovalent miteinander verschmolzen wurden.

Die On-Surface-Synthese GNRs ist substratabhängig, da sie den katalytischen Effekt des Substrats für den Synthese-Prozess benötigt. Diese Abhängigkeit beschränkt die Wahl der Oberflächen, auf denen GNRs hergestellt werden können. Im Gegensatz dazu ermöglicht die Synthese von GNRs in Lösung eine größere Freiheit bei der Wahl des Substrats für die anschließende Deposition. Mittels der Elektrospray-Deposition können diese in Lösung synthetisierten GNRs effektiv auf eine Vielzahl von (funktionalen) Oberflächen aufgebracht werden, unabhängig von deren chemischen oder physikalischen Eigenschaften. Dieser Vorteil wird insbesondere am Beispiel einer Te/Au(111)-Oberfläche deutlich, die aufgrund ihrer stark abweisenden Eigenschaften für die On-Surface-Synthese von GNRs ungeeignet ist.

Eine weitere Molekülklasse, deren Untersuchung auf Oberflächen ein großes Potential für technische Anwendungen hat, sind Spin Crossover (SCO)-Komplexe. Diese haben ebenfalls das Problem, dass sie nicht sublimierbar sind. Durch die Elektrospray-Deposition konnten SCO-Verbindungen auf Au(111) abgelegt werden, die sich zu extrem geordneten Strukturen zusammenfinden. Dabei

konnte ein klarer Zusammenhang zwischen dem SCO-Verhalten der jeweiligen Komplexe und der Anordnung der entsprechenden Nanostrukturen festgestellt werden.

Abstract

Graphene Nanoribbons (GNRs) have garnered significant interest in nanotechnology and materials science in recent years. These one-dimensional graphene-structures exhibit unique electronic properties, making them promising candidates for advanced technologies, especially in micro- and nanoelectronics, such as extremely small transistors. The controllable band gap of GNRs, determined by their width and edge structure, allows for precise control of their electronic behavior, essential for semiconductor applications. Therefore, GNRs need to be synthesized with atomic precision. Commonly, a bottom-up approach is used, where precursor molecules are deposited on a surface and then thermally converted to GNRs, a process known as on-surface synthesis. Alternatively, GNRs can be synthesized in solution, offering benefits in scalability, cost-efficiency, substrate independence, and variety in synthesis mechanisms, with some GNRs exclusively producible through solution synthesis.

A key challenge, however, is the deposition of these solution-synthesized GNRs onto substrates for further analysis. This work develops and characterizes an electrospray method specifically designed for the deposition of macromolecules. Using this method, novel solution-synthesized GNRs were successfully deposited on Au(111) substrates and analyzed using scanning tunneling microscopy.

Porous nanographene structures, consisting of graphene sheets with periodic pores or gaps, show great promise for use in graphene-based field-effect transistors. Despite their potential, no established method exists for systematically producing these porous structures. The electrospray deposition technique offers an innovative approach by allowing precise control of surface coverage. Using this technique, two different types of innovative porous nanographene structures were created by covalently fusing adjacent electrospray-deposited GNRs.

The on-surface synthesis of GNRs is substrate-dependent, requiring the catalytic effect of the substrate for the synthesis process. This limits the choice of surfaces for GNR fabrication. In contrast, GNRs synthesized in solution allow greater freedom in choosing substrates for subsequent deposition. Electrospray deposition enables effective placement of these solution-synthesized GNRs onto a variety of (functional) surfaces, regardless of their chemical or physical properties. This advantage is particularly evident with a Te/Au(111) surface, unsuitable for on-surface synthesis of GNRs due to its highly repelling properties.

Another molecule class with great potential for technical applications on surfaces are Spin Crossover (SCO) complexes, which also face the problem of being non-sublimable. Through electrospray deposition, SCO compounds were deposited on Au(111), forming extremely ordered structures. A clear correlation was observed between the SCO behavior of the complexes and the arrangement of the corresponding nanostructures.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Elektrospray-Deposition	3
2.1.1	Aufbau und grundlegende Theorie	4
2.1.2	Anwendungsbeispiele für Elektrospray-Aufbauten	11
2.2	Rastertunnelmikroskopie	14
2.2.1	Der Tunneleffekt	15
2.2.2	Aufbau und Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskops	17
2.3	Überblick über den Stand der Forschung zu Graphene Nanoribbons	20
2.3.1	Elektronische Struktur von GNRs	21
2.3.2	Herstellungsmethoden für GNRs	23
2.4	Methoden der Deposition von GNRs auf Oberflächen	27
2.5	Spin Crossover Komplexe	32
2.5.1	Die Ligandenfeldtheorie	32
2.5.2	Der Spin Crossover Effekt	35
2.5.3	SCO-Moleküle auf Oberflächen	36
3	Experimentelle Details	38
3.1	Ultrahochvakuum	38
3.2	Das UHV-System im Detail	41
3.3	Beschreibung des Elektrospray Aufbaus	45
3.4	Charakterisierung des Elektrosprays	48
3.4.1	Moden des Elektrosprays	48
3.4.2	Qualitative Messungen der deponierten Masse mithilfe der Quarzkristall-Mikrowaage	51
3.4.3	Analyse der Tröpfchen unter Verwendung einer Highspeed-Kamera	53
4	Experimentelle Ergebnisse	63
4.1	SCO auf Au(111)	63
4.1.1	Beschreibung der SCO-Moleküle	63
4.1.2	Untersuchungen mittels Rastertunnelmikroskopie von SCO Molekülen auf Au(111)	66
4.2	Elektrospray-Deposition von GNR Precursorn und Polymeren	75
4.2.1	GNRs der Chevron-Familie	77
4.2.2	GNRs der Truncated Chevron-Familie	83
4.2.3	GNR-Heterostrukturen	89
4.2.4	Matrix-Assisted Elektrospray-Deposition	90
4.2.5	Te/Au(111) als alternatives Substrat für Elektrospray-Deposition	93

5 Zusammenfassung und Ausblick	96
Literaturverzeichnis	99

1 Einleitung

Im Zeitalter der fortschreitenden Miniaturisierung und des technologischen Fortschritts haben Nanostrukturen eine zunehmend zentrale Rolle in verschiedenen wissenschaftlichen und technologischen Bereichen eingenommen. So ist beispielsweise die extreme Steigerung der Prozessorleistung von Computern bei gleichzeitiger Miniaturisierung der Hardware auf die Entwicklung immer kleinerer Transistoren zurückzuführen.^[1] Im Jahr 2018 gelang es Forschern aus Karlsruhe sogar, einen Transistor herzustellen, der lediglich die Größe eines Atoms besitzt.^[2]

In diesem Kontext sind **Graphene Nanoribbons (GNRs)** ein besonders vielversprechender Ansatz für die nächste Generation von Transistoren.^[3] GNRs sind eindimensionale Graphenstreifen, untersucht, die gerade für elektronische Anwendungen sehr interessant sind. Je nach Breite und Kantenstruktur können GNRs, im Gegensatz zu 2-dimensionalem Graphen, eine Bandlücke aufweisen.^[4-7] Diese einzigartigen elektronischen Eigenschaften ergeben sich aus Quanteneinschränkungen und der spezifischen Anordnung der Kohlenstoffatome entlang ihrer Kanten. Die präzise Herstellung von GNR hat das Potential für innovative Anwendungen in Sensoren,^[8] Nanoelektronik^[9-12] und Quantencomputern.^[13]

Die Herstellung von GNRs ist ein Bereich intensiver Forschung, wobei zwei Hauptansätze verfolgt werden: Die Top-Down-Methode, bei der größere Graphenstücke in schmalere Bänder geschnitten werden,^[14] und die Bottom-Up-Synthese, bei der organische Moleküle in kontrollierten chemischen Reaktionen zu GNRs zusammengesetzt werden.^[15] Die Bottom-Up-Synthese erlaubt eine präzisere Kontrolle über die Eigenschaften der GNRs, einschließlich ihrer Breite und Kantenstruktur. Diese präzise Kontrolle ist entscheidend, da die elektronischen Eigenschaften von GNRs, wie deren Bandlücke, stark von der exakten (Kanten-)Struktur abhängen.^[16, 17]

Der am weitest verbreitete Ansatz der Bottom-Up-Methode ist die sogenannte On-Surface-Synthese. Dabei werden ausgewählte Precursor-Moleküle, typischerweise unter Ultrahochvakuum (UHV)-Bedingungen, auf einer geeigneten Oberfläche deponiert und anschließend durch Wärmebehandlung zu längeren Polymerketten verschmolzen, die wiederum zu GNRs reagieren.^[15, 18-20] In den letzten Jahren zeichnet sich jedoch ein Trend hin zu einem lösungsbasierten Synthese-Ansatz ab.^[21-23] Dabei werden die Precursor-Moleküle nicht im UHV auf einer Substratoberfläche, sondern in einer Lösung zu GNRs verbunden.^[24] Die lösungsbasierte Synthese bietet signifikante Vorteile: Sie ist nicht nur skalierbar, sondern ermöglicht auch die Nutzung bestimmter Synthesemechanismen, die ausschließlich in Lösung anwendbar sind. Dies eröffnet die Möglichkeit zur Herstellung spezifischer GNRs, deren Synthese auf einer Substrat-Oberfläche nicht realisierbar wäre.

Für die Charakterisierung und Anwendung der in Lösung synthetisierten GNRs ist es erforderlich, diese in einer Schichtdicke im sub-Monolagenbereich auf einem Substrat zu deponieren. Diese Aufgabe stellt jedoch eine erhebliche Herausforderung dar, da GNRs nicht sublimiert werden können und dazu neigen, feste Kristallstrukturen zu bilden. Konventionelle Depositionsmethoden wie Spincoating oder Direct Contact Transfer (DCT) erweisen sich als unzureichend für die Ablagerung der in Lösung synthetisierten GNRs auf einer Substratoberfläche, da diese Techniken die Kristallstrukturen nicht aufbrechen können.

Eine mögliche Lösung für dieses Problem bietet die Deposition mittels Ultrahochvakuum-

Electrospray Ionization (UHV-ESI). Bei dieser Methode wird eine Flüssigkeit mit den darin gelösten GNRs durch eine unter Hochspannung stehende Kanüle gedrückt, wodurch beim Austritt aus der Kanüle kleine geladene Tröpfchen erzeugt werden. Diese Tröpfchen werden anschließend mittels elektrischer Felder durch einen komplexen Aufbau gelenkt, bis sie im UHV auf das Substrat treffen. Der entscheidende Vorteil dieser Technik liegt darin, dass die einzelnen GNRs separat auf der Oberfläche abgelegt werden, was die Bildung schwer aufzubrechender Agglomerate verhindert.

In dieser Arbeit wird eine neuartige Methode zur Deposition von Nanostrukturen entwickelt und charakterisiert, die die Vorteile der Ultrahochvakuum-Elektrospray-Ionisation (UHV-ESI) und des Spincoatings kombiniert. Diese Elektrospray-Deposition ermöglicht die Ablagerung von Nanostrukturen unter atmosphärischen Bedingungen, während gleichzeitig durch den Einsatz einer Stickstoffatmosphäre eine saubere Probenerzeugung sichergestellt wird. Dieser Aufbau bedarf im Vergleich zum UHV-ESI einen deutlich geringeren Aufwand, kürzere Sprühzeiten und könnte deshalb auch für eine serielle Device-Produktion genutzt werden. Ein wesentliches Merkmal der Elektrospray-Deposition ist die Erzeugung feiner Tröpfchen, die eine isolierte Platzierung der Moleküle auf der Substratoberfläche erlauben, ohne dass diese zu Agglomeraten zusammenwachsen. Dies ermöglicht eine präzise Untersuchung der deponierten Strukturen.

Durch den Einsatz der Elektrospray-Deposition werden in Lösung synthetisierte Polymere auf verschiedene Substratoberflächen abgelegt und erhitzt, um aus den Polymeren GNRs zu erzeugen. Diese Methode eröffnet die Möglichkeit zur Herstellung und rastertunnelmikroskopischen Charakterisierung von fünf neuartigen GNRs. Einige dieser GNRs weisen durch laterale Fusion erzeugte poröse Nanographenstrukturen auf. Dieser Ansatz stellt einen bedeutenden Fortschritt in der Synthese und Analyse von GNRs dar.

Außerdem werden sogenannte **Spin Crossover (SCO) Molekülen** mithilfe der Elektrospray-Deposition auf Au(111) deponiert. Der SCO-Effekt ist ein Phänomen aus der Koordinationschemie und Festkörperphysik, bei dem bestimmte Übergangskomplexe zwischen zwei verschiedenen Spin-Zuständen wechseln können. Der Übergang kann durch verschiedene externe Stimuli wie Druck,^[25–28] Licht^[29–32] oder Temperatur^[33, 34] ausgelöst werden. Das Verständnis und die Kontrolle des SCO-Verhaltens haben in den letzten Jahren aufgrund des Potentials für Anwendungen in Datenspeicherung,^[35] Temperatursensoren^[36] oder molekularen Schaltern^[37] erhebliche Aufmerksamkeit erregt.

Das Spin-Crossover (SCO)-Verhalten von Schichten, die nur wenige Monolagen dick sind, unterscheidet sich signifikant von dem im Bulk. Die Herstellung solcher ultradünnen SCO-Molekülschichten erwies sich bislang als Herausforderung, da diese Moleküle eine hohe Temperaturempfindlichkeit aufweisen, die ihre Verdampfung verhindert. Die Elektrospray-Depositionstechnik bietet eine Lösung für dieses Problem, indem sie die Erzeugung von homogenen, dünnen Schichten verschiedener SCO-Komplexe auf Au(111)-Substraten ermöglicht. In der vorliegenden Arbeit werden diese Schichten mittels Rastertunnelmikroskopie detailliert untersucht. Diese Untersuchungsmethode erlaubt nicht nur eine präzise Analyse der entstandenen Nanostrukturen und Eigenschaften der SCO-Moleküle, sondern trägt auch zum tieferen Verständnis des Spin-Crossover-Phänomens bei ultradünnen Materialien bei.

2 Theoretische Grundlagen

Dieser Teil der Arbeit befasst sich mit einer kurzen Einführung und Erklärung relevanter Methoden, die in der Materialwissenschaft und Nanotechnologie Anwendung finden. Insbesondere werden die Methoden der Rastertunnelmikroskopie und Elektrospray-Deposition behandelt. Das Kapitel wird sich auch eingehend mit den theoretischen Grundlagen dieser Techniken befassen, um ein umfassendes Verständnis für ihre Arbeitsprinzipien und Anwendungen zu vermitteln. Darüber hinaus wird in diesem Kapitel auch eine detaillierte Beschreibung der Moleküle gegeben, die im Fokus dieser Arbeit stehen. Es handelt sich dabei um sogenannte Spin Crossover Moleküle und Graphene Nanoribbons.

2.1 Elektrospray-Deposition

Elektrospray-Deposition (ESD) ist eine Technik, die in der Materialwissenschaft und Nanotechnologie weit verbreitet ist. Diese Methode ermöglicht die präzise und kontrollierte Deponierung von winzigen Flüssigkeitströpfchen auf Oberflächen, um dünne Schichten oder Strukturen mit viel Kontrolle über die Deposition zu erzeugen. Die Grundidee besteht darin, eine Flüssigkeit durch einen feinen Kapillarkanal zu leiten und sie dann unter Verwendung eines elektrischen Feldes in winzige Tröpfchen zu zerstäuben, um die Lösemittelmenge vor der Deponierung zu minimieren.

Das Phänomen der elektrohydrodynamischen Zerstäubung wurde bereits von Nollet im 18. Jahrhundert entdeckt.^[38] Lord Rayleigh lieferte 1882 durch seine Untersuchungen zur maximalen Ladung, die ein Flüssigkeitströpfchen tragen kann, signifikante Erkenntnisse zur Vertiefung des Verständnisses des Elektrospray-Prinzips.^[39] Im frühen 20. Jahrhundert leistete Zeleny einen bedeutenden Beitrag zur Evolution der Elektrospray-Methodik, indem er die unterschiedlichen Elektrospray-Moden charakterisierte, die während des Elektrospray-Prozesses beobachtet werden.^[40] Geoffrey Ingram Taylor formulierte eine mathematische Beschreibung des Konus, der sich am Ende des Kapillarkanals ausbildet, wodurch dieser fortan als Taylor-Konus oder Taylor-Cone bezeichnet wird.^[41]

In den 90ern wurde damit begonnen die ESD-Methode einzusetzen, sodass sie heute in verschiedenen Bereichen Anwendung findet. In der Materialwissenschaft wird ESD als vielversprechende Technik zur präzisen Abscheidung von Materialien auf Oberflächen eingesetzt. Durch die Steuerung von elektrischen Feldern, Depositionsrate und Tröpfchengröße kann man dünne Schichten erzeugen mit einer hohen Homogenität und Kontrolle über die Morphologie.^[42–44] So kann man beispielsweise Metalloxid-Filme wie TiO_2 ,^[45–48] ZnO ,^[49] ZrO_2 ,^[50, 51] SnO_2 ^[52, 53] oder Aluminiumoxid^[54, 55] kontrolliert wachsen lassen. Ebenso lassen sich dünne Filme von Halbleiter erzeugen, wie SiC ^[56, 57] oder ZnS ^[58–61].

Elektrospray Deposition bietet die Möglichkeit, winzige Tröpfchen präzise zu platzieren, was die Herstellung von Strukturen auf Mikro- und Nanoskalen erlaubt.^[62–64] Beispielweise können Masken über dem Substrat platziert oder inhomogene elektrische Felder erzeugt werden, die dafür sorgen, dass die Deponierung ausschließlich auf bestimmten Stellen des Substrats stattfindet.^[65] Durch diese gezielte Anordnung von Tröpfchen können komplexe Strukturen und Schichtsysteme geschaffen

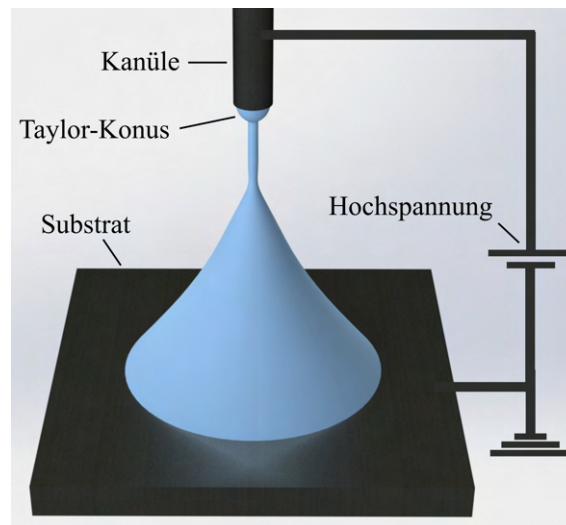


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines Elektrospray-Aufbaus

werden, die eine verbesserte Funktionalität und Leistungsfähigkeit bieten. Diese Eigenschaft macht die ESD-Technik ideal für die Erzeugung von Sensoren^[66–71] und optischen Bauteilen.^[72, 73] Insbesondere in Kombination mit Biomaterialien ergeben sich somit neue Möglichkeiten in der Biotechnologie und Medizintechnik.^[74–79]

Ein weiterer bedeutender Anwendungsbereich ist die Energietechnik, insbesondere die Herstellung von Solarzellen. Durch die präzise und gleichmäßige Abscheidung von Materialien sowie die Kontrolle der Schichtdicke ist es möglich, einen Film zu erzeugen, der im Gegensatz zu vergleichbaren Methoden oft eine geringere Porosität aufweist.^[80] In diesem Prozess kommen zum einen bereits erwähnte Metalloxid- und Halbleiterfilme wie TiO_2 ,^[46, 81] CdS ,^[47, 59, 82] CdSe ^[83] oder SnO_2 ^[53] zum Einsatz. Diese Materialien haben sich in der Solartechnik bewährt und werden häufig verwendet. Alternativ sind in den letzten Jahren Perowskite auf dem Vormarsch, die derzeit intensiv erforscht werden und ebenfalls mit Hilfe von ESD aufgebracht werden können.^[84–87]

2.1.1 Aufbau und grundlegende Theorie

In diesem Abschnitt werden der experimentelle Aufbau sowie die theoretischen Grundlagen der Elektrospray-Deposition eingehend erörtert. Ein typisches Elektrospray-System, wie in Abbildung 2.1 dargestellt, setzt sich aus einer Hochspannungsquelle, einem Substrat für die Materialabscheidung und einer Sprüheinrichtung zusammen. Die Sprüheinrichtung beinhaltet eine metallische Kanüle, die durch die Hochspannungsquelle auf ein elektrisches Potential V in der Größenordnung von mehreren Kilovolt gebracht wird. Eine Präzisions-Spritzenpumpe bewegt den Stempel einer Spritze mit einer einstellbaren Geschwindigkeit, wodurch das Lösungsmittel aus der Spritze mit einer konstanten Vorschubrate Q durch die Kanüle fließt. Beim Verlassen der Kanüle führt das elektrische Feld zwischen Kanüle und Substrat zur Bildung von geladenen Tröpfchen. Diese Tröpfchen werden durch das elektrische Feld in Richtung des Substrats beschleunigt.

Im weiteren Verlauf dieses Abschnitts werden die verschiedenen Betriebsmodi des Elektrosprays detailliert beschrieben. Des Weiteren wird der Einfluss kritischer Parameter wie der Spannung V , der Vorschubrate Q , des Kanüledurchmessers und der Eigenschaften des Lösungsmittels auf das Sprühverhalten diskutiert und die zugrundeliegende Theorie erläutert.

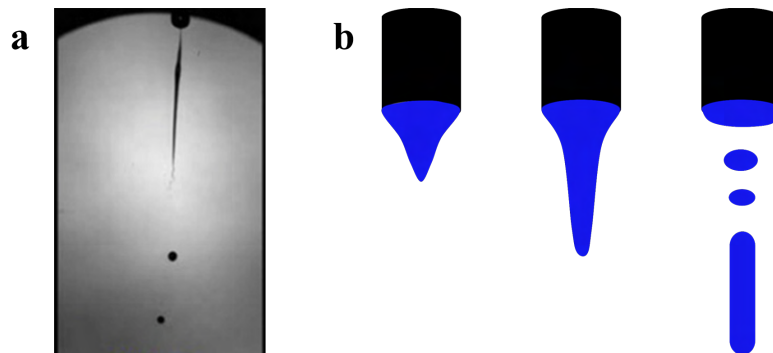


Abbildung 2.2: **a:** Fotografie des Elektrosprays im Spindle Mode aus [91]. **b:** Schematische Darstellung des Abreißens einer Flüssigkeitssäule im Spindle Mode.

Moden des Elektrosprays

Bei Erhöhung der elektrischen Feldstärken ändert sich die Verhaltensweise des Tropfens, der sich wegen des Vorschubs der Spritzenpumpe unten an der Kanüle bildet. Man spricht hier von verschiedenen Moden, in denen sich das Elektro spray befindet.^[88, 89] So bezeichnet man die Mode bei einem schwachen elektrischen Feld als **Dripping Mode**. Die Flüssigkeit verlässt Tropfen für Tropfen die Kanüle. Bei Anlegen einer leichten Spannung erhöht sich die Frequenz in der die Tropfen abreißen, während die Größe der Tropfen geringer wird. Das liegt zum einen daran, dass sich die effektive Oberflächenspannung verringert, da die elektrischen Ladungen auf der Oberfläche des Tropfens einen elektrostatischen Druck erzeugen, der dem Kapillardruck entgegensteht. Zum anderen werden die Tropfen zum Substrat gezogen, weil das elektrische Feld Kraft auf die Ladungen ausübt, die sich auf der Unterseite des Tropfens befinden.^[89]

Wenn die Durchflussrate ausreichend hoch ist und die elektrische Feldstärke weiter zunimmt, dehnt sich die Flüssigkeit in Richtung des elektrischen Feldes aus und löst sich als riesiges spindelförmiges Fragment ab. Man spricht hier vom **Spindel Mode**, der sich dadurch vom Dripping Mode unterscheidet, dass kein regelmäßiger Tropfen aus dem Meniskus ausgestoßen wird, sondern nur längliche Flüssigkeitsfragmente.^[90] Abb. 2.2 zeigt schematisch wie sich eine Flüssigkeitssäule bildet, nach unten gezogen wird und schließlich abreißt.

Die relevanteste im Hinblick auf technische Anwendung und am meisten diskutierte Mode beim Elektro spray ist der **Cone-Jet Mode**.^[89] Dabei nimmt der Meniskus die Form eines Konus (**Taylor Cone**) an, der am Ende in einen Jet übergeht. Dieser teilt sich dann in geladenen Tröpfchen auf, die sich aufgrund ihrer Ladung, die sie transportieren, gegenseitig abstoßen. Dadurch entsteht ein Aerosol, in dessen Einfluss Mikrometer große Tröpfchen das Substrat benetzen. Abb. 2.3 zeigt modellhaft die geladenen Tröpfchen, die sich gegenseitig abstoßen, den Jet und den Konus mit halbem Öffnungswinkel θ_0 . Die genauen Bedingungen für das Auftreten des Cone-Jet Mode hängen von mehreren Faktoren ab. Es ist eine kritische Spannung V an der Kanüle erforderlich, bei der sich die Taylor Cone ausbildet. Die Vorschubrate Q muss so eingestellt sein, dass sie die Bildung des Taylor Cones unterstützt, ohne ihn zu destabilisieren. Außerdem spielt das Düsendesign, insbesondere der Durchmesser der Kanüle, eine entscheidende Rolle bei der Stabilität des Cone-Jet Modes. Diese Parameter bedingen sich gegenseitig und müssen daher fein aufeinander abgestimmt sein. Da der stabile Cone-Jet-Mode als optimaler Betriebszustand für die Generierung von besonders kleinen Tröpfchen gilt, wird dieser Modus im weiteren Verlauf der Abhandlung einer detaillierten Betrachtung unterzogen.

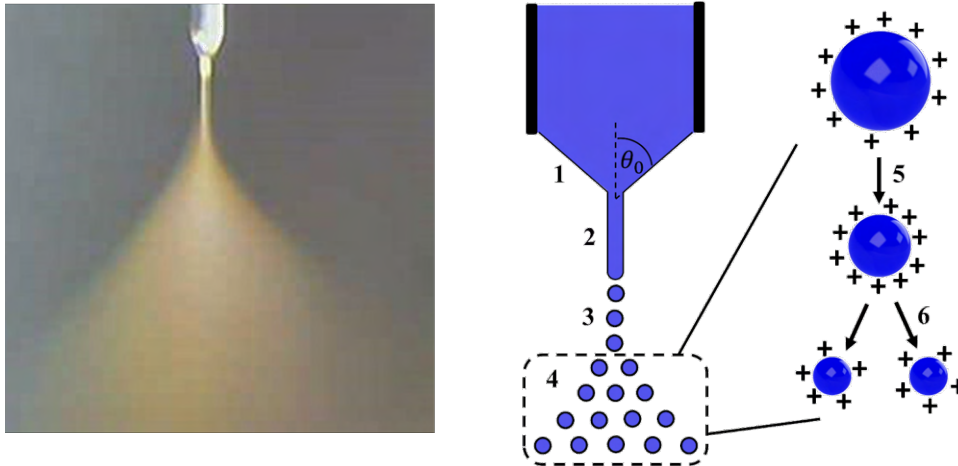


Abbildung 2.3: links: Fotografie des Elektrosprays im Cone-Jet Mode. rechts: Modell des Elektrosprays im Cone-Jet Mode. **1:** Ausbildung des Taylor-Kegels mit θ_0 als halber Öffnungswinkel des Konus **2:** Jet am unteren Ende des Taylor-Kegels **3:** Aufteilung des Jets in (je nach Vorzeichen der an der Kanüle angelegten Spannung) positiv/negativ geladene Tröpfchen **4:** Spray, das durch Coulomb-Abstoßen der geladenen Tröpfchen entsteht **5:** Verdunsten des Lösungsmittels führt zu Verringerung der Tröpfchengröße bei gleicher Ladung **6:** Ladungsdichte an der Oberfläche so hoch, dass Coulomb-Explosion zu Spaltung der ursprünglichen Tröpfchen in kleinere Tröpfchen führt.

Wenn die Spannung im Cone Jet Mode weiterhin erhöht wird, kann das Elektrospray in den **Multi-Jet Mode** wechseln^[88, 89] (siehe Abb. 2.4). Dabei wird der konische Tropfen in mehrere kleinere Jets aufgespalten, die gleichzeitig entstehen und in verschiedene Richtungen sprühen. Die Erhöhung der Spannung bewirkt eine stärkere elektrostatische Abstoßung zwischen den geladenen Tropfen, was zu einer erhöhten elektrostatischen Kraft führt, die das Elektrospray destabilisiert. Dadurch werden die Oberflächenspannungs- und Viskositätskräfte überwunden, die normalerweise den konischen Tropfen zusammenhalten. Der Multi-Jet Mode bietet den Vorteil einer erhöhten Ausbeute und Geschwindigkeit bei der Deposition von Materialien. Durch die Bildung mehrerer Jets kann eine größere Fläche gleichzeitig beschichtet werden, was den Prozess beschleunigt. Dies kann besonders vorteilhaft sein, wenn eine gleichmäßige Beschichtung großer Oberflächen erforderlich ist. Die Herausforderung beim Multi-Jet Mode besteht darin, ihn zu kontrollieren. Leichte Veränderungen, wie Spannungs-, Temperatur- oder Umgebungsdruckschwankungen, können die Position oder das Zusammenbrechen eines Jets verursachen, was wiederum Auswirkungen auf die übrigen Jets hat.

Der Cone-Jet Mode im Detail

In dieser Arbeit wurde vor allem der Cone-Jet Mode für die Probenpräparation verwendet. Deswegen wird dieser im Folgenden ausführlicher diskutiert. Er ist vor allem deswegen gut für die Anwendung geeignet, weil er sehr kleine Tröpfchen produziert und dabei besonders stabil ist. Zunächst geht es darum, welche kritische Spannung mindestens angelegt werden muss, damit das Spray vom Spindle Mode in den Cone-Jet Mode übergeht.

In [92] wird der Konus als Äquipotentialfläche betrachtet. Argumentiert man, dass unabhängig von geometrischen Überlegungen, überall die gleichen Feldbedingungen für eine Flüssigkeit gelten müssen, damit die Cone-Jet Mode einsetzen kann, kommt man für eine kritische Spannung, das

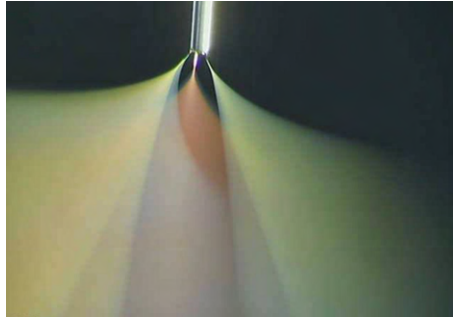


Abbildung 2.4: Elektrospray im Multi-Jet Mode

sog. Onset Potential V_0 , auf:

$$E_0 = \frac{V_0}{f(r_c, h)} \quad (2.1)$$

wobei $f(r_c, h)$ ein geometrische Funktion, abhängig vom Kanülenradius r_c und dem Abstand von Kanüle und Substrat h , beschreibt. E_0 steht für das elektrische Feld an der Kanüle. Jones und Thong^[93] fanden einen Ausdruck für $f(R_c, h)$:

$$f(r_c, h) = A_1 r_c \ln \left(\frac{4h}{r_c} \right) \quad (2.2)$$

A_1 ist eine empirische Konstante im Bereich von $0,5^{[94]}$ und $0,707^{[93]}$ Taylor legte dar, dass sich der Konus dann im Gleichgewicht befindet, wenn die elektrischen Kräfte, die an der Flüssigkeitsoberfläche wirken, den Druck der Oberflächenspannung T ausgleicht.^[41]

$$E_0(r_c) = \sqrt{\frac{2T \cos \theta_0}{\epsilon_0 r_c}} \quad (2.3)$$

mit θ_0 : halber Konuswinkel, ϵ_0 : Permittivität des Vakuums

Setzt man 2.2 in 2.1 ein und mit 2.3 gleich erhält man für die Onset-Spannung:

$$V_0 = A_1 \ln \left(\frac{4h}{r_c} \right) \sqrt{\frac{2T r_c \cos \theta_0}{\epsilon_0}} \quad (2.4)$$

mit: A_1 : empirische Konstante zwischen $0,5^{[94]}$ und $0,707^{[93]}$

h : Abstand Kanüle - Substrat

r_c : Kanülenradius

T : Oberflächenspannung

θ_0 : halber Konuswinkel

ϵ_0 : Permittivität des Vakuums

Daraus ergibt sich, dass das Einsetzen des Cone-Jet Modes und damit das Verhalten des Sprays von experimentellen Parametern abhängig ist. So nehmen zum Beispiel Temperatur oder Konzentration bei einer Lösung Einfluss auf die Oberflächenspannung T und damit auf die Onset-Spannung. Das muss berücksichtigt werden, wenn man beispielsweise verschiedene Konzentrationen einer Lösung nacheinander sprühen möchte und die Spannung für jede Vorgang neu einstellen.

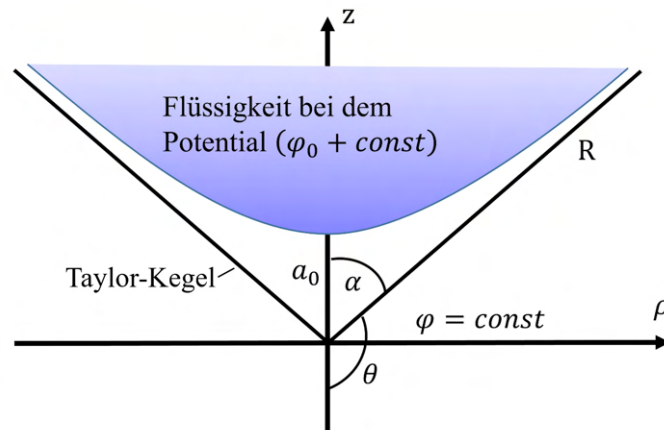


Abbildung 2.5: Achsensymmetrisches unendliche Flüssigkeit bei dem Potential $\Phi_0 = \varphi_0 + const$ im Abstand a_0 von der Äquipotentialfläche mit $\varphi = const$ nach [95]

Taylor betrachtete bereits 1964 den Einfluss eines elektrischen Feldes auf einen Wassertropfen^[41] und berechnete so auch die Form des Konus beim Elektrospray, sodass dieser **Taylor Cone** genannt wird. Yarin et al. beschreibt wie man den Öffnungswinkel θ_0 berechnet.^[95] Es wird dabei angenommen, dass die Flüssigkeit in der Kanüle als Ionenleiter fungiert, das heißt, dass bei einer angelegten Potentialdifferenz überschüssige Ladung in die Flüssigkeit hinein oder heraus fließt. Die freie Oberfläche der Flüssigkeit ist eine Äquipotentialfläche, auf der die Ladung so verteilt ist, dass das elektrische Feld im Inneren der Flüssigkeit immer null ist. Abb. 2.5 zeigt eine achsensymmetrische und unendlich große Flüssigkeit mit dem Potential $\Phi_0 = \varphi_0 + const$, wobei die Spitze und eine Äquipotentialfläche den Abstand a_0 haben. Die Verteilung des elektrischen Potentials $\Phi = \varphi + const$ wird in Kugelkoordinaten R und θ , sowie in Zylinderkoordinaten ρ und z beschrieben. Für die Oberfläche der Flüssigkeit gilt auch hier wieder, dass die elektrischen Kräfte, die auf den Tropfen wirken durch die Kräfte der Oberflächenspannung ausgeglichen werden. Somit kann das Potential φ_0 durch den Oberflächenkraftkoeffizient σ und a_0 ausgedrückt werden.

$$\varphi_0 = C(\sigma a_0)^{\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

C ist dabei ein dimensionsloser Faktor. Der dementsprechende Ausdruck für φ lautet:

$$\varphi = \varphi_0 F_1 \left(\frac{R}{a_0}, \theta \right) \quad (2.6)$$

mit F_1 : eine dimensionslose Funktion.

Für ein Potential Φ an einem beliebigen Punkt im Raum außerhalb der Flüssigkeit gilt:

$$\Phi = (\sigma a_0)^{\frac{1}{2}} F\left(\frac{R}{a_0}, \theta\right) + const \quad (2.7)$$

F ist in diesem Fall $F = CF_1$, also eine dimensionslose Funktion.

Für Distanzen $R \gg a_0$ wird der Einfluss von a_0 klein, sodass die Funktion F folgende Form annimmt:

$$F\left(\frac{R}{a_0}, \theta\right) = \left(\frac{R}{a_0}\right)^{\frac{1}{2}} \Psi(\theta) \quad (2.8)$$

mit $\Psi(\theta)$: eine dimensionslose Funktion

Setzt man diesen Ausdruck für F in 2.7 ein, erhält man:

$$\Phi = (\sigma R)^{\frac{1}{2}} \Psi(\theta) + const \quad (2.9)$$

Yarin et al. aus [95] nähert sich dem Problems des Taylor-Kegels mit dem Ansatz einer selbstähnlichen Lösung. Bei der Entstehung von Kapillarwellen durch einen schwachen Aufprall eines Tropfens mit dem Durchmesser D auf eine dünne Flüssigkeitsschicht tritt die fern-asymptotische und selbstähnliche Lösung bei Entfernungen auf, die viel größer als D sind.^[96] Diese Idee motiviert ebenfalls die selbstähnliche Lösung für das elektrische Feld von 2.9. Man erwartet, dass sie auch die Grenze für alle nicht-selbstähnlichen Lösungen für Distanzen $R \gg a_0$ ist. Diese Lösung sollte ebenfalls auch die Laplace-Gleichung erfüllen, sodass sich für Ψ schlussfolgern lässt:

$$\Psi(\theta) = P_{1/2}(\cos \theta) \quad (2.10)$$

mit $P_{1/2}(\cos \theta)$: eine Legendre Funktion der Ordnung 1/2

Die freie Oberfläche wird nur dann zu einer Äquipotentialfläche, wenn $P_{1/2}(\cos \theta) = 0$ für $0 \leq \theta \leq \pi$. Das ist genau dann erfüllt, wenn $\theta_0 = 130,7^\circ$. Damit gilt für den halben Konuswinkel α :

$$\alpha = \pi - \theta_0 = 49,3^\circ \quad (2.11)$$

Das bedeutet die Flüssigkeit nähert sich asymptotisch dem Taylorkegel mit $\theta_0 = 49,3^\circ$ für $R \rightarrow \infty$ an. Dieser Winkel bestimmt die Form des Tylor-Cones und es wird klar, dass diese immer gleich ist, solange sich das Elektrospray im Cone-Jet Mode befindet.

In Abb. 2.3 ist auf der rechten Seite ein Schema eines Tröpfchens des Aerosols zu sehen. Dieses trägt eine Ladung mit sich, die konstant bleibt, während Lösemittel im Flug abdampft (5) und das Volumen des Tröpfchens damit verringert. Das führt zu einer Erhöhung der Ladungsdichte auf der Oberfläche. Sobald die Ladungsdichte einen bestimmten Wert erreicht, den man als Rayleigh Limit bezeichnet, übersteigt die abstoßende elektrostatische Kraft die den Tropfen zusammenhaltende Oberflächenspannung.^[97] Das führt zu einer Spaltung des Tropfens (6) in zwei (oder mehr) kleinere Tröpfchen, auch Coulombexplosion genannt.^[98] Die Prozess ist ein wichtiger Mechanismus, der zur Erzeugung von feinen und gut dispergierten Partikeln beim Elektrospray beiträgt. Rayleigh berechnete in [39] unter welchen Bedingungen ein geladener Tropfen instabil beim Elektrospray wird. Setzt man den Druck p_h eines Tropfens mit Radius R_t und Oberflächenspannung T aus der Young-Laplace-Gleichung

$$p_h = \frac{2T}{R_t} \quad (2.12)$$

Lösungsmittel	Strukturformel	T [mN/m]	η [mPa·s]	σ [S/m]
Methanol ^[99]	CH ₃ OH	22,1	0,54	$1,5 \cdot 10^{-7}$ ^[100]
Aceton ^[101]	C ₃ H ₆ O	23,0	0,31	$4,9 \cdot 10^{-7}$ ^[100]
Tetrahydrofuran (THF) ^[102]	C ₄ H ₈ O	26,7	0,46	$1,4 \cdot 10^{-8}$ ^[103]
Ethanol ^[104]	C ₂ H ₅ OH	22,0	1,07	$1,35 \cdot 10^{-7}$ ^[100]
Dimethylformamid (DMF) ^[105]	HCON(CH ₃) ₂	34,4	0,79	$6 \cdot 10^{-6}$ ^[100]
Dimethylsulfoxid (DMSO) ^[105]	C ₂ H ₆ OS	42,9	1,99	$2 \cdot 10^{-7}$ ^[100]
demineralisiertes Wasser ^[106]	H ₂ O	72,7	0,89	$5 \cdot 10^{-5}$ ^[107]
Dichlormethan* ^[108]	CH ₂ Cl ₂	27,8	0,41	$2 \cdot 10^{-11}$ ^[109]
Toluol* ^[110]	C ₆ H ₅ CH ₃	27,9	0,56	$5 \cdot 10^{-12}$ ^[111]

Tabelle 2.1: verschiedene Lösungsmittel, die typischerweise für ESD benutzt werden; *funktioniert nur im Mischungsverhältnis 50/50 mit Methanol; T: Oberflächenspannung; η : Viskosität, σ : elektr. Leitfähigkeit; Werte für T aus [112]; Werte für η aus [113]

mit dem elektrostatischen Druck p_{el} , der durch die Ladungsträger auf der Oberfläche erzeugt wird,

$$p_{el} = \frac{\sigma^2}{2\epsilon_0} \quad (2.13)$$

gleich, so erhält man einen Ausdruck für die maximale Ladung, die ein Tropfen aufnehmen kann, bevor er instabil wird:

$$q_{max} = 8\pi\sqrt{\epsilon_0 T R_t^3} \quad (2.14)$$

mit T : Oberflächenspannung
 R_t : Radius des Tropfens

Anforderungen an das Lösungsmittel

Um Material mithilfe von ESD auf einem Substrat zu deponieren, muss es zuvor in Lösung gebracht werden, die dann gesprüht werden kann. Dabei ist die Wahl des richtigen Lösungsmittels von entscheidender Bedeutung. Die Gleichungen 2.4 und 2.14 zeigen bereits, dass die Oberflächenspannung T ein wichtiger Parameter des Lösungsmittels ist. Sie beeinflusst unter anderem die Onset-Spannung und die Tröpfchengröße. Ein Lösungsmittel mit einer zu hohen Oberflächenspannung könnte zu größeren Tropfen führen, die möglicherweise unerwünscht sind oder das Ziel der gewünschten Beschichtung verfehlen. Umgekehrt kann ein Lösungsmittel mit einer zu niedrigen Oberflächenspannung zu einer zu schnellen Dispersion der Tropfen und einer unkontrollierten Sprühbildung führen.

Eine weitere Voraussetzung für ein funktionierendes Elektrospray ist, dass sich das Lösungsmittel ionisieren lässt. Nur wenn eine Ladungstrennung beim Anlegen des elektrischen Feldes induziert wird, kann das man ein Spray erzeugen. Somit muss die Leitfähigkeit ein gewissen Wert überschreiten, damit eine Ladungstrennung überhaupt stattfinden kann. Beispielsweise ist es nicht möglich Toluol mit einer elektrischen Leitfähigkeit von $5 \cdot 10^{-12}$ S/m unter Einfluss eines elektrischen Felds in den Cone-Jet Mode zu bringen.^[111] Trotzdem kann man durch Zugabe von ionischen Additiven^[114] oder durch eine Mixtur aus Toluol und beispielsweise Methanol^[110] die Leitfähigkeit soweit erhöhen, dass ein Spray erzeugt werden kann. Bei Flüssigkeiten mit einer

Leitfähigkeit von mehr als 10^{-10} S/m funktioniert das Spray ohne Beimischung von Ladungsträgern. Der Unterschied zu Flüssigkeiten mit einer noch höheren Leitfähigkeit bei ungefähr gleicher Oberflächenspannung ist marginal und führt lediglich zu geringen Unterschieden in der Tröpfchengröße oder dem Sprayverhalten der unterschiedlichen Moden.^[111]

Die Viskosität ν ist ein weiterer wichtiger Parameter beim Elektrospray. Flüssigkeiten mit hoher Viskosität können hinderlich beim Sprühen sein, da beispielsweise die Kanüle verstopfen kann. Zudem können Schwierigkeiten bei der Bildung der Tröpfchen auftreten. Wenn man die anderen Parameter wie Dichte, Oberflächenspannung, elektrische Leitfähigkeit und Permittivität konstant hält und nur die Viskosität von zwei Flüssigkeiten verändert, stellt sich heraus, dass bei höherer Viskosität mehr Spannung benötigt wird, um den Cone-Jet-Modus einzuleiten. Außerdem wird mehr Ladung transportiert und der Spraykegel ist im Vergleich zu der Flüssigkeit mit niedriger Viskosität stärker ausgeprägt.^[115]

Entscheidend für die Wahl des richtigen Lösungsmittels ist neben den angesprochenen Eigenschaften, die das Spray beeinflussen, die Frage, ob das aufzubringende Material gut in dem vorgesehene Lösungsmittel löslich ist. Falls dieses allerdings ungeeignet für ESD ist, kann man es meistens durch Beimischen eines anderen Lösungsmittels oder die elektrische Leitfähigkeit erhöhenden Additiven, wie Säuren oder Ionen, so verändern, dass es für das Elektrospray funktioniert. In Tabelle 2.1 sind einige Lösungsmittel vorgestellt, die typischerweise bei Elektrospray-Anwendungen zum Einsatz kommen. Die Lösungsmittel sind so angeordnet, dass die meiner Erfahrung nach leicht zu sprühende Lösungsmittel oben und schwieriger zu sprühende unten stehen: Je nachdem wie groß der Spannungsbereich ist, indem sich der Cone-Jet Mode ausbildet oder wie stabil das Spray läuft, ist ein Lösungsmittel einfacher oder schwieriger zu sprühen. Man erkennt, dass es nicht diesen einen Parameter gibt, an dem man erkennen kann, wie gut sich ein Lösungsmittel für ESD eignet, sondern ein Wechselspiel aus Oberflächenspannung, Viskosität und elektrische Leitfähigkeit entscheidend ist. Am wichtigsten ist dennoch die Frage wie einfach eine Ladungstrennung induziert werden kann. Bei Flüssigkeiten mit einer extrem niedrigen elektrischen Leitfähigkeit kann man diese nur bei ESD verwenden, wenn sie mit einem anderen Lösungsmittel gemischt werden.

2.1.2 Anwendungsbeispiele für Elektrospray-Aufbauten

Es gibt eine Vielzahl von Elektrospray-Anwendungen, die sich in ihrer Bauweise voneinander unterscheiden. Um einen Einblick in die Entwicklung dieser Methode zu bekommen, werden hier einige ausgewählte Anwendungsbeispiele des Elektrosprays vorgestellt. Als die Technik in den 1990er Jahren an Popularität gewann, waren die ersten Aufbauten eher technisch einfach gehalten. Abbildung 2.6 zeigt exemplarisch das grundsätzliche Schema eines Elektrospray-Setups von Chen et al. aus dem Jahr 1996. Der Aufbau besteht im Wesentlichen aus einer Kanüle, an die eine Hochspannung angelegt werden kann, und einem geerdeten Substrat, das bei Bedarf geheizt werden kann. Über den Einlass G wird die Druckdifferenz gesteuert, um die Kanüle mit der Lösung zu versorgen. Die Idee dieses Aufbaus bestand darin, Lithium- und Cobalt-Komplexe in Ethanol gelöst auf das Substrat zu bringen. Wie bereits erwähnt, eignet sich Ethanol für das Elektrospray aufgrund der in Kapitel 2.1.1 beschriebenen Eigenschaften sehr gut. Die Vorteile dieses Aufbaus liegen in den geringen Kosten und der einfachen Bedienung.

Wenn eine Lösung aufgrund einer zu hohen Flussrate oder Oberflächenspannung kein Spray ausbilden kann, muss die elektrische Spannung erhöht werden. Eine zu große Spannung kann jedoch zu einer Koronaentladung führen. Das beeinträchtigt wiederum die Stabilität des Sprays und gerade bei hohen Strömen bewirkt ein Raumladungseffekt eine niedrigere Empfindlichkeit der Ionen

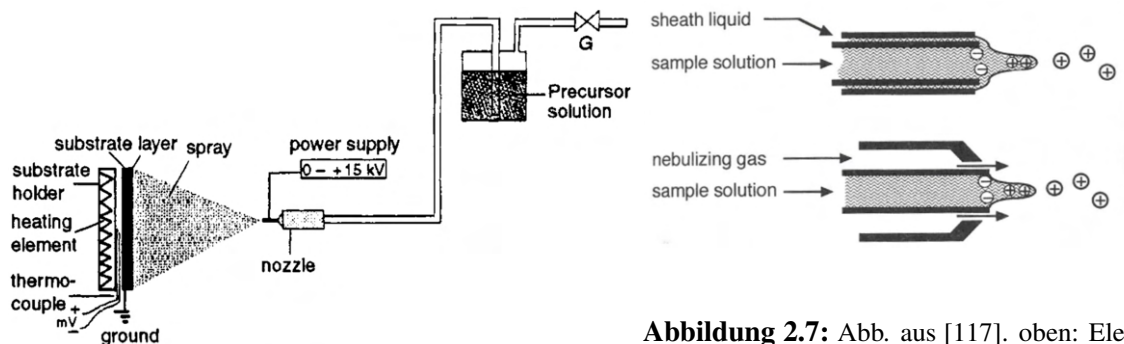


Abbildung 2.6: minimalistischer ESD-Aufbau aus [118]

Abbildung 2.7: Abb. aus [117]. oben: Elektrospray mit Mantelströmung; unten: Elektrospray mit pneumatischer Unterstützung

in der Lösung.^[116] Um diesem Effekt entgegenzuwirken wird eine sogenannte **Mantelströmung** an die Kapillare gebaut. Das bedeutet, dass an der Spitze der Kanüle ein Lösungsmittel, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Acetonitril, koaxial zuströmt.^[117] Eine Schema dieses Aufbaus ist in Abb. 2.7 oben dargestellt. Durch die Zugabe eines geeigneten Lösungsmittels wird die Oberflächenspannung reduziert und damit auch die Onset-Spannung verringert.

Dabei gilt immer noch, dass die Spannung die Tröpfchen aufladen und zerstreuen muss. Möchte man den Sprayprozess unterstützen, so kann eine pneumatische Unterstützung für die Zerstäubung sorgen, sodass die Spannung nur noch für die Ladung der Tropfen zuständig ist. Dabei wird ein inertes Gas mit hoher Geschwindigkeit an der Kanüle vorbei geleitet, sodass die Flüssigkeit zerstäubt wird.^[117] Die Idee ist in Abb. 2.7 unten skizziert. Der Vorteil ist hier ebenfalls, dass das Potential der Kanüle nicht so groß sein muss, da die Zerstäubung auch bei kleinen Spannungen passiert. Man umgeht so die Gefahr einer Koronaentladung. Bei dem klassischen ESD Aufbau ist der Öffnungswinkel des Spraykegels sehr groß. Der Gasstrom trägt dazu bei die Tröpfchen näher beisammen entlang eines gerichteten Strahls zu halten und so eine höhere Ausbeute zu erzielen.

Um die im Lösungsmittel gelösten Substanzen zu charakterisieren, stellt die Massenspektrometrie eine Möglichkeit dar. Dort kommt das Elektrospray als Ionisierungstechnik zum Einsatz. Es ermöglicht die Umwandlung gelöster Analytmoleküle in gasförmige Ionen, die dann im Massenspektrometer analysiert werden können. Mit Hilfe des Elektrosprays können sowohl kleine organische Moleküle als auch komplexe biomolekulare Verbindungen ionisiert werden. Während die Ionisierung durch das Elektrospray typischerweise bei atmosphärischem Druck stattfindet, erfordert die Massenspektrometrie in der Regel Drücke im Hochvakuum- oder Ultrahochvakuumbereich. Es ist daher nötig das Spray aus einer atmosphärischen Druckkammer in eine UHV-Kammer zu überführen. Dies erfolgt über mehrere Pumpstufen, wie es im Modell in Abb. 2.8 dargestellt ist. Die Elektrospray-Kanüle befindet sich in der Regel auf einem positiven Hochspannungspotential, während die Gegenelektrode auf Erdpotential liegt und ein Loch besitzt, durch das die geladenen Tröpfchen hindurchfliegen können. So gelangen sie zur ersten Pumpstufe, in der der Druck $p_1 \approx 1 \text{ mbar}$ ^[117] herrscht. Hier kommt es zum Verdampfen des Lösungsmittels, wodurch die Tröpfchen kleiner werden. Dieser Prozess ermöglicht die Coulombexplosion, was zu einer Verkleinerung der Tröpfchen führt. Anschließend gelangen die Tröpfchen durch einen Skimmer, der eine zylinderförmige Öffnung besitzt, in die zweite Pumpstufe mit einem Druck $p_2 \approx 10^{-2} \text{ mbar}$.^[117] An diesem Skimmer wird eine negative Spannung angelegt, um die positiven Ionen auf ihrer Bahn zu halten.^[119] Die Tröpfchen folgen während ihrer Passage durch die verschiedenen Pumpstufen einem Gradienten aus Druck und elektrischem Potential, sodass am Ende die analysierten Ionen

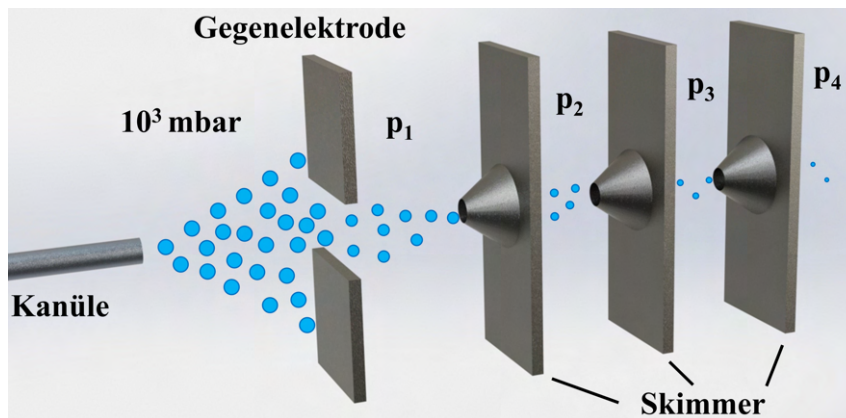


Abbildung 2.8: Modell eines Elektrosprays mit mehrstufigem Vakuumsystem, $10^3 \text{ mbar} > p_1 > p_2 > p_3 > p_4$

frei von Lösungsmittel vorliegen. So können schließlich in einem Massenspektrometer untersucht werden. John B. Fenn entwickelte diesen Aufbau und nannte ihn Electro Spray Ionization (ESI).^[120] 2002 wurde ihm für diese Arbeit der Chemie-Nobelpreis verliehen.^[121] Um die Erzeugung des Sprays zu erleichtern, kann der Aufbau auch durch eine zusätzliche Mantelströmung oder pneumatische Unterstützung an der Kanüle ergänzt werden. Diese Zusätze gewährleisten eine effiziente Spraybildung.

Allerdings kann man diesen Aufbau auch für die Deposition der gelösten Substanzen auf kristallinen Oberflächen verwenden. Somit können diese Proben dem Methoden-Repertoire der Oberflächenphysik zugänglich gemacht werden. Verschiedene Gruppen haben so nicht-sublimierbare Substanzen auf Oberflächen aufgebracht, um diese anschließend mit einem Rastertunnelmikroskop zu untersuchen.^[122–124] Ein Aufbau aus [125] von Ran et al. wird hier kurz beschrieben, da dieser ebenfalls zur Deposition von GNRs genutzt wurde. In Abb. 2.9 sieht man ein Modell dieses Aufbaus. Die Autoren bezeichnen diese Methode der Probenerzeugung **Electrospray controlled ion beam deposition (ES-CIBD)**. Ziel der Studie ist es große organische Moleküle, sogenannte Graphene Nanoribbons auf Ag(111) aufzubringen. Ran et al. verwenden eine Mischung aus THF (siehe Tabelle 2.1) und Wasser als Lösungsmittel, die noch zusätzlich mit Trichloressigsäure versetzt ist, um die Leitfähigkeit zu erhöhen. In dem beschriebenen Elektrospray-System wird die Kanüle auf ein positives elektrisches Potential gesetzt. Dieses Arrangement führt zur Bildung eines Aerosols durch das Elektrospray. Das erzeugte Aerosol durchläuft anschließend mehrere Pumpstufen, um sicherzustellen, dass die Ionen, befreit von Lösungsmittelrückständen, das Ultrahochvakuum erreichen. Eine Ionenoptik bündelt die Teilchen zu einem engen Strahl. Ein Quadrupol-Massenspektrometer wirkt als Massenfilter vor dem Substrat und lässt nur die Teilchen passieren, die das gewünschte Verhältnis aus Masse und Ladung haben. Vor der Landung werden die Teilchen durch ein elektrisches Feld abgebremst, sodass sie beim Aufprall eine kinetische Energie von weniger als 10 eV/z besitzen. Unter dem Rastertunnelmikroskop kann man die Moleküle frei von Verunreinigungen erkennen. Ein derartig leistungsstarker Versuchsaufbau liefert zuverlässig saubere Ergebnisse und ermöglicht große Fortschritte in der Grundlagenforschung, jedoch ist er auch mit größeren Kosten und sehr langen Depositionszeiten verbunden. Somit finden sich solche Apparaturen aufgrund des großen Aufwands, der betrieben werden muss, nur selten wieder. Damit ist die Skalierbarkeit nicht gegeben und diese ESI-Aufbauten sind für den Einsatz

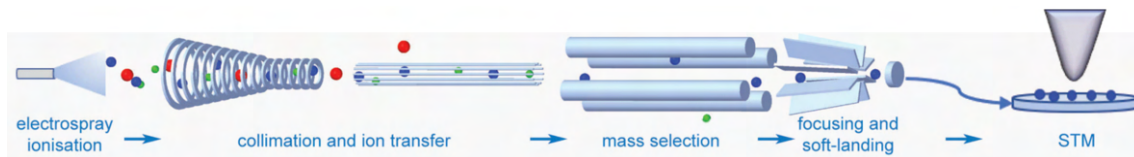


Abbildung 2.9: Skizze des ESI-Aufbaus aus [125]. Eine Elektrospray-Quelle erzeugt geladene Tröpfchen, die ins UHV gebracht werden und als geladene Teilchen gebündelt, massenselektiert und auf das Substrat fokussiert werden.

in der Massenfertigung von beschichteten Substraten oder für kleinere Arbeitsgruppen nicht von Bedeutung.

Neben den hier dargestellten Varianten des Elektrosprays existieren zahlreiche weitere Konfigurationen, die in dieser Übersicht nicht erfasst wurden. Trotz der Vielfalt dieser Systeme bleibt das grundlegende Prinzip des Elektrosprays immer dasselbe. Die Bandbreite reicht von einfachen Aufbauten, die für diverse Depositionsanforderungen konzipiert sind, bis hin zu hochspezialisierten Forschungsanlagen, die für präzise wissenschaftliche Untersuchungen entwickelt wurden. Es ist jedoch anzumerken, dass für viele Anwendungen der umfangreiche technische Aufwand, der bei solchen hochpräzisen Systemen betrieben wird, nicht zwingend notwendig ist. Stattdessen können auch weniger komplexe Elektrospray-Konfigurationen effektiv eingesetzt werden, abhängig von den spezifischen Anforderungen der jeweiligen Anwendung.

2.2 Rastertunnelmikroskopie

Wie bereits aus Abb. 2.9 hervorgeht, benötigt man eine bildgebende Technik, die es ermöglicht, die hergestellten Proben zu untersuchen. Wenn es um die Erforschung von Einzelmolekülen und (Sub-)Monolagen von deponiertem Material geht, ist die Rastertunnelmikroskopie das Mittel der Wahl. Für die Entwicklung dieser weit verbreiteten Technik gab es ebenso wie für das Elektrospray einen Nobelpreis (1986).^[126] Die beiden Forscher Binnig und Rohrer veröffentlichten 1981 ihre Messungen zum Tunnelstrom^[127] und entwickelten auf dieser Grundlage das Rastertunnelmikroskop (engl. *Scanning Tunneling Microscope*, STM).

Dank dieser Methode ist es möglich, Oberflächenstrukturen und sogar einzelne Atome mit einer zu visualisieren, was zu bahnbrechenden Erkenntnissen und Einblicken in die Welt der Nanowissenschaft geführt hat. Diese Technik ermöglicht es uns beispielsweise, bei niedrigen Temperaturen um die 4 K einzelne Reaktionsschritte auf der Oberfläche nachzuvollziehen,^[128, 129] die Diffusion von Atomen zu untersuchen^[130] oder sogar einzelne Adsorbate gezielt zu manipulieren und damit nanoskalige Strukturen aufzubauen oder einzelne Reaktionen zu triggern.^[131–136]

Zentral für die Funktionsweise des STMs ist das Phänomen des Tunnelns von Ladungsträgern. Bei der Annäherung der Mikroskopspitze (siehe Abb. 2.10), einer außerordentlich feinen und scharfen Metallspitze, auf einen Abstand von typischerweise weniger als einem Nanometer zu einer leitfähigen oder halbleitenden Probe, und der gleichzeitigen Anwendung einer Potentialdifferenz, der sogenannten **Bias-Spannung** V_B , zwischen Probe und Spitze, wird das quantenmechanische „Tunneln“ von Elektronen ermöglicht (in Abb. 2.10 rechts verbildlicht). Dieses Phänomen beruht auf der quantenmechanischen Tunnelwahrscheinlichkeit, welche Elektronen das Durchdringen des nominell isolierenden Raumes zwischen Spitze und Probenoberfläche erlaubt. Dieser Tunnelvorgang tritt auf, obwohl klassisch gesehen keine leitende Verbindung zwischen der Spitze und

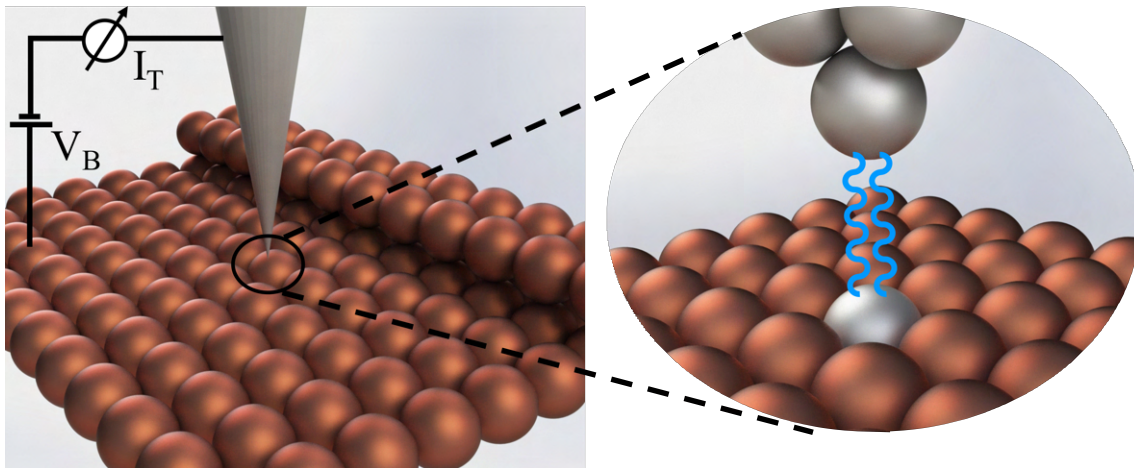


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des Prinzips eines Rastertunnelmikroskops. links: STM Spitze über einer metallischen Oberfläche mit Bias-Spannung V_B und Tunnelstrom I_T . rechts: Illustration des Tunnelstroms zwischen Probe und Spitze.

der Probe besteht. Dies resultiert in einem messbaren **Tunnelstrom I_T** , dessen Intensität extrem empfindlich auf Änderungen des Abstands zwischen der Spitze und der Oberfläche reagiert.

Der Aufbau eines Rastertunnelmikroskops umfasst neben der Spitze eine präzise Steuerung, die es erlaubt, die Spitze in drei Dimensionen zu bewegen. Die x - und y -Bewegungen dienen dazu, die Spitze rasterförmig über die Oberfläche zu führen, während die z -Bewegung den Abstand zwischen Spitze und Oberfläche reguliert, um einen konstanten Tunnelstrom zu gewährleisten. Diese Bewegungen werden typischerweise durch piezoelektrische Elemente realisiert, die auf elektrische Spannungen mit sehr feinen mechanischen Bewegungen reagieren.

Während des Rasterprozesses wird die Spitze systematisch über die Oberfläche bewegt, wobei das z -Signal, also die Höheninformation der Oberfläche, kontinuierlich aufgezeichnet wird. Diese Daten werden dann genutzt, um ein hochaufgelöstes Bild der Oberflächentopographie zu erstellen. Jede Änderung im z -Signal entspricht einer Variation in der Höhe der Oberfläche, sodass auf diese Weise atomare und molekulare Details der Oberfläche sichtbar gemacht werden können. Die Rastertunnelmikroskopie ermöglicht es somit, Einblicke in die materielle Welt auf der kleinstmöglichen Skala zu erhalten.

2.2.1 Der Tunneleffekt

Dieses Kapitel widmet sich dem Konzept des quantenmechanischen Tunneleffekts, welcher die Grundlage des STMs bildet. Betrachtet man eine Spitze vor einer Probe, wie es in Abb. 2.10 dargestellt ist, kann man den Abstand zwischen Spitze und Probe als Potentialbarriere interpretieren (vgl. [137]). Abb. 2.11 übersetzt den Fall in ein eindimensionales Metall-Vakuum-Metall-Tunnelproblem.

In der klassischen Mechanik wird ein Elektron in dem Potential $U(z)$ durch

$$\frac{p^2}{2m} + U(z) = E \quad (2.15)$$

beschrieben, wobei m für die Elektronenmasse und E für die Energie steht. In Bereichen, in denen $E > U(z)$ gilt, hat das Elektron einen Impuls von $p = \sqrt{2m(E - U)}$. Für Regionen mit $E < U(z)$

kann das Elektron in diesen Bereich nicht vordringen.

Ein Elektron quantenmechanisch betrachtet wird durch eine Wellenfunktion $\psi(z)$ beschrieben und erfüllt die Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \psi(z) + U(z) \psi(z) = E \psi(z). \quad (2.16)$$

Für ein konstantes Potential hat die Lösung von 2.16 für $E > U$ die Form einer ebenen Welle:

$$\psi(z) = \psi(0) e^{\pm ikz} \quad (2.17)$$

mit dem Wellenvektor

$$k = \frac{\sqrt{2m(E-U)}}{\hbar}$$

Das Elektron bewegt sich, wie auch im klassischen Fall, mit dem konstanten Impuls $p = \hbar k$ beziehungsweise der Geschwindigkeit $v = \frac{p}{m}$. Für $E < U$ ist im Fall eines von links kommenden Objekts der Bereich rechts der Potentialbarriere verboten, jedoch gilt im quantenmechanischen Fall für die Lösung von 2.16:

$$\psi(z) = \psi(0) e^{-\kappa z} \quad \text{mit: } \kappa = \frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar} \quad (2.18)$$

Die Wahrscheinlichkeit das Elektron an der Stelle z , rechts der Barriere, zu finden ist also durch $|\psi(0)|^2 e^{-2\kappa z} > 0$ gegeben und endlich. Somit kann das Elektron mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit in den Bereich eindringen, der nach den klassischen Gesetzen der Physik verboten ist.

Die Austrittsarbeit einer Metalloberfläche ϕ ist als Energie definiert, die man mindestens aufwenden muss, um ein Elektron aus der Material herauszulösen. Die Fermi Kante ist als die Energie der höchsten besetzten Zustände eines Metalls definiert. Wenn man das Vakuum Niveau als Referenzpunkt wählt, erhält man für die Fermi-Energie $E_F^{Probe} = -\phi$. Zur Vereinfachung wird angenommen, dass die Austrittsarbeit von Probe und Spitz die selbe ist.

Legt man eine Bias-Spannung V_B an, so ergibt sich eine Potentialdifferenz und ein Tunnelstrom fließt. Ein Probenelektron in einem Zustand mit der Energie zwischen E_F^{Probe} und $E_F^{Probe} - eV_B$ kann mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit in die Spitze tunneln. Man kann einen Transmissionskoeffizienten definieren über:

$$T = \frac{I(z)}{I(0)} = e^{-2\kappa z} \quad \text{mit: } \kappa = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar} \quad (2.19)$$

κ ist die Zerfallskonstante eines Probenzustands in der Nähe der Fermi-Energie in der Potentialbarriere. Die Einheit der Austrittsarbeit ist eV und die der Zerfallskonstante nm^{-1} . Damit ergibt sich für 2.19:

$$\kappa = 5,1 \sqrt{\phi(\text{eV})} \text{ nm}^{-1} \quad (2.20)$$

Ein typischer Wert für Austrittsarbeiten von Wolfram liegt bei etwa $\phi \approx 5 \text{ eV}^{[137]}$. Damit ergibt sich für die Zerfallskonstante $\kappa \approx 11,4 \text{ nm}^{-1}$. Aus 2.19 geht hervor, dass der Strom pro θ, I nm um das 9,78-fache, also ungefähr eine Größenordnung, abfällt.

ψ beschreibt die Wellenfunktion des Elektrons. Man erkennt in Abb. 2.11 links wie sie mit κ in der Potentialbarriere exponentiell abfällt, aber dennoch mit der Wellenfunktion der Spitze überlappt. Durch diese exponentielle Abhängigkeit zwischen Barriere und Tunnelwahrscheinlichkeit erklärt sich auch die Empfindlichkeit des Tunnelstroms beim STM auf eine Änderung in der Topographie.

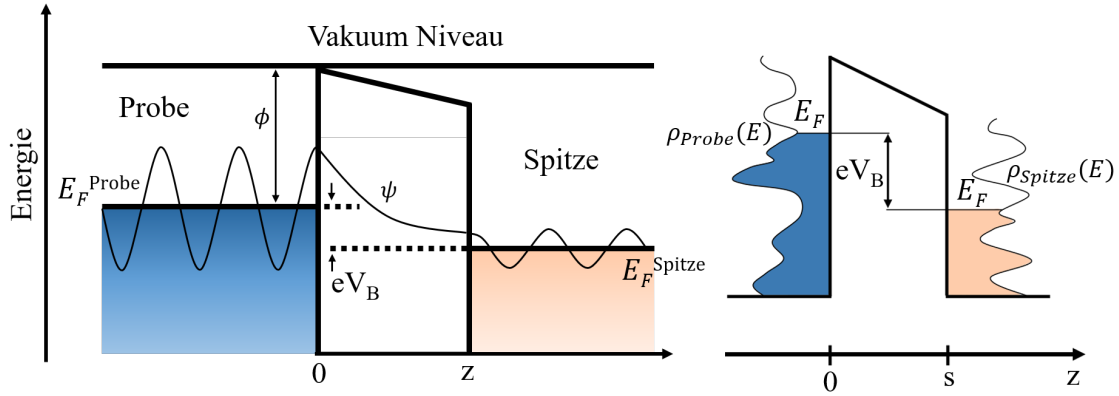


Abbildung 2.11: Links: Eindimensionale Metall-Vakuump-Metall Verbindung. rechts: Zustandsdichte von Probe (blau) und Spitz (orange) beim Tunnelprozess.

Auf der rechten Seite von Abb. 2.11 ist eine Zustandsdichte von Probe und Spitze mit eingezeichnet. Daran erkennt man, dass der Tunnelprozess weitaus komplexer ist, als man es mit linke Skizze es vermuten lässt. Bardeen sich das Problem im Detail angeschaut (nachzulesen in [137]) und kommt auf einen Ausdruck für den Tunnelstrom:

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eV_B} \rho_{Probe}(E_F^{Probe} - eV_B + \varepsilon) \rho_{Spitze}(E_F^{Spitze} + \varepsilon) |M|^2 d\varepsilon \quad (2.21)$$

mit: ρ : Zustandsdichte der Probe/Spitze

M : Übergangsmatrixelement

E_F : Fermi-Energie der Probe/Spitze

Tersoff und Hamann entwickelten ein Modell, das die Interpretation von STM Bildern deutlich vereinfachte.^[138] Dabei wird angenommen, dass die Spitze im Wesentlichen von der Wellenfunktion des untersten Spitzenatoms, also ein geometrischer Punkt charakterisiert wird. Das lässt sich dadurch begründen, dass die Wellenfunktion des s-Orbitals radialsymmetrisch ist und deswegen die Näherung, die Spitze als Kugel mit Radius R anzunehmen, den Erfahrungen der Praxis standhält. So lässt sich das Übergangsmatrixelement umschreiben zu:

$$M \propto \psi_{Probe}(R) \quad (2.22)$$

Die Zustandsdichte der Spitze kann in dem relevanten Energiebereich, also um eV_B , als konstant angenommen werden. Damit vereinfacht sich 2.21 zu:

$$I \propto \int_0^{eV_B} \rho_{Probe}(E_F^{Probe} + \varepsilon, R) d\varepsilon \quad (2.23)$$

Damit erhält man das Ergebnis, dass der Tunnelstrom direkt proportional zu lokalen Zustandsdichte der Probe ist, wobei man die Zustandsdichte der Spitze als strukturlos vernachlässigt. So muss man bei der Interpretation von STM Aufnahmen beachten, dass neben topographischen Unterschieden auch unterschiedliche lokale Zustandsdichten von beispielsweise Adsorbaten sichtbar werden.

2.2.2 Aufbau und Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskops

Die Abb. 2.12 zeigt ein prinzipielles Schaltbild eines STMs. Die Spitze wird über die Probe bewegt und sitzt dazu üblicherweise auf einer Piezokeramik, die in x-, y- und z-Richtung verfahren

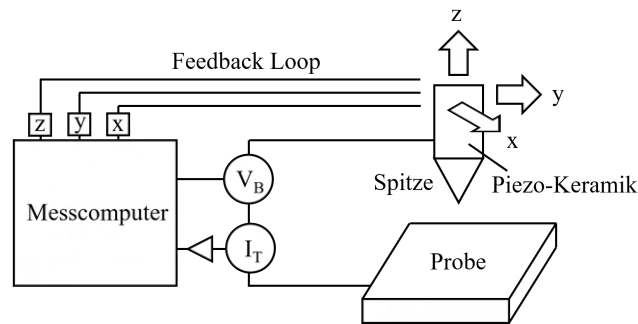


Abbildung 2.12: STM Schema: Die Bias Spannung V_B liegt an der Spitze an. Der Tunnelstrom I_T wird ausgelesen und der Feedback Loop regelt die Höhe der Spitze im Constant Current Mode so nach, dass I_T konstant bleibt.

werden kann. Die Funktionsweise einer Piezokeramik basiert auf dem sogenannten **piezoelektrischen Effekt**. Wenn eine elektrische Spannung an ein piezoelektrisches Material angelegt wird, verschieben sich die positiven und negativen Ladungen innerhalb des Kristallgitters und das resultiert in einer Verformung des Materials, in der Größenordnung einiger Nanometer pro Volt.^[139] Diese Verformung oder Bewegung ist direkt proportional zur angelegten elektrischen Spannung. Das ermöglicht präzise Kontrolle und Steuerung von Bewegungen auf mikroskopischer oder nanoskaliger Ebene. Deswegen eignen sich diese Piezoscanner so gut für die Anwendung in einem Rastertunnelmikroskop. Man kann die Spitze so auf Picometer-Genauigkeit kontrollieren und damit kleinste Rauigkeiten auf der untersuchten Oberfläche sichtbar machen.

Ein Artefakt, das bei der Verwendung von piezoelektrischen Keramiken auftritt, ist der Effekt des **Piezo-Kriechens**. Dieses Phänomen manifestiert sich, wenn eine elektrische Spannung über einen ausgedehnten Zeitraum an das Piezomaterial angelegt wird.^[140] Während der Verschiebung des Messbereichs über größere Distanzen (einige hundert Nanometer bis Mikrometer) in x- und y-Richtung wird folglich eine kontinuierliche Spannung auf die piezoelektrische Keramik ausgeübt. Nach Erreichen der Zielposition kann es aufgrund des Piezo-Kriechens zu unerwünschten, fortgesetzten Positionsveränderungen kommen. Zur Kompensation dieser ungewollten Bewegungen können spezialisierte Algorithmen und Stabilisierungstechniken eingesetzt werden. Allerdings zeigt sich, dass dieser Effekt auch ohne aktive Kompensation nach einer gewissen Wartezeit abklingt.

Für die Durchführung von Rastertunnelmikroskopie ist das Anlegen einer Potentialdifferenz, auch als Bias-Spannung V_B bezeichnet, zwischen der Mikroskopspitze und der zu untersuchenden Probe unerlässlich. Diese Spannung ist entscheidend für das Zustandekommen des Tunnelstroms I_T , der die Basis der Bildgebung und Messung im STM darstellt. Durch Anlegen dieser Bias-Spannung entsteht ein elektrisches Feld zwischen der leitfähigen Spitze und der Probe, was es den Elektronen ermöglicht. Die Größe der angelegten Spannung, die typischerweise im Bereich von Millivolt bis zu wenigen Volt liegt, beeinflusst direkt die Intensität des Tunnelstroms und damit die Auflösung und Qualität der vom Rastertunnelmikroskop erzeugten Bilder.

Es gibt zwei grundsätzliche Messmodi, in denen ein STM betrieben werden kann. Zum einen spricht man vom **Constant Height Mode (CHM)**. In diesem Modus wird die Spitze des STMs in einer festen und gleichbleibenden z-Position über der Probe gehalten, während sie diese abrastert (vgl. Abb. 2.13 a). Es wird der Tunnelstrom zwischen Spitze und Probe in jedem Messpunkt gemessen. Da dieser sehr stark abhängig (exponentiell) vom Abstand zwischen Spitze und Probe ist und dementsprechend sensibel auf Unebenheiten der Probenoberfläche reagiert, wird so die

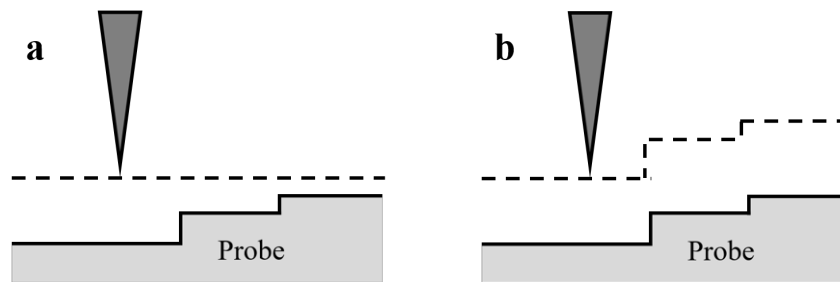


Abbildung 2.13: **a:** Spitzenbewegung im Constant Height Mode: Dabei wird die z-Koordinate der Spitze konstant gehalten und die Oberflächentopographie der Probe ergibt sich aus dem Tunnelstrom. **b:** Spitzenbewegung im Constant Current Mode: Hier wird der Tunnelstrom durch einen Regelkreis konstant gehalten und die z-Koordinate der Spitze gibt die Oberflächentopographie der Probe wieder.

Topographie der Probe abgebildet. Dieser Modus eignet sich gut, um hochauflösende Bilder der Oberflächenstruktur bei niedrigen Temperaturen zu erhalten.^[141] Das Hauptproblem, warum der CHM in der Praxis selten benutzt wird, ist, dass eine unerwünschter Kontakt zwischen Spitze und Probe nicht vermieden werden kann. Scannt man zum Beispiel über eine Stufenkante eines metallischen Substrats, so ändert sich der Tunnelstrom um mehrere Größenordnungen. Bereits zwei Atomschritte entsprechen ungefähr einem typischen Probe-Spitzen-Abstand, sodass es zu einem Kontakt kommen kann. Außerdem setzt dieser Modus voraus, dass die Probe nicht verkippt ist und thermisch im Gleichgewicht ist, denn eine Verkippung weniger Grad führt dazu, dass der Abstand zwischen Probe und Spitze beim Scannen immer größer beziehungsweise kleiner wird. Auch Veränderungen des Probe-Spitzen-Abstands aufgrund thermischen Drifts beim Betrieb können nicht korrigiert werden.

Weitaus vorteilhafter ist der **Constant Current Mode (CCM)**. Hier wird während des Abrastens der Probenoberfläche der z-Abstand zwischen Spitze und Probe kontinuierlich so reguliert, dass sich ein stets konstanter, ortsunabhängiger Tunnelstrom ergibt. In diesem Modus enthält das z-Regelsignal die gesuchte Bildinformation. Zu diesem Zweck detektiert eine Steuerelektronik, der sogenannte **Feedback-Loop**, Abweichungen des Tunnelstroms von einem frei gewählten Sollwert und regelt entsprechend den Spitzen-Probe-Abstand so nach bis der Istwert dem Sollwert entspricht. Auf diese Weise kann vermieden werden, dass es zu einem unerwünschten Kontakt zwischen Spitze und Probe kommt.

Da man mithilfe eines STMs hochauflösende Bilder erzeugen kann bis hin zu sub-atomarer Auflösung, muss die Sauberkeit der Proben gewährleistet sein. So dauert es beispielsweise nur 2 Minuten bis die Oberfläche eines sauberen Substrats, das einem Druck von etwa 10^{-7} mbar ausgesetzt ist, vollständig kontaminiert ist, wenn man von einem „sticking coefficient“ von 0,2 ausgeht. Dagegen dauert es bei einem Druck von 10^{-10} mbar etwa 36 Stunden bei gleichem sticking coefficient.^[142] Das bedeutet, dass der Betrieb in den meisten Fällen im Ultrahochvakuum (UHV), also bei einem Druck von weniger als 10^{-7} mbar, stattfindet, um die Probe möglichst lang von Kontaminationen frei zu halten. Adsorbate könnten die Messungen beeinflussen und zu verzerrten Ergebnissen führen. Die Näherung einer scharfen Spitze mit einer konstanten Zustandsdichte ist auf jeden Fall falsch, wenn sich Moleküle aus der Umgebungsluft mit undefinierten Eigenschaften auf die Spitze setzen. Auf der Probe können sie interessante Strukturen verdecken oder verändern. Ein weiterer Grund für den Betrieb im UHV ist, dass weder die Probe, aber vor allem die Spitze, nicht oxidieren können. Gerade Wolfram-Spitzen neigen zur Oxidation an Luft. Eine Wolframoxidschicht hat natürlich nicht die selben metallischen Eigenschaften wie eine reine Wolfram-Spitze.

Generell ist es wichtig, mechanische Schwingungen bei rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen zu eliminieren. Der Betrieb im UHV verhindert das Auftreten von Luftströmen. Jedoch müssen auch weitere störende Schwingungen, wie Schall oder Gebäudeschwingungen, abgeblockt werden, um eine stabile Messumgebung zu gewährleisten. Man montiert ein STM auf schwingungsfreien Plattformen oder Tischen, die von beispielsweise von Gebäudeschwingungen entkoppelt sind. Zusätzlich ist das Mikroskop in der Regel noch separat von der UHV-Kammer entkoppelt zum Beispiel durch eine Federaufhängung.

Eine gute Spitze ist Voraussetzung für eine erfolgreiche Messung. Sie besteht meistens aus Platin-Iridium oder Wolfram. Es gibt verschiedene Ansätze zur Herstellung von STM-Spitzen, wobei eine der meist verbreitetsten die elektrochemische Ätzung ist. Dabei wird ein Metalldraht, üblicherweise Wolfram, in eine Elektrolytlösung getaucht und übernimmt die Funktion Elektrode. Durch das Anlegen einer Spannung wird Material von der Spitze abgetragen, sodass das Ende die Form eines spitzen Kegels erreicht.^[143] Diese Methode fordert eine sorgfältige Kontrolle über den Ätzprozess, um die gewünschte Spitzengeometrie zu erreichen. So lassen sich Spitzen mit einem Apexradius von bis zu 10 nm erzeugen.

2.3 Überblick über den Stand der Forschung zu Graphene Nanoribbons

Graphen ist eine Kohlenstoffstruktur, die aus einer zweidimensionalen Anordnung von Kohlenstoffatomen besteht. Jedes Kohlenstoffatom in Graphen ist mit drei weiteren Atomen in einem Winkel von 120° verbunden. Diese einzigartige Anordnung erinnert an die Sechsecke einer Bienenwabe und erfordert, dass in jeder Wabe zwei Doppelbindungen, also sp^2 hybridisierte Kohlenstoffatome, vorhanden sind (vgl. Abb. 2.14 a). Diese besondere Struktur verleiht Graphen seine bemerkenswerten Eigenschaften und macht es zu einem außergewöhnlichen Material in der Materialwissenschaft und Nanotechnologie. Besonders im Bereich der elektronischen Anwendungen hat Graphen großes Interesse, aufgrund der hohen Mobilität der Ladungsträger, geweckt.^[144] Zudem ist es einfach in der Herstellung, skalierbar und weist selbst bei Raumtemperatur ballistischen Transport von Elektronen auf.^[145] Allerdings verfügt Graphen nicht über eine Bandlücke, sodass für den Einsatz in der Halbleiterelektronik geeignet ist. Beispielsweise ist für die Herstellung von Transistoren ist eine Bandlücke Voraussetzung.

In den letzten Jahren hat sich die Synthese von **Graphene Nanoribbons (GNRs)**, also Streifen aus Graphen mit einer Breite von nur wenigen Nanometern, zu einem schnell wachsenden Forschungsbereich entwickelt.^[21, 146, 147] Zahlreiche Studien liefern überzeugende Belege dafür, dass GNRs ein breites Spektrum an unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften aufweisen können, die stark von der Breite und der Kantenstruktur des Nanobandes abhängen.^[148] Im Gegensatz zu Graphen, einem Halbmetall ohne elektronische Bandlücke, das allgemein nicht für strukturelle und eigenschaftsspezifische Designanpassungen geeignet ist, lassen sich die Eigenschaften von GNRs besonders gut kontrollieren. Wichtige Parameter, die entscheidend für die physikalischen Eigenschaften der GNRs sind, umfassen die Breite des GNRs, ihre Kantenstruktur,^[149, 150] die Kantenchemie, also die Kanten-Dotierung,^[151] und die Bildung von Verbindungen.^[152–154] Dieser Aspekt stellt einen signifikanten Vorteil gegenüber traditionellen Halbleitern wie Silizium dar, welche eine inhärente, unveränderliche Bandlücke aufweisen. GNRs finden Anwendung in verschiedenen Bereichen wie beispielsweise in der Spintronik,^[5, 155–158] Nanoelektronik^[9–12] oder Sensortechnologie.^[159–163] In diesem Kapitel wird ein genauerer Blick auf den grundlegenden Auf-

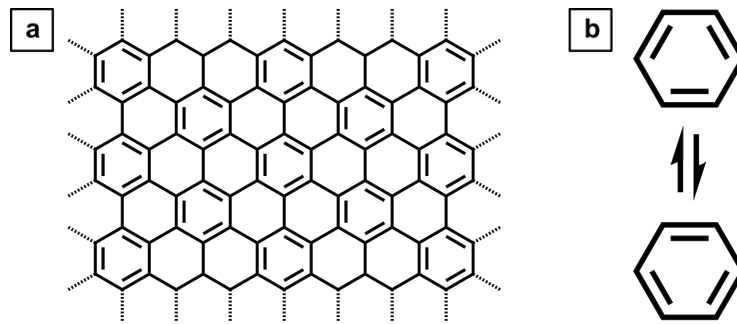


Abbildung 2.14: **a:** Graphen, 2D-Struktur mit sp^2 hybridisierten C-Atomen. **b:** zwei Möglichkeiten Doppelbindungen in einem aromatischen Ring anzuordnen führen zu einer Superposition der beiden Zustände.

bau von GNRs, die Möglichkeiten der Synthese und welche Methoden es gibt sie auf Oberflächen zu abzulegen, geworfen.

2.3.1 Elektronische Struktur von GNRs

Die elektrischen und thermischen Eigenschaften von Graphen werden wesentlich durch das **delokalisierte π -Elektronensystem** bestimmt. Betrachtet man einen aromatischen Ring, also ein Sechseck aus Kohlenstoffatomen mit 3 Doppelbindungen, so stellt man fest, dass es zwei Möglichkeiten gibt diese Doppelbindungen anzuordnen (vgl. Abb. 2.14 b). Das bedeutet, dass bei Graphen diese sog. π -Elektronen nicht zwischen 2 Kohlenstoffatomen lokalisiert sind, sondern sich über die gesamte Graphen-Struktur erstrecken können. Dieses Verhalten erinnert stark an metallische delokalisierte Elektronen in Metallen, weshalb die elektrische und thermische Leitfähigkeit vergleichbar sind.

Beim **Tight-Binding**-Ansatz nähert man sich dem Problem, die elektronische Wellenfunktion im gesamten Raum zu suchen, indem man die optimale Darstellung in einer Basis von vorbestimmten Orbitalen sucht, die an atomaren Orten lokalisiert sind. Für Graphen vereinfacht sich die Tight-Binding Darstellung, da alle Kohlenstoffatome elektronisch gleichwertig sind. In erster Näherung kann daher die Wechselwirkung zwischen den Kohlenstoffatomen auf die unmittelbaren Nachbarn beschränkt werden. Legt man das Hauptaugenmerk auf die delokalisierten π -Elektronen und stellt jedes Kohlenstoffatom durch ein $2p_z$ -Orbital dar, so lässt sich eine Form für den Hamilton-Operator finden:^[164]

$$\hat{H} = -t \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_i + \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j \quad (2.24)$$

Die Summe erstreckt sich über Paare nächster Nachbarn, wobei \hat{c}_i^\dagger und \hat{c}_j den Elektronen erzeugenden bzw. vernichtenden Operatoren an der Stelle i und j entsprechen.

Der Tight-Binding-Ansatz erfordert das Lösen einer des verallgemeinerten Eigenwertproblems

$$H\bar{v} = \epsilon S\bar{v} \quad S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle \quad (2.25)$$

mit den Eigenwerten ϵ_α und den zugehörigen Eigenvektoren $\psi_\alpha(\vec{r}) = \sum_j v_{\alpha j} \phi_j(\vec{r})$. Da der Überlapp von S_{ij} und dem $2p_z$ Orbital vernachlässigbar klein ist,^[165] kann er weggelassen werden. Durch Anwendung der Hückel-Näherung erhält man für ein hexagonales 2D-Gitter von Graphen die

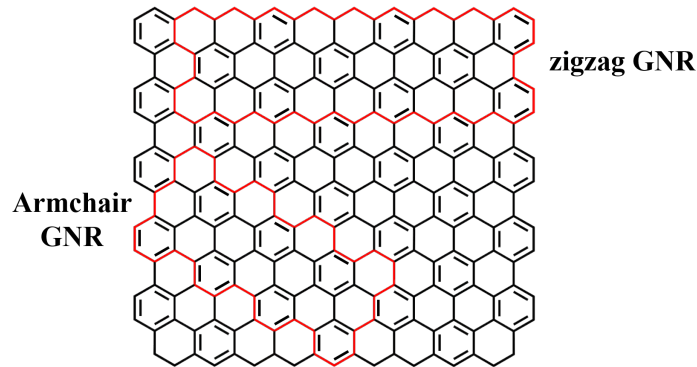


Abbildung 2.15: 2-dimensionales Graphen, aus dem man entweder ein zigzag (oben) oder ein Armchair GNR (unten) herauschneiden kann.

Dispersionsrelation:

$$E(\vec{k}) = \pm t \sqrt{3 + 2 \cos(\sqrt{3}k_x) + 4 \cos(\sqrt{3}k_x/2) \cos(3k_y/2)} \quad (2.26)$$

Es gibt zwei grundsätzliche Möglichkeiten aus 2-dimensionalen Graphen GNRs zu formen, die in Abb. 2.15 zu sehen sind. Das sog. **Armchair** GNR (AGNR) unterscheidet sich vom sog. **zigzag** GNR in der Anordnung der „Waben“ an der Kante. Diese sind um 30° verkippt im Vergleich zum Armchair Ribbon und bilden deshalb eine zigzag-Form, während die Kante des Armchair GNRs an einen Sessel erinnern soll.

In Abb. 2.16 ist ein exemplarisches AGNR bei **a** und ein zigzag GNR bei **b** abgebildet. Die theoretischen Modellierungen der Bandstrukturen, die sich aus 2.26 ergeben, sind auf der rechten Seite der Abb. 2.16 bei **c** und **d** dargestellt.^[149, 150] Die Modellierungen wurden jeweils für Ribbons der Breite $N = 4, 5$ und 6 durchgeführt, wobei N der Anzahl an Kohlenstoffatomen entspricht. Man erkennt, dass bei **c**, also für das Armchair GNR, bei $N = 4$ der höchste Punkt der Valenzbandkante und der niedrigste Punkt des Leitungsbands jeweils bei $k = 0$ liegen. Das bedeutet, dass das AGNR für $N = 4$ über eine Bandlücke verfügt. Im Gegensatz dazu berühren sich für $N = 5$ Valenz- und Leitungsbandkante. Die Breite der Armchair GNRs (AGNR) entscheidet also über den elektronischen Charakter. Es gilt, dass ein AGNR dann metallisch ist, wenn $N = 3M - 1$ gilt, wobei M eine ganze Zahl ist.^[149] Ansonsten verfügt das System über eine Bandlücke, die mit zunehmender Breite des Ribbons kleiner wird, sodass sie im Grenzfall bei einem Graphengitter wiederum 0 wird.

Anders verhält es sich bei der Bandstruktur des zigzag GNRs (Abb. 2.16 **d**). Der höchste Valenzbandzustand und der niedrigste Leitungsbandzustand berühren sich immer bei $k = \pi$, was in der Abbildung mit einem roten Kreis hervorgehoben wird. Somit ist jedes zigzag GNR unabhängig von der Breite metallisch leitend. Das macht sie nicht nutzbar für elektronische Anwendungen, jedoch verfügen sie über lokalisierte **edge states**^[149, 166] und **spin polarized states**,^[167, 168] was sie zu einem interessanten Forschungsgegenstand in der Spintronik macht.

Diese Gegenüberstellung verdeutlicht die entscheidende Rolle der Breite und Anordnung der Kohlenstoffatome in Graphene Nanoribbons für ihre elektronischen Eigenschaften. Daher ist es von entscheidender Bedeutung, sie mit atomarer Präzision herzustellen, um die gewünschten Eigenschaften gezielt zu kontrollieren.

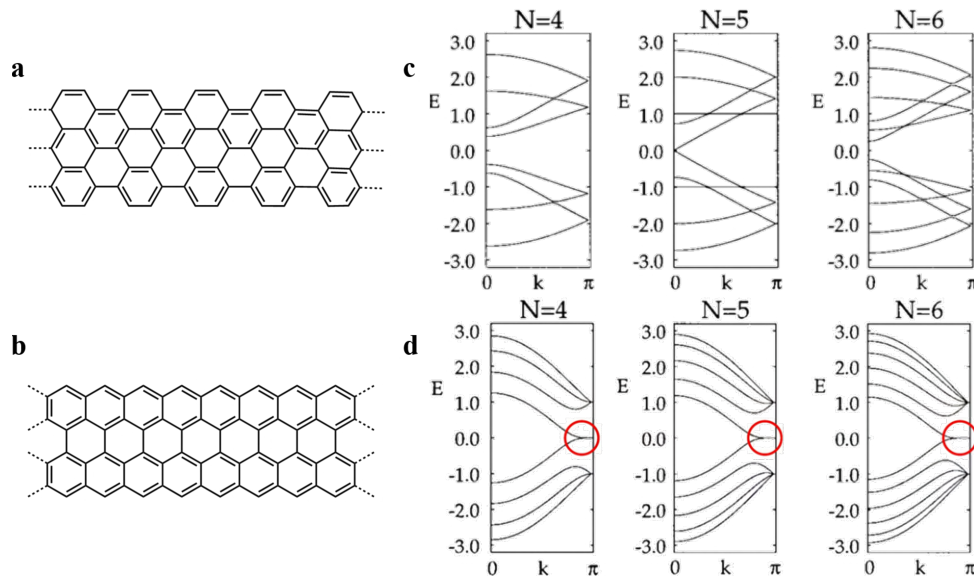


Abbildung 2.16: **a:** Armchair GNR. **b:** zigzag GNR. **c:** Berechnete Bandstruktur $E(k)$ des Armchair GNRs aus [149]. **d:** Berechnete Bandstruktur $E(k)$ des zigzag GNRs aus [149].

2.3.2 Herstellungsmethoden für GNRs

Von den verschiedenen Methoden zur Herstellung von GNRs werden einige der verbreitetsten Techniken im Folgenden vorgestellt und ihre Vor- bzw. Nachteile diskutiert. Man kann die verschiedenen Herstellungsprozesse in zwei Kategorien einteilen. Zum einen kann man aus größeren Strukturen GNRs ausschneiden, was dann als **top-down** bezeichnet wird. Zum anderen werden GNRs auch aus kleineren Precursoren zusammengesetzt. Diesen Ansatz nennt man **bottom-up**.

Beim top-down-Verfahren werden in der Regel Graphen Blätter oder Carbon-Nanoröhren (CNT) so geschnitten, dass als Ergebnis ein GNR übrig bleibt.^[14] Wie aus dem vorherigen Abschnitt hervorgeht, ist die Bandlücke der GNRs invers proportional mit ihrer Breite. Somit sollten die Ribbons eine maximale Breite von 5 nm haben. Eine Methode besteht darin, Graphitflocken in Säure zu legen und sie dann zusammen mit Polymeren in 1,2-Dichlorethan (DCE) unter Verwendung von Ultraschallwellen zu behandeln, um die Graphenblätter zu zerbrechen. Auf diese Weise können GNRs mit einer Breite von weniger als 10 nm hergestellt werden.^[7] Obwohl dies in den frühen Tagen der GNR-Forschung ein Erfolg war, ist es keine Methode, die zu gezielten und reproduzierbaren Ergebnissen führt.

Einen etwas anderen Ansatz stellt die Elektronen- beziehungsweise Ionenstrahlolithografie dar. Dabei wird aus einer Graphenschicht mithilfe eines Elektronen- oder Ionenstrahls ein GNR herausgeschnitten. Das Verfahren ist sehr aufwändig und die Ribbons können, auch wenn die der Strahl gut kontrolliert werden kann, Defekte aufweisen. Die untere Grenze für GNRs, die so hergestellt werden liegt bei etwas 10 nm .^[169]

Ein anderes top-down-Verfahren besteht darin, CNTs aufzuschneiden und daraus GNRs herzustellen. Dazu werden Carbonröhren in Säure gegeben und oxidativ behandelt.^[170] Dadurch werden die CNTs longitudinal aufgeschnitten und anschließend weiter geteilt, um etwa 100 nm breite Ribbons zu erhalten. Diese Methode ist zwar skalierbar und hat eine Ausbeute von annähernd 100% , aber auch hier bleiben die Probleme der Reproduzierbarkeit und unzureichenden Präzision

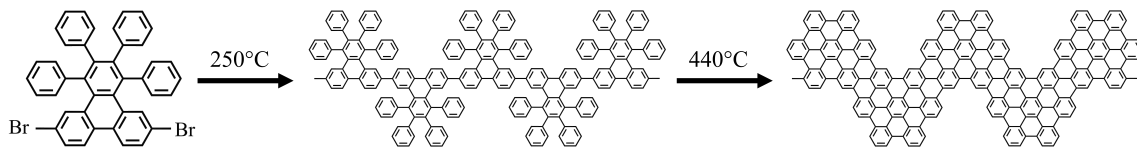


Abbildung 2.17: Synthese eines cGNRs auf Au(111) nach [15]. Die Precursor verbinden sich durch Ullmann-Kopplung zu einem Polymer. Nach Zyklodehydrierung entsteht ein GNR.

bestehen. Darüber hinaus ist bei GNRs mit einer Breite von 100 nm die Bandlücke praktisch nicht vorhanden.

Weitaus mehr Kontrolle über die exakte Struktur der GNRs, wenn man sie chemisch aus einzelnen Bauteilen zusammensetzt. Diese Methode der Synthese wird unter dem Begriff bottom-up zusammengefasst. Die Untersuchung von GNRs geschieht meist unter einem STM oder AFM, sodass es sinnvoll ist sie direkt auf einer Oberfläche herzustellen. Diese spezielle Herstellungsmethode des bottom-up-Ansatzes wird **On-Surface-Synthese** genannt. Diese wurde das erste Mal erfolgreich von Cai et al. 2010 durchgeführt.^[15] Der Prozess geschieht vollständig in-situ. Die Precursor (6,11-Dibromo-1,2,3,4-tetraphenyltriphenylene) werden auf einen Goldkristall aufgedampft. In Abb. 2.17 ist der Syntheseweg dargestellt. Durch Aufheizen der Probe findet eine Dehalogenierung statt, sodass sich die Monomere zu einem Polymer zusammenschließen. Der Prozess, wenn sich zwei Halogenaromaten miteinander verbinden, wird **Ullmann-Reaktion** oder **Ullmann-Kopplung** genannt.^[171] Durch einen weiteren Heizschritt wird ein sog. Zyklodehydrierung eingeleitet, was bedeutet, dass die Verbindungen zu den Wasserstoffatomen an den Ecken getrennt werden, sodass die benachbarte Kohlenstoffatome sich verbinden. Man erkennt, dass nun das delokalisierte π -Elektronensystem sich über das gesamte Molekül erstreckt, was es zu einem Graphene Nanoribbon macht. In dem hier vorliegenden Beispiel spricht man von einem sogenannten **Chevron GNR** (cGNR), das sich durch eine Periodizität von $1,7\text{ nm}$ ^[15] auszeichnet. Es ist ungefähr 2 nm breit und besitzt die Kantenstruktur eines Armchair GNRs, sodass es über eine Bandlücke von $2,45\text{ eV}$ ^[172] verfügt.

On-Surface-Synthese ermöglicht es mithilfe geeigneter Precursor Ribbons mit gewünschter Breite, Dotierung und Kantenstrukturen akkurat mit atomarer Präzision zu synthetisieren. Da die Form der GNRs einen entscheidenden Einfluss auf ihre elektronischen Eigenschaften hat, eröffnet dieser Syntheseweg verschiedene Anwendungsmöglichkeiten.

Beispielsweise kann durch die Kombination von zwei unterschiedlichen Precursoren sogar Heteroverbindungen erzeugt werden, bei denen zwei unterschiedliche GNRs miteinander verbunden sind. Durch die Verbindung zweier halbleitender Materialien mit unterschiedlichen Bandlücken entsteht somit ein p-n-Übergang auf der Oberfläche.

Ein Nachteil dieser Technik ist der Aufwand, der für die Synthese betrieben werden muss. Der Prozess findet im Ultrahochvakuum statt und liefert maximal eine Monolage an GNRs. Dadurch ist die Methode nicht skalierbar und eher von akademischem Interesse. Zudem ist die Vielfalt in Bezug auf Größen und Formen begrenzt. Die Ullmann-Kopplung, die in Abb. 2.17 im ersten Reaktionsschritt stattfindet, ist der vorherrschende Reaktionsmechanismus, der für die GNR-Synthese auf Oberflächen verwendet wird, und sie begrenzt die Bandbreite der möglichen Ribbons. Die Länge der GNRs ist durch die Diffusionslängen der Monomere begrenzt.

Wenn GNRs für elektronische Bauteile verwendet werden sollen, liefert die Synthese auf einer Au(111)-Oberfläche eine zu geringe Ausbeute. Außerdem stellt das Ablösen der GNRs von der Oberfläche einen weiteren aufwändigen Arbeitsschritt dar. Es hat daher deutliche Vorteile die GNRs

in Lösung herzustellen. Die Produktion großer Mengen in Lösung ist ebenfalls leicht realisierbar. Bei der atomar präzisen Synthese von GNRs in Lösung gibt es im Allgemeinen zwei Schritte, ähnlich wie bei der On-Surface-Synthese: die Polymerisation der Monomere und die anschließende Planarisierung. Jedoch sind bei der Synthese in Lösung verschiedene Kopplungsmechanismen möglich.

Eine der möglichen Synthesewege bedient sich der sog. **Suzuki-Kopplung**. Abb. 2.18 **a** zeigt die Herstellung eines „geknickten“ GNRs. Die Suzuki-Reaktion erzeugt aus den beiden Precursoren ein Polymer. Allgemein beschreibt die Suzuki-Kopplung eine Palladium-katalysierte Synthese von Biphenylen durch die Verbindung zweier Kohlenstoffatome^[173]. Das resultierende Polymer nutzt FeCl_3 als Oxidationsmittel zur Zyklodehydrierung. Der exakten Reaktionsbedingungen können [174] entnommen werden. Diese „geknickten“ GNRs werden in Dünnschicht-Feldeffekttransistoren verwendet.^[175] Der Suzuki-Mechanismus wird neben der Synthese für „geknickte“ GNRs auch für die von „Halsketten-artigen“ Ribbons verwendet.^[176]

Ein Mechanismus für die GNR-Synthese in Lösung, der keine unterschiedlichen Monomere erfordert, ist die **Yamamoto-Kopplung**. Durch die Abspaltung je eines Halogens werden identische Monomere verbunden, die sich so zu einem Polymer zusammenschließen (Abb. 2.18 **b**). [176] zeigt so die Herstellung eines chiralen GNRs. Mit dieser Methode ist es ebenso möglich, die bereits vorgestellten Chevron GNRs aus Abb. 2.17 zu synthetisieren, wobei die Yamamoto-Reaktion die Synthese von mehreren Gramm mit hoher struktureller Qualität ermöglicht.^[177]

Die **Diels-Alder-Reaktion** zeichnet sich vor allem durch eine sehr effiziente Polymerisation aus.^[179] In Abb. 2.18 bei **c** ist die Herstellung eines GNRs mit „cove-type“ Kanten dargestellt. Diese Ribbons können mit diesem Syntheseweg bis zu 600nm lang werden und besitzen eine Bandlücke von etwa $1,9\text{eV}$.^[149] Die strukturelle Qualität, die Größe der Ribbons, die Skalierbarkeit der Produktion und die atomare Präzision sind Gründe dafür, dass bei der Herstellung von GNRs ein Trend weg von der On-Surface-Synthese hin zur Synthese in Lösung zu beobachten ist. Es gibt neben der Zyklodehydrierung mit FeCl_3 auch weitere Möglichkeiten der Polymerisation und auch der Planarisierung, die in [21] nachgelesen werden können.

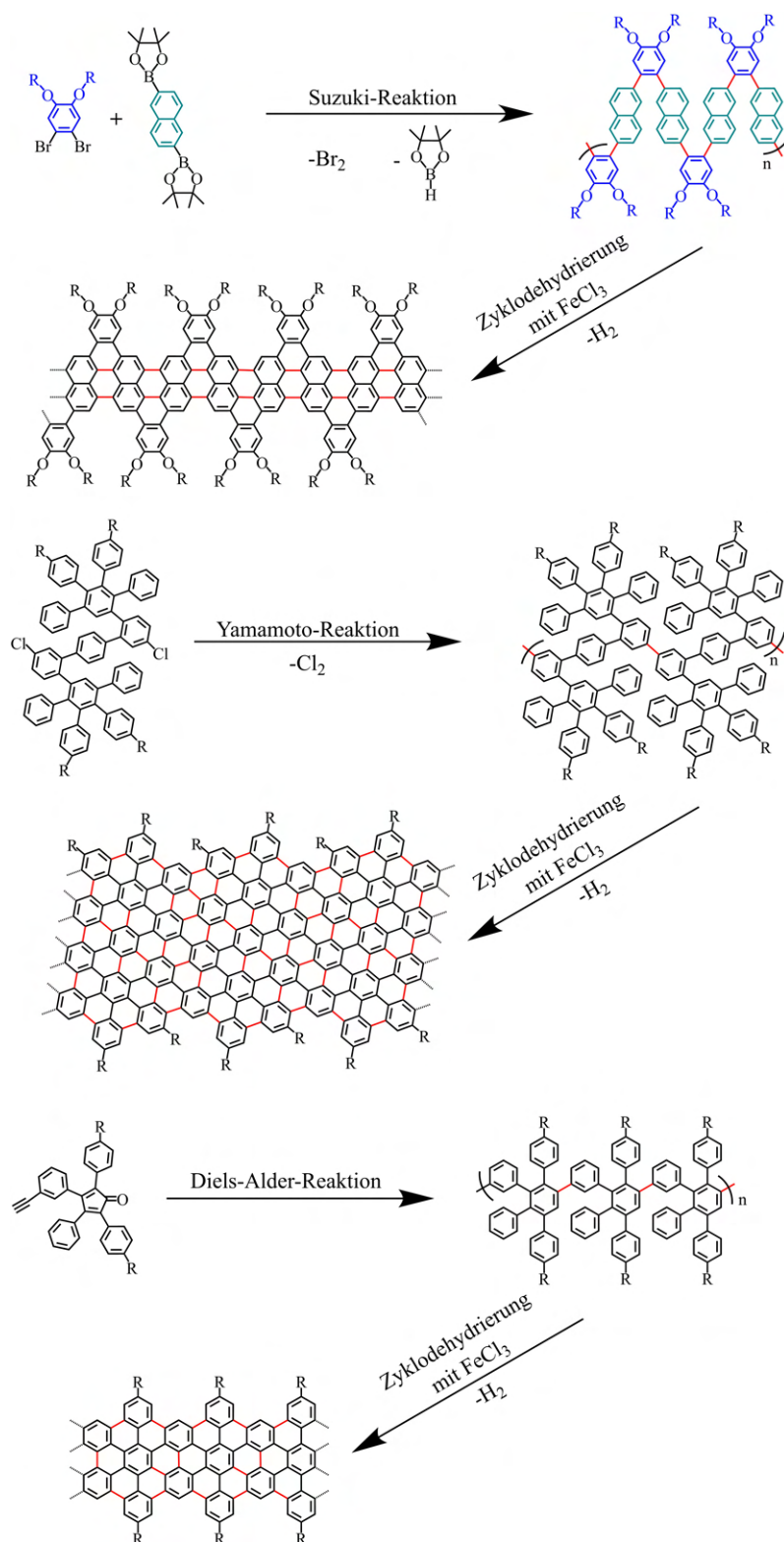


Abbildung 2.18: Reaktionsschemata für GNR-Synthese, wobei neu geformte kovalente Bindungen zur Veranschaulichung rot dargestellt sind. **a:** aus [174] mit Suzuki-Kopplung. **b:** aus [178] mit Yamamoto-Kopplung **c:** aus [179] mit Diels-Alder-Reaktion.

2.4 Methoden der Deposition von GNRs auf Oberflächen

Die vorliegende Arbeit widmet sich insbesondere der Deposition von Makromolekülen auf Oberflächen mittels Elektrospray. Im folgenden Abschnitt werden einige etablierte Alternativen zur Deposition von GNRs vorgestellt und deren Stärken und Schwächen herausgearbeitet.

a) In Kapitel 2.3.2 wurden mögliche Synthesewege von GNRs vorgestellt. In diesem Zusammenhang wurde die On-Surface-Synthese besprochen, mit der insbesondere Cai et al.^[15] die Produktion von atomar präzisen GNRs etablierte. Um die Precursor, die anschließend die Ribbons formen, auf die Oberfläche zu bringen, werden diese in den meisten Fällen thermisch **aufgedampft**. Üblicherweise dient Au(111) als Substrat für die On-Surface-Synthese,^[15, 18–20, 180, 181] allerdings ist es auch möglich mit dieser Technik GNRs auf beispielsweise Cu(111) herzustellen.^[182–184] Zudem kann durch gleichzeitiges Verdampfen von zwei verschiedenen Precursoren die Bildung von Heterostrukturen auf der Oberfläche realisiert werden.^[185–187] Für dieses Verfahren werden typischerweise zwei Knudsenzellen-Verdampfer verwendet, die jeweils mit einer Sorte Precursor befüllt sind. Die beiden Verdampfer beschichten dann das Substrat mit gleicher Aufdampftrate.

Eine Knudsenzelle bezeichnet einen Verdampfer, bei dem das Molekülgas durch eine kleine Öffnung in die Kammer gelangt, die deutlich kleiner ist als die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen. Dadurch entsteht ein effusiver Molekülstrahl mit einer schmalen Geschwindigkeitsverteilung, die der Maxwell-Boltzmann-Verteilung entspricht.^[188]

Die Proben, die durch thermisches Verdampfen hergestellt werden, weisen eine außerordentliche Reinheit auf. Außerdem führt die On-Surface-Synthese zu langen GNRs (bis zu 100 nm) und ermöglicht die Herstellung von dotierten GNRs oder Heterostrukturen. Trotzdem ist die Anzahl an möglichen GNR-Architekturen begrenzt, da, wie in Kapitel 2.3.2 bereits erwähnt, die Ullmann-Kopplung der einzig mögliche Polymerisationsmechanismus auf der Oberfläche ist. Außerdem ist man bei der Wahl des Substrats eingeschränkt, da man für die Synthese den katalytischen Effekt eines Substrats von beispielsweise Gold oder Kupfer benötigt.^[14]

Obwohl sich die Sublimation von Precursoren als eine etablierte Methode in der Synthese von GNRs herausgestellt hat, erfordert der Prozess in der praktischen Anwendung eine sorgfältige Steuerung verschiedener Parameter. Unzureichend optimierte Bedingungen können sich nachteilig auf die Qualität und die Eigenschaften der resultierenden GNRs auswirken. Dazu gehört die präzise Bestimmung der Verdampfungstemperatur, eine konstante Aufdampftrate, die richtige Temperatur des Substrats, um vorzeitige Reaktionen zu vermeiden, und die vollständige Haftung der Precursormoleküle am Substrat, was nicht immer gewährleistet ist.

b) Ein vereinfachter Ansatz für die Deposition von GNR Precursoren, der eine Alternative zum Aufdampfen darstellt, ist der sogenannte **Direct Contact Transfer (DCT)**. Abb. 2.19 aus [189] zeigt schematisch die Methode. Auf einen Stempel, beispielsweise aus einem *KIMTECH* Präzisionsstich gefertigt, wird mit Precursor-Pulver aufgebracht und ins UHV eingeschleust. Dort wird der Stempel mithilfe eines linearen Transferstabs mit kontrollierter Kraft gegen die Substratoberfläche gedrückt, wodurch etwas Molekülpulver auf der Oberfläche zurückbleibt. Anschließendes Erwärmen der Probe leitet die GNR-Synthese ein.^[189]

Allerdings kann die deponierte Menge an Pulver nicht gesteuert werden, und somit hat man keine direkte Kontrolle über die Bedeckung. Jedoch ist die Diffusionslänge der Moleküle auf der Substrat begrenzt, sodass man eine abnehmende Bedeckung beobachtet, je weiter man sich von der „Stempelstelle“ entfernt. Diesen Effekt kann man ausnutzen, indem man beispielsweise zwei verschiedene Precursorarten deponiert, die über unterschiedliche Diffusionslängen verfügen. Nach dem Aufheizen erhält man eine Probe mit Heterostrukturen, deren Verhältnis der beiden

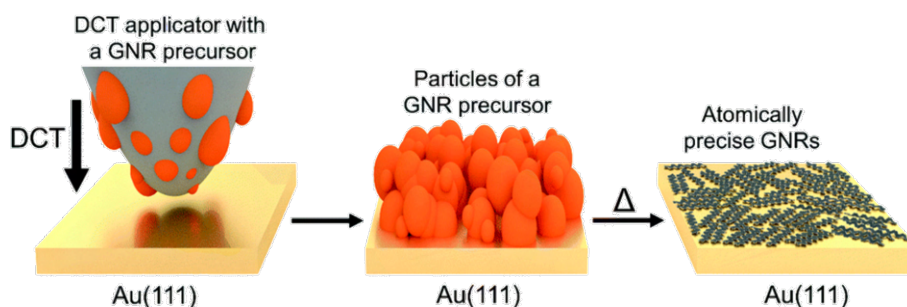


Abbildung 2.19: schematische Darstellung des Direct Contact Transfers (DCT) aus [189]

zugrundeliegenden Precursoren sich kontinuierlich entlang des Substrats ändert.^[190]

Ein Vorteil dieser Methode liegt in der Vereinfachung des Prozesses, da man im Vergleich zum Aufdampfen deutlich weniger Parameter wie Aufdampfrate, Aufdampfzeit oder Verdampfertemperatur hat, die für eine erfolgreiche Deposition richtig eingestellt sein müssen. Zudem müssen die Moleküle für den DCT nicht verdampfbar sein. Ein weiterer Vorteil beim DCT gegenüber dem Verdampfen ist die Möglichkeit, die unterschiedlichen Diffusionslängen der Precursormoleküle auszunutzen. Allerdings findet auch bei dieser Methode die Synthese auf der Oberfläche statt, wodurch die erwähnten Limitierungen weiterhin bestehen.

Um die Vorteile der in Lösung synthetisierten GNRs, die in Kapitel 2.3.2 diskutiert wurden, nutzen zu können, bedarf es einer Depositionsmethode, die die Ablagerung großer organischer Moleküle ermöglicht. Da ganze GNRs weder verdampfbar noch für den DCT geeignet sind - aufgrund starker intermolekularer Wechselwirkungen infolge der π - π -Bindungen - bleiben sie als Kristall an der „Stempelstelle“ liegen und können nicht über die Oberfläche diffundieren.

c) Eine Technik die sich dieses Problems annimmt, ist der sogenannte **Matrix-Assisted Direct Transfer (MAD-Transfer)** von McCurdy et al.,^[191] der in Abb. 2.20 bei A-C dargestellt ist. Es werden Polymere, das heißt unzyklisierte Ketten an Precursor Molekülen, in Lösung hergestellt. Diese werden in eine Matrix von kleineren, organischen, inerten Molekülen eingebettet, indem das Polymer-Pulver mit Matrix-Molekülen vermengt wird. Beispielsweise eignet sich Pyren für diese Anwendung. Die Polymere haben eine schwächere intermolekulare Wechselwirkung im Vergleich zu den GNRs, die aber immer noch zu stark ist, um sie mittels DCT auf der Oberfläche abzulegen. Die Matrixmoleküle umgeben die Polymere und isolieren diese voneinander.

Im zweiten Schritt (Abb. 2.20 B) wird das Pulver mit einem Stempel auf das Substrat gebracht. Da die Polymere durch die umgebende Matrix nicht ineinander verschlungen sind, liegen diese einzeln nur von den Matrixmolekülen umgeben auf der Oberfläche. Durch Aufheizen der Probe sublimieren zum einen die nun überflüssigen Matrixmoleküle und zum anderen entstehen aus den Polymeren per Zyklodehydrierung GNRs. Diese GNRs liegen einzeln auf der Oberfläche vor, wodurch sie sich ideal für die Untersuchung z.B. mittels eines STM eignen. Bild D in Abb. 2.20 zeigt zwei kurze Chevron GNRs, die bereits zyklodehydriert sind, jedoch noch umgeben mit Pyren-Molekülen als umgebende Matrix. Man erkennt, dass der Versuch, die Polymere voneinander zu isolieren und so für die Untersuchung nutzbar zu machen, gelingt.

Ein Nachteil dieser Methode ist, dass man die Bedeckung, wie schon bei DCT, nicht kontrollieren kann. Im Gegensatz zu den kleineren Precursor-Molekülen weisen die Polymere aufgrund ihrer Größe eine deutlich reduzierte oder nahezu nicht vorhandene Diffusionsfähigkeit über die Kristalloberfläche auf. Dadurch ist der Bereich mit optimaler Bedeckung (0,3-1 Monolagen) begrenzt,

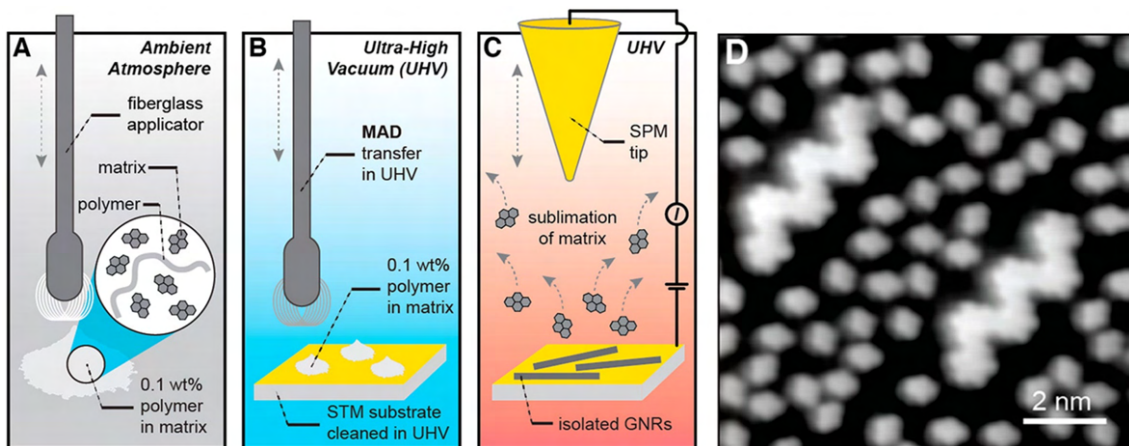


Abbildung 2.20: schematische Darstellung des Matrix-Assisted Transfers (MAD-Transfer) aus [191]. **A:** Bestäuben eines Fieberglasstempels mit Polymeren umgeben von Matrixmolekülen. **B:** Deposition der Moleküle auf Au(111) im UHV durch DCP. **C:** anschließendes Heizen führt zu Sublimieren der Matrixmoleküle und Zyklodehydrierung der Polymere, sodass isolierte GNRs als Resultat übrig bleiben. **D:** STM-Aufnahme eines Chevron GNRs mit Matrixmolekülen (Pyren) in unmittelbarer Umgebung.

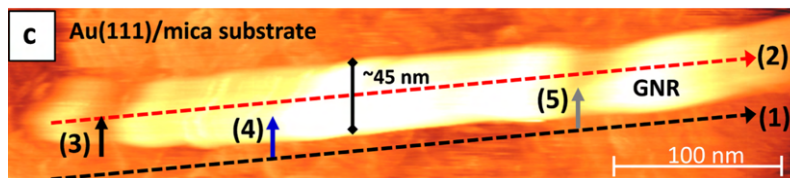


Abbildung 2.21: STM Messung eines „single layer GNR“ aus [193]

und es ist nicht möglich, eine Probe mit einer homogenen Bedeckung herzustellen. Das bedeutet, dass der MAD-Transfer für die Produktion von Proben zu akademischen Zwecken geeignet ist, jedoch keine Option für die GNR-Deposition im industriellen Maßstab bietet. Auch ist der Prozess des Stempelns nicht skalierbar und damit nur für die Erforschung von neu-synthetisierten GNRs relevant.

d) Dabei wird eine Lösung oder Suspension eines Materials in Form von Tropfen auf die Oberfläche aufgebracht. Nach dem Verdunsten der Flüssigkeit verbleibt das Material als dünne Schicht. Diese Methode zeigt im Bereich der GNRs vielversprechende Ansätze, wie durch Beispiele belegt wird, in denen GNRs auf diese Weise erfolgreich auf Oberflächen abgeschieden wurden.^[177, 179, 192, 193] Allerdings offenbaren die STM-Aufnahmen aus den zitierten Arbeiten teilweise Defizite in der Bildqualität. Häufig werden helle Streifen in den Aufnahmen als GNRs interpretiert, wie in Abb. 2.21 illustriert, ohne dass eine deutliche Übereinstimmung mit dem theoretischen Modell erkennbar ist. Zudem weisen diese Proben meist eine unkontrollierte, meist sehr hohe Bedeckung auf, verfügen über keine Ordnung der abgelegten Moleküle und Lösemittelreste sorgen für ein signifikantes Maß an Verunreinigung.

Ein Problem, das mit dieser Methode einhergeht, ist der sogenannte **Kaffeering-Effekt** oder **Kaffeefleck-Effekt**. Dieses Phänomen beschreibt die ungleichmäßige Verteilung von Ablagerungen, die entstehen, wenn Tropfen einer Lösung oder Suspension auf einer festen Oberfläche verdunsten. Dabei konzentrieren sich die gelösten oder suspendierten Materialien typischerweise am Rand des verdunsteten Tropfens und bilden dort eine höhere Dichte an Ablagerungen, während

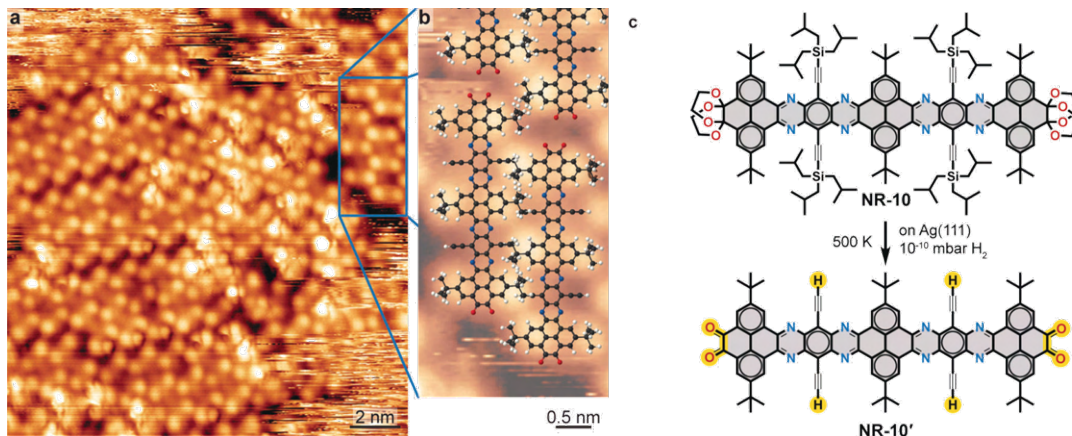


Abbildung 2.22: Aus [125]. **a:** STM-Aufnahme der in Lösung synthetisierten GNRs, die mit Elektrospray deponiert wurden, auf Ag(111). **b:** Ausschnitt aus STM-Bild mit darübergelegtem Molekülmodell. **c:** Strukturformel des GNRs mit Seitenketten, die der Löslichkeit wegen hinzugefügt wurden, und ohne Seitenketten nach Aufheizen der Probe.

das Zentrum des Tropfens vergleichsweise weniger Material aufweist. Diese ungleichmäßige Verteilung resultiert in Mustern, die den charakteristischen Flecken von getrocknetem Kaffee ähneln, was zur Namensgebung dieses Effekts geführt hat. Dieses Verhalten kann die Homogenität und Qualität der resultierenden dünnen Schichten beeinträchtigen und stellt daher eine signifikante Limitation der Methode dar.

e) Eine alternative Methode zur Deposition von in Lösung synthetisierten GNRs, die nicht den Nachteilen der zuvor diskutierten Techniken unterliegt, ist die Deposition mittels Elektrospray. Die Technik wurde bereits weitläufig in Kapitel 2.1 erläutert. Ein Aufbau, der zur Deposition von in Lösung synthetisierten GNRs, genutzt wird ist in Abb. 2.9 aus Kapitel 2.1.2 dargestellt. Von Walz et al. [125] nutzt die Elektrospray-Quelle zur Erzeugung von feinen Tröpfchen, die auf ihrem Weg ins UHV noch Lösemittelmoleküle verlieren und durch Coulombexplosionen ihre Größe deutlich reduzieren. Eine Massenselektion lässt nur die gewünschten Molekülgrößen durch, sodass man als Ergebnis eine saubere Probe mit GNRs auf einem Ag(111)-Kristall erhält. Über die Aufsprühzeit lässt sich die Bedeckung sehr exakt kontrollieren. Da die Moleküle gleichmäßig auf der Oberfläche aufschlagen ist die Bedeckung auch über das gesamte Substrat konstant.

Abb. 2.22 zeigt bei **a** eine STM-Aufnahme der so hergestellten Probe mit darüber gelegten Molekülmodell in **b**. Man erkennt, dass obwohl ein immenser Aufwand betrieben wird jegliche Art der Verunreinigung auf dem Weg zur Probe loszuwerden, die Bildqualität dennoch von mobilen Teilchen auf der Oberfläche beeinträchtigt wird. Aufgrund der ausgeprägten π - π -Wechselwirkungen ist die Löslichkeit der GNRs in nahezu jedem Lösungsmittel begrenzt. Um dieses Problem zu überwinden, wurde ein Lösungsansatz entwickelt, indem Seitenketten während der Synthese hinzugefügt wurden. Diese Seitenketten dienen einerseits als Angriffspunkte für Lösungsmittelmoleküle und verhindern andererseits das gegenseitige Verdrillen der GNRs. Nachdem die GNRs auf der Oberfläche liegen, werden diese Seitenketten durch Heizen abgetrennt. Dieser Prozess ist in Abb. 2.22 bei **c** dargestellt.

Der große Vorteil dieser Technik ist, dass der moderne Ansatz der GNR-Synthese in Lösung hier umgesetzt werden kann. Anders als beim MAD-Transfer kann man die Bedeckung kontrollieren und sich die Methode für die Implementierung von GNRs in technische Anwendungen eignet. Der

Nachteil liegt in dem großen Aufwand, der für einen solchen Aufbau betrieben werden muss. Für eine Apparatur wie in Abb. 2.9 dargestellt, muss ein 6-stelliger Betrag aufgewendet werden. Dieser kann dann natürlich auch für verschiedenste Forschungsfelder in der Oberflächenphysik eingesetzt werden. Die Skalierbarkeit ist jedoch hier aufgrund des komplizierten Aufbaus und Sprühzeiten von bis einer Stunde pro Probe nicht gegeben.

Der Aufbau, der im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde, ist ein Ergebnis aus den hier beschriebenen Problemen, die sich bei der Deposition von GNRs auf Oberflächen ergeben. Die Idee besteht darin ein Elektrospray in rudimentärer Form, vergleichbar mit dem Aufbau aus 2.6, aufzubauen, mit dem die Moleküle auf dem Substrat abgelegt werden. Da das Elektrospray bei atmosphärischem Druck arbeitet, wurde aufgrund der Sensitivität der UHV-Probe gegenüber Verunreinigungen und der Notwendigkeit, den Kontakt mit Laborluft zu vermeiden, das Elektrospray-Setup in einer Glovebox mit Stickstoffatmosphäre errichtet.

Die Vorteile dieser Konstruktion sind:

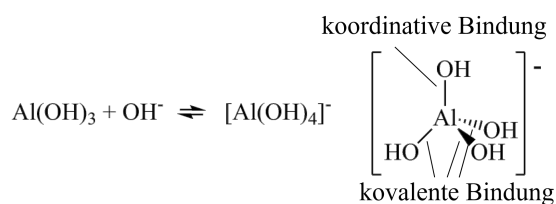
- eine unkomplizierte Realisierung des Aufbaus ohne großen finanziellen Aufwand
- die Skalierbarkeit der Probenherstellung, die unter atmosphärischem Druck erfolgt und sich durch relativ kurze Sprühzeiten auszeichnet
- die Möglichkeit, GNRs in Lösung zu synthetisieren und sie für die Anwendung in der Oberflächenphysik nutzbar zu machen
- eine präzise Kontrolle über die gleichmäßige Bedeckung der Probe
- die Gewährleistung einer sauberen Probenerzeugung durch die Stickstoffatmosphäre in der Glovebox
- Unabhängigkeit von der Wahl des Substrats

2.5 Spin Crossover Komplexe

Komplexe begegnen uns im täglichen Leben. Sie fallen uns in Auge in Form von Farbstoffen, werden in großtechnischen Verfahren eingesetzt und sind essentiell für Abläufe in unserem Körper.^[194, 195]

Diese Verbindungen sind charakterisiert durch die Wechselwirkungen zwischen einem zentralen Metallatom oder -ion und einer Gruppe von umgebenden Molekülen oder Ionen, die als Liganden bezeichnet werden. Der Schlüssel zum Verständnis dieser komplexen Strukturen liegt in der koordinativen Bindung, einem zentralen Konzept der Komplexchemie.

Eine koordinative Bindung entsteht, wenn Liganden ihre Elektronenpaare mit einem Metallatom oder -ion teilen. Im Gegensatz zu einer typischen kovalenten Bindung, bei der jedes Atom ein Elektron zum Bindungspaar beiträgt, stellt bei einer koordinativen Bindung der Ligand (Elektronendonator) beide Elektronen für das Bindungspaar zur Verfügung. Das Metallatom oder -ion fungiert als Elektronenakzeptor und bietet oft freie Orbitale, in die die Elektronen des Liganden eintreten können. Man kann sich die koordinative Bindung auch wie eine elektrostatische Ionenbindung aus einem positiv geladenen Zentralteilchen und einem negativ geladenen Liganden vorstellen mit dem Unterschied, dass die Wechselwirkung im Gegensatz zur Ionenbindung gerichtet ist.^[196] Ein Beispiel für eine koordinative Bindung ist:



Im Prozess der Aluminiumgewinnung aus Bauxiterz bildet sich der Komplex $[\text{Al(OH)}_4]^-$, auch bekannt als Tetrahydroxoaluminat-Ion. In diesem Komplex agieren die vier Hydroxid-Ionen (OH^-) als Liganden, die mit dem zentralen Aluminiumion (Al^{3+}) verbunden sind. Drei dieser Bindungen sind kovalente Bindungen, bei denen jedes Sauerstoffatom des Hydroxid-Ions ein Elektronenpaar mit dem Aluminiumion teilt. Die vierte Bindung ist koordinative Bindung, wobei ein zusätzliches Hydroxid-Ion ein Elektronenpaar bereitstellt, um die Koordinationssphäre des Aluminiumions zu vervollständigen.

2.5.1 Die Ligandenfeldtheorie

Die Ligandenfeldtheorie beschreibt die Auswirkungen der Liganden auf das Zentralteilchen. Man betrachtet in diesem Modell die Komplexbildung als elektrostatisches Problem mit einem positiv geladenen, punktförmigen Zentralteilchen und negativ geladenen punktförmigen Liganden. Durch Überlagerung der elektrischen Felder der komplexgebundenen Liganden, die als negativ Punktladungen genähert werden, entsteht ein **Ligandenfeld**. Als Zentralteilchen in Komplexen werden häufig Übergangsmetalle wie Eisen (Fe), Cobalt (Co), Nickel (Ni) oder Kupfer (Cu) ausgewählt, die über unbesetzte d-Orbitale verfügen, mit denen sich die Liganden verbinden können. Dieses Ligandenfeld beeinflusst vor allem diese „äußeren“ 3d-Elektronen. Die d-Orbitale sind in Abb. 2.23 a dargestellt. Ohne äußere Einflüsse sind die fünf d-Orbitale entartet.

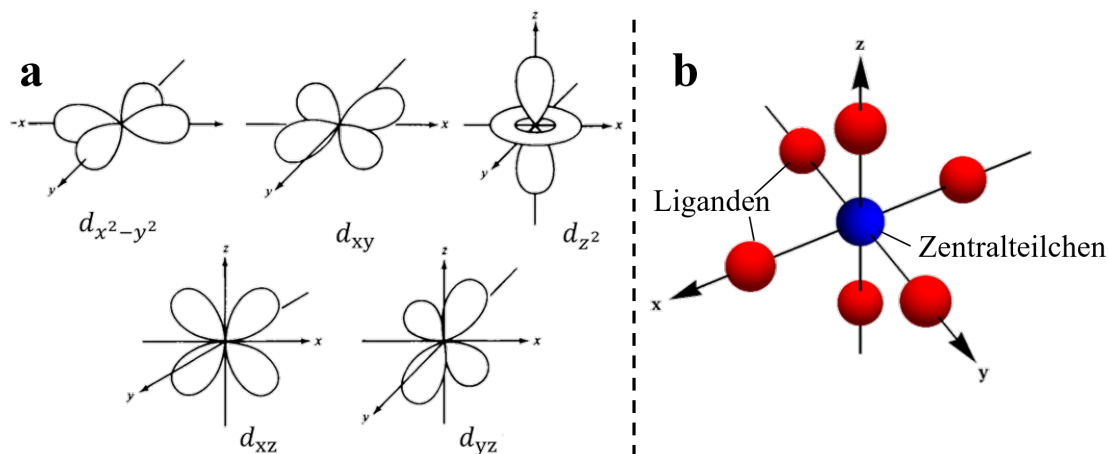


Abbildung 2.23: a: Darstellung der 3d-Orbitale aus [197], b: Illustration der Ligandenanordnung zur Bildung eines oktaedrischen Ligandenfeldes.

Ein **sphärisches Ligandenfeld** ist ein theoretisches Modell in der Komplexchemie, das die Umgebung um ein Zentralion als eine gleichmäßige, radialsymmetrische Anordnung von Liganden beschreibt. Dieses Modell vereinfacht die realen Bedingungen in einem Koordinationskomplex, indem es annimmt, dass die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen dem Zentralion und den Liganden gleichmäßig in alle Richtungen verteilt sind. Das Konzept des sphärischen Ligandenfeldes dient als einführender theoretischer Ansatz, um grundlegende Konzepte der Ligandenfeldtheorie zu veranschaulichen.

Im Falle eines solchen sphärischen Ligandenfeldes werden alle 3d-Orbitale energetisch angehoben aufgrund der abstoßenden Wechselwirkung zwischen den Elektronen in den Orbitalen und den negativ geladenen Liganden. Die Orbitale sind in diesem Fall immer noch entartet. Wenn sich sechs Liganden aus den drei Raumrichtungen (also aus x , $-x$, y , $-y$, z und $-z$) um das Zentralatom anordnen (vgl. Abb. 2.23 b), spricht man von einem **oktaedrischen Ligandenfeld**. Man erkennt anhand der graphischen Darstellung der d-Orbitale, dass die Elektronendichte für das $d_{x^2-y^2}$ - und das d_{z^2} -Orbital längs der Achsen am größten ist. Dagegen halten sich die Elektronen aus dem d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbital eher zwischen den Koordinatenachsen auf und werden deshalb von einem oktaedrischen Ligandenfeld weniger stark beeinflusst. So kommt es zu einer Aufspaltung innerhalb der d-Orbitale in zwei Gruppen, wie man der Abb. 2.24 entnehmen kann: Die energetisch niedriger liegenden d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale, die sogenannten **t_{2g} -Zustände** und die energetisch höher liegenden **e_g -Zustände**.

Wie groß diese Aufspaltung ist, hängt von den Liganden und dem metallischen Zentrum ab und wird als Δ_o bzw. $10 Dq$ definiert. Das Symbol Dq repräsentiert dabei die kristalline Feldaufspaltung, und der Faktor 10 gibt die relative Größe der Aufspaltung zwischen t_{2g} und e_g in einem oktaedrischen Ligandenfeld an. Die e_g -Zustände, $d_{x^2-y^2}$ - und das d_{z^2} -Orbital, werden im Vergleich zu einem theoretischen sphärischen Ligandenfeld derselben Stärke energetisch um $6 Dq$ angehoben und die t_{2g} -Zustände, die d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale, um $4 Dq$ abgesenkt.

Wie groß die Ligandenfeldaufspaltung Δ_o zwischen den e_g - und t_{2g} -Zuständen ist, wird durch folgende Formel beschrieben:^[196]

$$\Delta_o = g_M \cdot f_L \quad (2.27)$$

wobei g_M und f_L empirisch ermittelte Größen sind. Dabei spiegelt g_M die spezifische Natur des

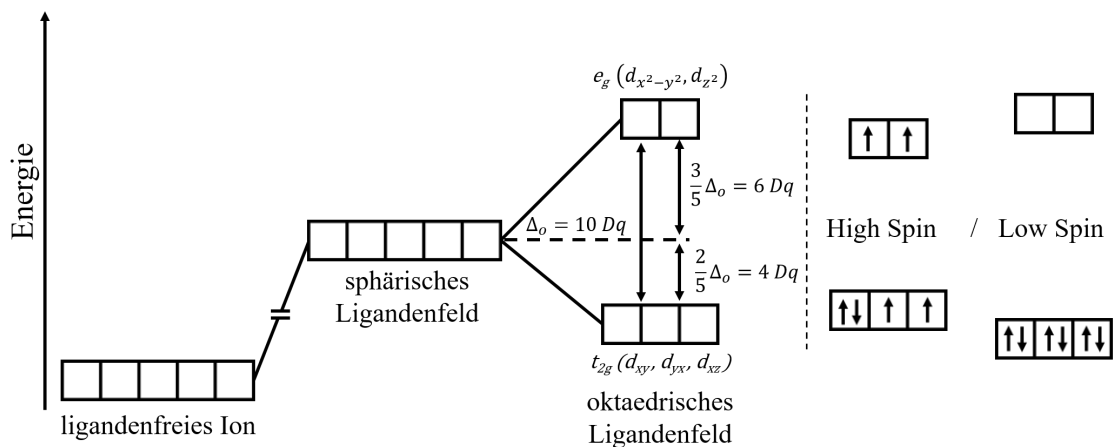


Abbildung 2.24: links: energetische Lage und Ligandenfeldaufspaltung der d-Orbitale nach [196], rechts: Unterschiede der Besetzung bei high-spin- und low-spin-Zustand von 6 d-Elektronen (Fe).

Metallions (Größe, Ladung, Elektronenkonfiguration) wider. f_L gibt an, in welchem Ausmaß die Art der Liganden und ihre räumliche Anordnung um das Metallzentrum herum die Energieaufspaltung Δ_o beeinflussen.

Bei der Verteilung von sechs d-Elektronen auf die d-Orbitale eines Übergangsmetallions gibt es zwei mögliche Konfigurationen, wie in Abbildung 2.24 dargestellt. Die **2. Hundzsche Regel** lautet:

„Der Gesamtspin S nimmt den maximal möglichen Wert an, die Spins der einzelnen Elektronen s_i stehen also möglichst parallel.“^[198]

Das heißt obwohl die 3d-Orbitale in einem oktaedrischen Ligandenfeld nicht entartet, sondern in e_g und t_{2g} aufgespalten sind, ist es möglich, dass zwei Elektronen die energetisch höher gelegenen e_g -Zustände besetzen, um den Gesamtspin zu maximieren. Für diese zwei Elektronen ist es energetisch günstiger, einen höheren Energiezustand einzunehmen, als die **Spinpaarungsenergie P** aufzuwenden, die erforderlich wäre, um einen weiteren t_{2g} -Zustand mit einem Elektron mit entgegengesetztem Spin zu besetzen. Daher befindet sich das System im **high-spin**-Zustand, wenn die Ligandenfeldaufspaltung $\Delta_o < P$ ist.

Im Gegensatz dazu führt eine größere Aufspaltung ($\Delta_o > P$) zwischen den e_g - und t_{2g} -Zuständen dazu, dass es energetisch günstiger wird, alle sechs Elektronen in den t_{2g} -Zustand zu platzieren und die Spinpaarungsenergie P aufzuwenden. Das führt dazu, dass der Gesamtspin in minimal (diesem Fall für sechs 3d Elektronen 0) ist und man vom **low-spin**-Zustand spricht. Es ist also entscheidend für die Frage ob sich das System im high-spin- oder low-spin-Zustand befindet, wie groß die Aufspaltung Δ_o ist. Da sich die Spinpaarungsenergie immer in der selben Größenordnung befindet, ist die Größe der Ligandenfeldaufspaltung Δ_o entscheidend dafür, ob das System im high-spin- oder low-spin-Zustand vorliegt.

Dieses Konzept wird an einem Beispiel verdeutlicht. Fe^{3+} einen g_M -Wert von $g_M = 14000 \text{ cm}^{-1}$, H_2O einen f_L -Wert von $f_L = 1$ und Cyanid (CN^-) einen von $f_L = 1,7$.^[199] Es gilt also für einen Eisen(III)-Komplex mit 6 Wassermolekülen als Liganden ($[Fe(H_2O)_6]^{3+}$):

$$\Delta_{o,[Fe(H_2O)_6]^{3+}} = 14000 \text{ cm}^{-1} \cdot 1 = 14000 \text{ cm}^{-1}$$

Tauscht man die H₂O-Liganden durch Cyanid aus, gilt für den Komplex [Fe(CN)₆]³⁻:

$$\Delta_o, [Fe(CN)_6]^{3-} = 14000 \text{ cm}^{-1} \cdot 1,7 = 23800 \text{ cm}^{-1}$$

Es gilt für die Spinpaarungsenergie P:

$$14000 \text{ cm}^{-1} < P < 23800 \text{ cm}^{-1}$$

Das bedeutet, dass der Komplex [Fe(H₂O)₆]³⁺ sich im high-spin-Zustand und der Komplex [Fe(CN)₆]³⁻ im low-spin-Zustand befindet. So kann man die elektronische Struktur von Übergangsmetallkomplexen vorhersagen, was für die Erklärung ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften entscheidend ist.

Die Orbitalbesetzung ändert sich nur bei 4-7 d-Elektronen. Bei 8 oder mehr d-Elektronen erfolgt die Spinpaarung auch im ligandenfreien Fall und bei 1-3 d-Elektronen findet unabhängig von einer möglichen Aufspaltung der Zustände keine Spinpaarung statt.

Ähnliche Effekte lassen sich auch bei tetraedrischen, quadratischen oder anderen Ligandenfeldern beobachten. Dabei gilt jedoch immer der Energieschwerpunktsatz. Dieser besagt, dass die mittlere Energie der fünf d-Orbitale in einem nicht-sphärischen Ligandenfeld gleich groß ist wie in einem sphärischen Ligandenfeld der selben Stärke.

2.5.2 Der Spin Crossover Effekt

Spin Crossover (SCO) Moleküle sind bistabile Koordinationsverbindungen. Während bei Komplexen mit Wasser oder Cyanid die Frage nach dem Spinzustand eindeutig ist, gibt Verbindungen bei denen $\Delta_o \approx P$ gilt, also die Aufspaltung ungefähr gleich groß wie die Spinpaarungsenergie ist. Bei solchen Verbindungen kann man durch eine externe Störung wie zum Beispiel durch Druck,^[25–28] Licht^[29–32] oder Temperatur^[33, 34] das Ligandenfeld beeinflussen und damit eine Änderung des Spinzustands hervorrufen.

Der Spin Crossover Effekt wurde 1931 entdeckt^[200] und ab 1964 konnte man die ersten SCO Verbindungen synthetisieren.^[201] Mittlerweile gibt es eine Vielzahl an Anwendungen für SCO-Moleküle. Visuelle Temperatursensoren,^[36] optische Schalter für Datenspeicherung,^[35, 202, 203] OLEDs^[204] oder Mikrosysteme (MEMS)^[205] sind nur einige Beispiele für den Einsatz von SCO-Molekülen.

Eine Eigenschaft, die beim Schalten zwischen dem high-spin- und low-spin-Zustand in vielen technischen Anwendungen gezielt ausgenutzt wird, ist der **Hysterese-Effekt**, der bei manchen SCO-Komplexen auftritt. Im Allgemeinen gibt es verschiedene Möglichkeiten wie der Übergang zwischen den beiden Zuständen ablaufen kann. So kann neben Hysteresen und Stufen auch graduelle, abrupte, vollständige oder unvollständige Abläufe stattfinden, die in Abb. 2.25 dargestellt werden. Wenn in einem SCO Festkörper ein Übergang stattfindet, indem die Information über Volumenänderung des einen Moleküls an das nächste Molekül weitergeleitet wird, zeigt der Spinübergang ein Hysterese-Verhalten. Man bezeichnet diese Interaktion der Moleküle als **elastische Wechselwirkung**. Sind diese Wechselwirkungen hinreichend stark, so verhindern sie beim Abkühlen den Übergang vom high-spin- in den low-spin-Zustand einzelner Komplexzentren, solange bis die Temperatur so gering ist, dass alle SCO-Moleküle zusammen in den low-spin-Zustand übergehen. Selbiges Prinzip gilt für das Aufwärmen beim Übergang in den high-spin-Zustand. Technisch lässt sich dieser Effekt nutzen, um eine Memory-Funktion zu implementieren.

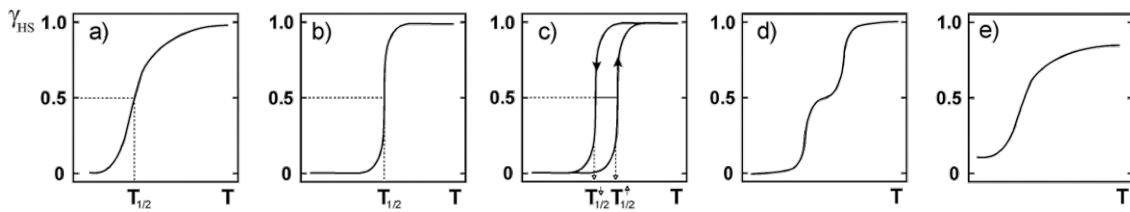


Abbildung 2.25: verschiedene Möglichkeiten des Übergangs zwischen high-spin- und low-spin-Zustand für SCO-Komplexe aus [33]: **a:** graduell, **b:** abrupt, **c:** Hysterese, **d:** zweistufig, **e:** unvollständig

2.5.3 SCO-Moleküle auf Oberflächen

Zusätzlich zu den bereits genannten Anwendungsfeldern möchte man die Eigenschaften SCO-Moleküle in Entwicklungsfeldern wie der molekularer Spintronik nutzen. Dort spielen Quantenphänomene an der Grenzfläche zwischen Molekülen und anorganischen Elektroden, dem sogenannten „Spin Interface“, eine entscheidende Rolle.^[206] Für die Konstruktion von aktiven Spin Interfaces können SCO-Moleküle benutzt werden, die ihr physikalischen Eigenschaften (wie beispielsweise magnetisches Verhalten oder Leitfähigkeit) ändern, wenn sie externe Einflüssen wie Licht, Temperaturänderung oder elektrischen Feldern spüren.^[207] Das ist nur ein Beispiel, das die Erforschung von SCO-Molekülen in dünnen Schichten auf Oberflächen motiviert.

Zur Untersuchung von dünnen Filmen von SCO-Molekülen auf Oberflächen eignet sich ein STM. Tong et al. dampfte Eisen(II)-SCO-Moleküle ($\text{Fe}^{\text{II}}((3,5\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{Pz})_3\text{BH})_2$, Pz = Pyrazolyl) auf Cu(111) und Au(111) auf. Die STM Bilder sind in 2.26 bei **a** und **b** zu sehen. Es konnte festgestellt werden, dass der Spinzustand der Moleküle auf Cu(111) (**b**) durch Spannungspulse mit der STM-Spitze geschaltet werden kann und sich Moleküle unterschiedlicher Spinzustände auch aufgrund ihrer Leitfähigkeitsänderung oder einer Konformation eine Änderung im STM Bild darstellen, nämlich hell im low-spin- und dunkel im high-spin-Zustand.^[208] Das ist ein wesentlicher Unterschied zum Bulk-Verhalten, bei dem der Zustand typischerweise durch die äußeren (Umgebungs-)Parameter, wie Temperatur oder Druck, vorgegeben wird. Auf der Oberfläche sind die Moleküle nach dem Schaltvorgang den selben Umständen ausgesetzt, trotzdem koexistieren beide Zustände nebeneinander ohne, dass sie sich nach einer Zeit angleichen. Im Gegensatz dazu ist der Spinzustand auf der Au(111)-Oberfläche (Abb. 2.26 **a**) unveränderbar. Die Positionen, an denen mit Spannungspulsen versucht wurde eine Änderung des Spinzustands zu initiieren, sind mit schwarzen Punkten gekennzeichnet. Das bedeutet, dass das Substrat auch Einfluss auf die Moleküle hat und den Spin-Zustand der adsorbierten Moleküle mitbestimmt.

Ein ähnliches Verhalten konnte bei dem SCO-Komplex $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ festgestellt werden.^[210] In Abb. 2.26 sind die STM Aufnahmen der Moleküle, die auf Cu(100) (**d**), Cu(111) (**e**) und Au(111) (**f**) aufgedampft wurden, dargestellt, wobei die Moleküle im high-spin-Zustand in mit rot und die im low-spin-Zustand in blau eingekreist sind. Die Messungen wurden bei 4K durchgeführt, sodass Moleküle im high-spin-Zustand eigentlich nicht zu erwarten sind. Durch den direkten Kontakt zu einer metallischen Oberfläche sind sie jedoch in einem beliebigen, nicht für die Temperatur typischen Spinzustand blockiert. Gruber et al. folgern, dass der Verlust der SCO Eigenschaft auf die starke Bindung des Schwefelatoms zum Substrat zurückgeht. Bringt man eine isolierende dünne Schicht Cu_2N zwischen die Moleküle und die Cu(100) Oberfläche, erhalten die Moleküle ihre Eigenschaft zurück ihren Spinzustand temperaturabhängig zu wechseln.^[210]

Man kann den unterschiedliche Verhaltensweise von dünnen Schichten und einem Bulk von SCO Molekülen am besten dadurch untersuchen, indem man die Dicke des Films systematisch

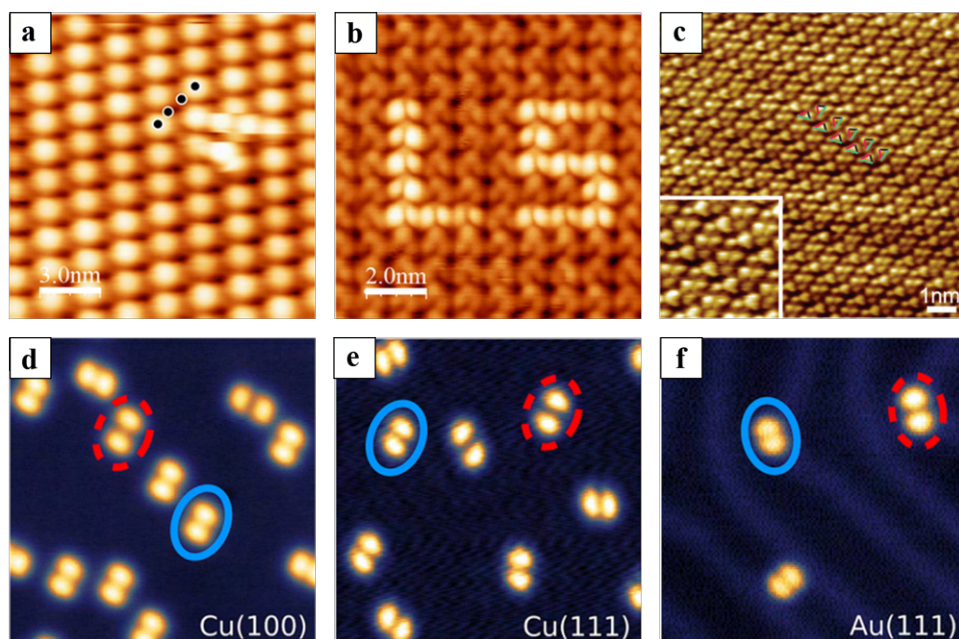


Abbildung 2.26: $\text{Fe}^{\text{II}}((3,5\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{Pz})_3\text{BH})_2$ aus [208] **a:** auf Au(111) Spin unveränderbar **b:** auf Cu(111) Spin durch Spannungspulse schaltbar, high-spin $\hat{=}$ dunkel, Low Spin $\hat{=}$ hell. **c:** STM-Aufnahme aus Doppellage $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2\text{bipy}$ auf Au(111) mit unveränderbaren Spinzustand aus [209] $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ aus [210] kommen im low-spin und high-spin vor, Spinzustand unveränderbar **d:**, auf Cu(100) **e:**, auf Cu(111) **f:** auf Au(111)

dicker macht. Durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie kann man den Spinzustand vermessen, wobei weitere Schichten den SCO Moleküls aufgetragen werden. So zeigt der SCO-Komplex $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2\text{bipy}$ als Doppellage auf Au(111) keine temperaturabhängige Änderung des Spinzustands auf Au(111) während jedoch beide Spinzustände existieren.^[211] Erreicht man eine Schichtdicke von 50 nm ist der Komplex weitestgehend von der Oberfläche entkoppelt, sodass die SCO Eigenschaft nachweisbar ist.^[212] Beniwal et al. konnte zeigen, dass eine Schichtdicke von bereits 20 Monolagen ausreicht, um die Moleküle von der Goldoberfläche zu entkoppeln.^[209]

Anhand dieser ausgewählten Beispiele wird deutlich inwiefern SCO Moleküle ihre Eigenschaften verlieren, einschränken, verändern oder auch behalten, wenn sie als dünner Film mit einer Schichtdicke von maximal einiger Monolagen auf einer Metalloberfläche liegen. Man kann diese Effekte für technische Anwendungen gezielt ausnutzen. Wichtig ist, dass die Schicht nicht zu dick wird, da die Moleküle sonst ihr Verhalten der Charakteristik im Bulk annähern. Man findet weitere Beispiele für von SCO Komplexe auf Oberflächen, jedoch ist die Liste nicht besonders lang, verglichen mit der Anzahl von SCO Verbindungen. Der Grund dafür ist, dass man für die Deposition der Moleküle in der Regel die Moleküle auf das Substrat aufdampft. Das gilt für die hier vorgestellten Verbindungen, ist aber auch ansonsten die vorherrschende Methode. Da viele SCO-Verbindungen bei den Temperaturen, die zum Verdampfen nötig sind, fragmentieren, schränkt das die Anzahl der Komplexe, die für den Einsatz auf Oberflächen in Frage kommen, deutlich ein.

3 Experimentelle Details

Im folgenden Abschnitt wird eingehend auf zwei wichtige Themen eingegangen: das Ultrahochvakuum (UHV) und der Elektrospray-Aufbau. Zunächst wird das Konzept des Ultrahochvakuums erklärt und seine Bedeutung in der Forschung und industriellen Anwendungen erläutert. Anschließend wird das UHV-System beschrieben, einschließlich seiner Komponenten und Funktionsweise. Zudem wird der Elektrospray-Aufbau charakterisiert, welcher zur Probenerzeugung genutzt wird. Dies dient dazu den Prozess der Probenherstellung zu verstehen und bildet die Grundlage für die nachfolgenden Untersuchungen und Analysen in dieser Arbeit.

3.1 Ultrahochvakuum

Von Ultrahochvakuum (UHV) spricht man, wenn der Druck unterhalb von 10^{-9} mbar ist. Solche geringen Drücke sind von großer Bedeutung in verschiedenen wissenschaftlichen Disziplinen, insbesondere in der Materialwissenschaft, Nanotechnologie und Oberflächenphysik. Es ist Voraussetzung für die Untersuchung von Materialien und Oberflächen auf atomarer und molekularer Ebene. Einer der Hauptgründe warum Experimente unter UHV Bedingungen stattfinden, ist die Minimierung unerwünschter Wechselwirkungen zwischen der zu untersuchenden Probe und ihrer Umgebung. Gaspartikel kontaminieren die Oberfläche, können chemische Reaktionen auslösen oder die Eigenschaften der Probe verändern. Durch einen sehr niedrigen Umgebungsdruck werden diese Einflüsse auf ein Minimum begrenzt, was wesentlich zur Haltbarkeit der Probe beiträgt und zu präziseren und reproduzierbaren Experimenten führt.

Um diesen Druck zu erreichen, ist es wichtig die Materialien für den Einsatz im UHV sorgfältig auszuwählen, um eine hohe Vakuumqualität und eine saubere Experimentumgebung zu gewährleisten. Typischerweise bestehen Vakuumkammern aus hochreinen Materialien wie Edelstahl oder Titan. Metalle mit einem hohen Dampfdruck wie Quecksilber, Zink, Cadmium oder Blei sind ungeeignet für den Einsatz im UHV. Organische Materialien wie Kunststoffe oder Polymere mit einer hohen Ausgasungsrate sollten ebenfalls nicht in ein UHV-System gebracht werden, da sie den Druck erhöhen und eine kontaminierte Umgebung schaffen. Ähnlich verhält es sich bei Metallen wie Aluminium und Kupfer, die zwar selbst nicht ausgasen, aber häufig über eine Oberflächenoxidschicht oder andere Verunreinigungen verfügen. Sind diese einer höheren Temperatur ausgesetzt, werden der Sauerstoff und die übrige Verunreinigungen frei, sodass das System eine Erhöhung des Drucks erfährt. Es ist also darauf zu achten, Aluminium und Sauerstoff-freies Kupfer mit einer hohen Reinheit zu verwenden und die entsprechenden Bauteile zu einem Zeitpunkt, an dem sich keine sensible Probe in unmittelbarer Umgebung befindet, sehr stark aufzuheizen, damit der Sauerstoff aus dem Material kontrolliert austreten kann und anschließend abgepumpt wird.

Generell ist es unbedingt, notwendig ein UHV-System, nachdem es atmosphärischen Bedingungen ausgesetzt war für mehrere Stunden auf 150°C aufzuheizen, während Vakuumpumpen das System kontinuierlich evakuieren. Durch das Aufheizen werden Verunreinigungen, die in den Materialien gebunden sind, durch die Hitze an die Oberfläche befördert und ins Vakuum entlassen, wo sie dann abgepumpt werden. Organische Verunreinigungen sublimieren bei der Temperatur,

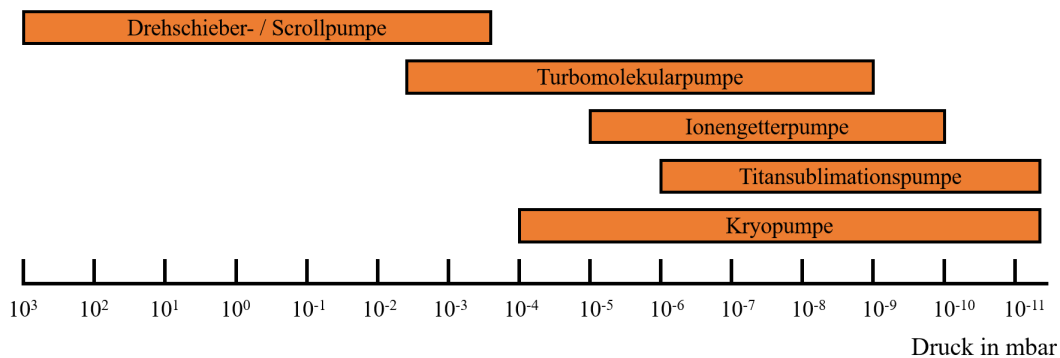


Abbildung 3.1: Überblick nach [213] über die gebräuchlichsten Typen von Vakuumpumpen, die jeweils dem Druckbereich zugeordnet sind, in dem sie eingesetzt werden.

sodass diese anschließend ebenfalls abgepumpt werden können. Insbesondere ist dieser Schritt dafür nötig schwer abzupumpende H₂O-Moleküle, die in den Kammerwänden sitzen, loszuwerden. Das bedeutet, dass die Anforderung für alle verwendeten Materialien besteht temperaturbeständig bis mindestens 150°C zu sein. Neben Edelstahl und Titan sind Molybdän, Wolfram und bestimmte Keramiken, die als Isolator eingesetzt werden, aufgrund ihrer Hitzebeständigkeit, geringen Ausgasungsraten und chemischen Beständigkeit zuverlässige Materialien für den Einsatz im UHV.

Der wichtigste Baustein eines zuverlässigen UHV-Systems sind die Vakuumpumpen, welche die Gasmoleküle aus dem System herausaugen oder einfangen. In Abb. 3.1 ist eine Auswahl an Vakuumpumpen den jeweils zugehörigen Arbeitsbereichen zugeordnet. Bei der Erzeugung eines UHVs muss die Pumpart gemäß dem Druckbereich gewählt werden.

Um ein abgeschlossenes System, das unter atmosphärischem Druck steht, zu evakuieren werden **Drehschieber- oder Scrollpumpen** eingesetzt. Man erreicht mit beiden Pumpausführungen einen Druck von bis zu 10⁻³ mbar. Eine Drehschieberpumpe erzeugt eine Saugkraft, indem der namensgebende Drehschieber rotiert und dadurch das Gas angesaugt, komprimiert und ausstößt. Da man für den Betrieb Öl als Schmierstoff benötigt, ist auch die Bezeichnung **Ölpumpe** geläufig.

Scrollpumpen sind dagegen ölfrei und basieren auf einer berührungslosen Verdichtungstechnologie. Außerdem sind sie im Gegensatz zur Drehschieberpumpe beim Betrieb leise, was ihre Beliebtheit für den Dauerbetrieb steigert.

Turbomolekularpumpen können bei Drücken von etwa 10⁻³ mbar oder darunter eingesetzt werden. Durch die Rotation von Turbinenrädern werden die Gaspartikel beschleunigt, sodass eine molekularer Transport erzeugt wird, der die Gasteilchen durch die Pumpe nach draußen befördert. Damit dieser Transport erhalten bleibt, muss die mittlere freie Weglänge ungefähr in der Größenordnung der aktiven Teile der Pumpe liegen und die Rotorscheufeln müssen sich mindestens mit der mittleren Geschwindigkeit der Gasmoleküle bewegen. Dies erfordert extrem hohen Drehzahlen von mehreren 10.000 Umdrehungen pro Minute. Bei Überschreitung eines kritischen Druckniveaus besteht das Risiko, dass die Rotorscheufeln der Turbomolekularpumpen der resultierenden Belastung nicht standhalten können. Diese Pumpen sind effektiv für das Abpumpen schwererer Gase wie Stickstoff und Sauerstoff konzipiert, während die Erfassung von leichten Gasmolekülen wie Wasserstoff aufgrund ihrer hohen Geschwindigkeit und geringen Masse limitiert ist. Aufgrund der Verbindung des Systems durch die Turbomolekularpumpe mit der atmosphärischen Umgebung außerhalb der UHV-Kammer ist der maximal erreichbare Druckgradient begrenzt.

Für das Abpumpen von Wasserstoff und anderen leichten Gasen ist eine **Ionengetterpumpe** zweckmäßig. Diese nutzen ein elektrostatisches Feld, in dem die Gasteilchen durch einen Elektronenstoß ionisiert werden. Die so generierten Ionen kollidieren dann mit der Wand der Getterpumpe, wo sie Elektronen freisetzen, die wiederum weitere Restgaspartikel ionisieren. Die Pumpwirkung entsteht dadurch, dass die Restgasteilchen in den Wänden festgehalten werden und somit nicht mehr zum Druck innerhalb der UHV-Kammer beitragen. Die Spannung zwischen den Platten, zwischen denen das elektrische Feld generiert wird, liegt typischerweise im Bereich von etwa 5000 bis 7000 Volt. Der Aufprall der Ionen auf die Wand führt zur Erzeugung eines elektrischen Stroms, dessen Stärke proportional zum Druck innerhalb der Kammer ansteigt. Diese Korrelation ermöglicht die Überwachung und Steuerung des Pumpvorgangs basierend auf der Intensität des erzeugten elektrischen Stroms. Neben dem Verschleiß besteht die Gefahr der Kontamination des Vakuumsystems bei einem Betrieb der Pumpe bei zu hohen Drücken. Die Restgaspartikel sammeln sich auf der Oberfläche an und verunreinigen diese, was zu einer Beeinträchtigung der Pumpfähigkeit und einer Verschlechterung der Vakuumqualität führt. Daher empfiehlt es sich eine Ionengetterpumpe bei einem maximalen Druck von 10^{-5} mbar zu betreiben. Ein wesentlicher Vorteil der Ionengetterpumpe liegt in ihrer geschlossenen Konstruktion, die keine direkte Verbindung zur äußeren Umgebung aufweist. Dies ermöglicht es, ein Vakuum ohne Beeinträchtigung durch äußere Druckverhältnisse zu erzeugen und aufrechtzuerhalten, da die Pumpfunktion nicht durch externe Druckeinflüsse limitiert wird.

Eine weitere ergänzende Vakuumpumpe, die ebenfalls Restgaspartikel einfängt, ist die **Titansublimationspumpe**. Diese besteht aus einem hitzebeständigen Material, in dessen Inneren sich ein Titanstab befindet. Das Titan bedampft die umliegenden Wände und erzeugt dort einen chemisch reaktiven Ti-Film. Dieser ist in der Lage, Gasmoleküle von verschiedenen Gasen dauerhaft zu binden und sie dadurch dem Kammervolumen zu entziehen. Der Druck wird infolgedessen abgesenkt. Ähnlich wie bei der Ionengetterpumpe ist die Titansublimationspumpe für den Betrieb bei niedrigen Drücken ab 10^{-6} mbar ausgelegt.

Die letzte hier vorgestellte Pumpe ist die **Kryopumpe**. Sie wird durch ein Kältemittel wie flüssiger Stickstoff und flüssiges Helium gekühlt und kühlt die Pumpleistung durch die Kryokondensation. Treffen Restgasteilchen auf die kalte Oberfläche, kondensieren sie und werden auf der Oberfläche gefangen. So bildet sich ein Kryokondensat in der Pumpe. Mit zunehmender Dicke der Kryokondensatschicht wird die Pumpleistung geringer.

Durch eine geeignete Kombination der vorgestellten Pumpen erreicht man zuverlässig ein Vakuum von 10^{-10} – 10^{-11} mbar. Voraussetzung dafür ist, dass das System dicht ist und nicht über ein Leck verfügt. Ein Leck bezeichnet das unerwünschte Eindringen von Gasen in das UHV-System. Allerdings kann es in einem dichten UHV-System auch **virtuelle Lecks** geben. Diese beschreiben ein kontinuierliches Eindringen von Gasen in das System, allerdings nicht von außerhalb, sondern durch Ursachen innerhalb des Systems. Beispielsweise können durch eine unsachgemäße Konstruktion kleine Volumina bei Schraubverbindungen entstehen, die eine sehr geringe Leckrate haben und somit nicht evakuiert werden können, aber dennoch kontinuierlich Gas in das UHV-System ablassen und den Druck erhöhen. Es können auch verschmutzte Bauteile oder Proben ausgasen, was zu einem Druckanstieg führt. Gerade Rückstände von Ölen oder Schmiermitteln, die in das System gelangt sind, können bei Erwärmung desorbieren oder Gase freisetzen. Die Schwierigkeit bei virtuellen Lecks besteht darin, dass man einen Druckanstieg registriert ohne, dass man eine undichte Stelle des Systems findet. Diese Art von Lecks zu lokalisieren, erweist sich oft als besonders herausfordernd. Ein positiver Aspekt ist jedoch, dass viele virtuelle Lecks eine temporäre Natur aufweisen, da sie nach einer endlichen Zeit durch das

Vakuumsystem evakuiert sind.

Dagegen muss eine undichte Stelle des Systems unbedingt identifiziert und abgedichtet werden. Anfällige Stellen sind undichte Dichtungen bei einem Flansch, kleine Risse an Schweißnähten, die mechanischer Belastung ausgesetzt sind oder Wellschläuche, die aufgrund von Materialermüdung undicht werden. Eine Methode zur Überprüfung von Lecks ist der Helium-Lecktest. Dabei wird Helium als Testgas verwendet, da sich aufgrund seiner geringen Molekülgröße und chemischen Inertheit für diese Anwendung eignet. Mit einem Massenspektrometer, das die Restgaspartikel in der UHV-Apparatur nach ihrer Masse sortiert und so den Gesamtdruck innerhalb des Systems in seine Partialdrücke aufschlüsselt, wird das Helium innerhalb der Kammer detektiert. Da Helium ein vernachlässigbarer Bestandteil der Atmosphäre ist, kann davon ausgegangen werden, dass detektiertes Helium von außerhalb durch gezieltes Besprühen des Lecks mit Helium in die Kammer gelangt ist. Begast man nacheinander die kritischen Stellen des Systems von außen mit Helium, kann man anhand eines Ausschlags am Massenspektrometer den Ort des Lecks herausfinden.

3.2 Das UHV-System im Detail

Das hier verwendete UHV-System entspringt der VT-Produktlinie der Firma *Scienta Omicron*. Das darin enthaltene STM ist für den Betrieb bei Raumtemperatur ausgelegt, kann allerdings auch im Temperaturbereich 130 K bis 600 K arbeiten. In diesem Kapitel wird zuerst das UHV-System und anschließend ihre Funktionen, insbesondere das STM, beschrieben.

In Abb. 3.2 ist ein CAD-Modell der UHV-Kammer, in der die verschiedenen Komponenten unterschiedlich eingefärbt sind, dargestellt. Das UHV-System besteht aus zwei separaten Kammern, dem Load Lock (1) und der Hauptkammer. In Abbildung 3.2 ist auf der rechten Seite das Schiebeventil (2) dargestellt, das das Load Lock von der Hauptvakuummkammer separiert. Während des Prozesses des Ein- und Ausschleusens von Proben oder Spitzen wird das Load Lock belüftet und anschließend über den oberen Flansch geöffnet. Nachfolgend kann es unabhängig evakuiert werden. Bei Erreichen eines ausreichend niedrigen Druckniveaus wird das Schiebeventil geöffnet, um einen Transfer der Proben zwischen dem Load Lock und der Hauptkammer zu ermöglichen. Die Verschiebung der Proben erfolgt mittels eines Transferarms. Diese Methode gewährleistet, dass das UHV in der Hauptkammer durch den Prozess des Ein- und Ausschleusens von Proben nicht kontaminiert wird. Das Vakuum im Load Lock wird durch eine Turbomolekularpumpe (PfeifferVacuum, HiSpace80) mit einer vorgeschalteten Drehschieberpumpe (Edwards, RV3) erzeugt.

Die Hauptkammer des UHV-Systems lässt sich in zwei funktionale Bereiche gliedern: Erstens die Mikroskopkammer (3), welche das STM beherbergt, und zweitens die Präparationskammer, die mit verschiedenen Instrumenten für die Proben- und Spitzenpräparation ausgestattet ist. Das Pumpsystem der Hauptkammer setzt sich aus einer Kombination verschiedener Pumpentypen zusammen: einer Ionengerterpumpe und einer Titansublimationspumpe, die beide durch einen Gamma Vacuum QPC Controller gesteuert werden. Ergänzt wird dieses System durch eine Turbomolekularpumpe (PfeifferVacuum, HiSpace300) in Verbindung mit einer Drehschieberpumpe (Edwards, RV3) als Vorstufe des Pumpsystems.

Ein zentraler Bestandteil der Präparationskammer ist der Manipulator (5). Er kann entlang aller 3 Koordinatenachsen bewegt, um 360° rotiert werden und verfügt über einen Einschub für die Spitze und zwei für die Probe. Die Proben temperatur kann im Bereich von 100 K bis zu 1400 K eingestellt werden. Das Aufheizen erfolgt über eine Strahlungsheizung, die im wesentlichen aus einem gewickelten Wolframdraht besteht, der durch den angelegten Strom von bis zu maximal 7 A

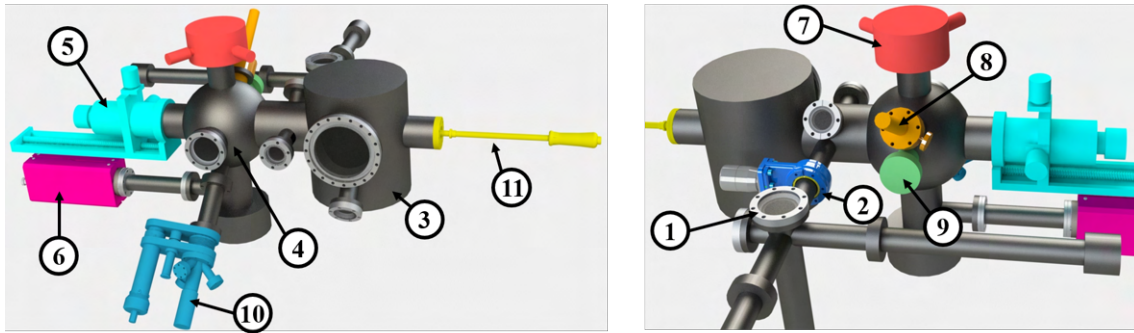


Abbildung 3.2: VT-STM Modell: **1:** Load Lock. **2:** Schiebeventil. **3:** Mikroskopkammer. **4:** Präparationskammer. **5:** Manipulator. **6:** Massenspektrometer. **7:** LEED-Optik. **8:** Spitzen-Annealing-Tool. **9:** Sputter-Gun. **10:** Molekül-Verdampfer. **11:** Wobble-Stick

zum Glühen gebracht wird. Die Probe befindet sich direkt über dem Filament.

Ein Quadrupol-Massenspektrometer (MKS, e-Vision 2) (6) analysiert das Restgas im UHV. Es hilft dabei die Reinheit des UHVs zu überwachen und kann bei der Lecksuche benutzt werden.

Auf der Präparationskammer ist eine LEED (Low Energy Electron Diffraction)-Optik der Firma OCI (Model BDL600) (7) angebracht. Bei dieser Technik wird ein Elektronenstrahl niedriger Energie zwischen 40 und 200 eV auf die Probe fokussiert. Dort werden die Elektronen elastisch zurückgestreut und treffen auf einem fluoreszierenden Schirm auf, sodass das Beugungsmuster sichtbar wird. Periodische Strukturen auf der Oberfläche der Probe, wie beispielsweise die Gitterstruktur eines Kristalls, führen zu Beugungsreflexen im Beugungsbild. Im Gegensatz dazu werden Elektronen an ungeordneten Strukturen diffus gestreut. Dies ermöglicht die Überprüfung der Sauberkeit von Einkristallen, indem man die Intensität der Gitterreflexe im Vergleich zur diffusen Hintergrundstreuung, die durch Adsorbate verursacht wird, abschätzt. Des Weiteren ermöglicht die Beobachtung der regelmäßigen Strukturen auf der Oberfläche der Probe ihre Charakterisierung. Bei einer kinetischen Energie E der Elektronen von wenigen hundert Elektronenvolt (oder weniger) beträgt die mittlere freie Weglänge in einem Festkörper nur wenige Angström. Daraus ergibt sich die Oberflächen-Empfindlichkeit dieser Methode. Der Einsatz einer LEED-Optik ermöglicht somit eine präzise Analyse der atomaren Struktur und Oberflächenbeschaffenheit von Materialien bei der Untersuchung von dünnen Schichten und Oberflächenstrukturen in der Festkörperphysik.

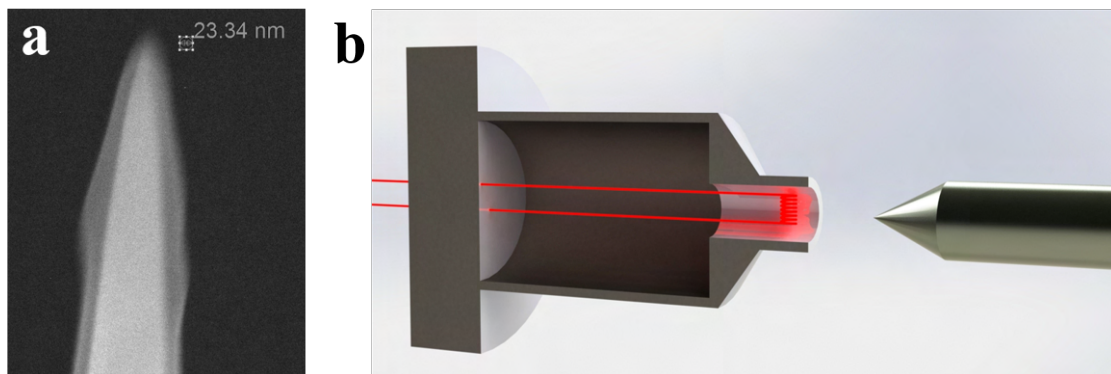


Abbildung 3.3: **a:** Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer geätzten Wolfram-STM-Spitze mit sichtbarer Schmutzschicht um die Spitze. **b:** Modell des Tip-Annealing-Tools mit Elektronenstoßheizung: Elektronen treten aus dem Filament aus und werden auf die Spitze beschleunigt, die auf Hochspannung liegt.

Die Sputter Gun (PREVAC, IS40) (8) wird in Abb. 3.2 auf der rechten Seite gezeigt. Ihre Hauptfunktion besteht darin, metallische Einkristalle, die häufig als Substrate in der Oberflächenphysik Verwendung finden, im UHV zu reinigen. Zu diesem Zweck wird üblicherweise ein Edelgas, in unserem Fall Argon, in die Kammer geleitet, das von der Sputter Gun durch Elektronenstoß ionisiert wird. Die Argonionen werden durch eine Beschleunigungsspannung von 1,5 – 3 kV beschleunigt und treffen auf den Kristall auf. Infolgedessen werden Adsorbate und die obersten Goldschichten durch Impulsübertragung herausgelöst. Dieser Prozess wird als „Sputtern“ bezeichnet.

Ein Sputter-Zyklus dauert typischerweise zwischen 10 und 25 Minuten. Anschließend ist die Oberfläche zwar frei von Adsorbaten, aber ihre Struktur durch das Bombardement der Argonionen auf atomarer Ebene beschädigt. Um wieder eine atomar glatte Oberfläche zu erhalten wird der Kristall auf einige hundert Grad Celsius aufgeheizt, sodass Oberflächendefekte ausheilen. Diese Abfolge von Sputtern und Aufheizen findet bei einem Reinigungsprozess je nach Verschmutzungsgrad des Kristalls mehrere Male statt. Die LEED-Optik hilft dabei den Oberflächenreinheit zwischen den Reinigungszyklen zu überprüfen.

Die zuverlässige und reproduzierbare Durchführung von STM-Messungen erfordert eine saubere und metallische Spitze. Die in dieser Arbeit verwendeten STM-Spitzen wurden aus einem Wolframdraht mit einer Reinheit von 99,9% von GoodFellow hergestellt. Aus dem Wolfram-Draht wurden STM-Spitzen durch einen elektrochemischen Ätzprozess unter Verwendung einer NaOH-Lösung gemäß der Reaktionsgleichung 3.1 hergestellt.



Bei **a** von Abb. 3.3 ist eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer so hergestellten Wolfram-Spitze zu sehen. Man erkennt die konische Form der STM-Spitze, die allerdings von einer organischen Verschmutzung umgeben ist. Diese würde den Tunnelprozess behindern. Hinzu kommt noch, dass Wolfram an Luft oxidiert, sodass die ersten Schichten der Metallspitze mit einer Oxidschicht belegt ist.

Zur Spitzenreinigung wird die Spitze im UHV auf etwa 2000°C erhitzt. Daher ist an der STM-Kammer ein Spitzen-Annealing-Tool (in Abb. 3.2 9) angebracht. Jede frisch geätzte Spitze wird vor Benutzung damit geheizt. Außerdem können Spitzen gesäubert werden, die während einer STM-Messung Moleküle kontaminiert wurden.

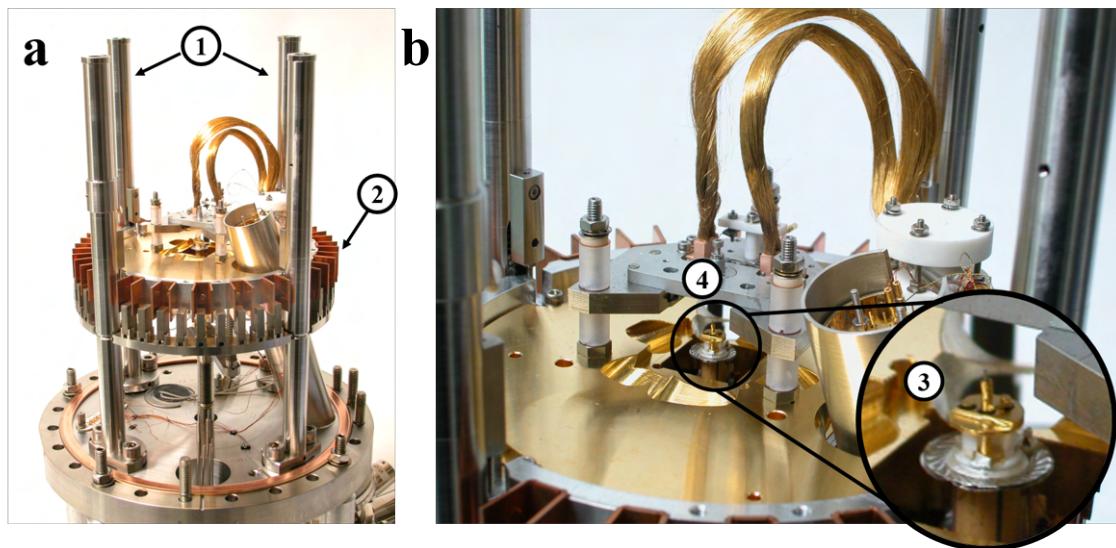


Abbildung 3.4: VT-STM von Scienta Omicron aus [215]. **a:** kompletter Mikroskopaufbau. **b:** Mikroskop im Detail. **1:** Federaufhängung **2:** Wirbelstromdämpfung **3:** Scanner mit STM-Spitze **4:** Probenposition

Das Spitzen-Annealing-Tool besteht aus einer selbst entwickelten Elektronenstoßheizung, deren Modell in Abb. 3.3 bei **b** gezeigt wird. Man erkennt den Querschnitt des Annealing-Tools, das im Wesentlichen aus einem Filament zur Elektronenstoßheizung der Spitze besteht. Die STM-Spitze wird auf positive Hochspannung von etwa 900 V gelegt. Dadurch werden die Elektronen, die aus dem Filament austreten, zur Spitze hin beschleunigt, sodass sich diese aufheizt. Das Filament wird von einem Gehäuse, welches sich auf negativem Potential befindet, abgeschirmt, um den Elektronenverlust zu minimieren.

Die exakte Bestimmung der maximal erreichbaren Temperatur an der Spitze mittels dieser Technik gestaltet sich als komplex, da eine direkte Temperaturmessung an der kritischen Stelle, nämlich unmittelbar an der Spitze, nicht realisierbar ist. Zur Abschätzung der Temperatur wurde daher ein experimenteller Ansatz gewählt, bei dem ein Edeldraht zum Schmelzen gebracht wurde. Angesichts des Schmelzpunkts von Edelstahl, der über 1400°C liegt,^[214] lässt sich schließen, dass eine ausreichend hohe Temperatur erreicht werden kann, um die Oxidschicht auf den Wolfram-Spitzen effektiv zu entfernen.

Ebenso ist die UHV-Apparatur mit Knudsen-Zellen ausgestattet. Der Verdampfer (**10**) ist mit der Präparationskammer verbunden, kann jedoch auch separat evakuiert und von der Hauptkammer isoliert werden. Nachdem man die Probe mithilfe des Manipulators in die richtige Position gebracht hat, wird ein im Verdampfer befindlicher Tiegel erhitzt, in dem sich die zu verdampfenden Moleküle befinden. Diese sublimieren im UHV ab einer bestimmten Temperatur, die von den intermolekularen Wechselwirkungen abhängig ist. Öffnet man den Shutter, gelangen die Moleküle in Gasphase auf die Probe und kondensieren. Die Dauer des Aufdampfprozesses bestimmt die Schichtdicke der Moleküle auf der Probe. Dieser Prozess ist in der Oberflächenphysik eine der relevantesten Methoden zur Erzeugung von dünnen Schichten.

In Kapitel 2.2 wurden die theoretische Funktionsweise eines STMs bereits erklärt. Abb. 3.4 zeigt ein Foto des hier verwendeten STMs, das sich in der Mikroskopkammer (Abb. 3.2 **3**) befindet. Bei **a** ist der Aufbau des STM dargestellt. Das STM ist auf einer Grundplatte montiert, welche über 4 Federn (**1**), die sich im Inneren der Edelstahl-Stäbe befinden, am Basisflansch aufgehängt ist.

Pendelbewegungen werden durch eine Wirbelstromdämpfung (2) gedämpft.

Bei Abb. 3.4 **b** ist bei **3** der Scanner zu sehen, auf dem die STM-Spitze platziert wird. Dieser kann sich mithilfe der Piezo-Motoren in x-, y- und z-Richtung bewegen. Die Spannung liegt an der Spitze an, während die Probe, die in den Schlitz bei **4** mit Hilfe eines Wobble-Sticks (Abb. 3.2 **11**) eingesetzt wird, auf Groundpotential liegt. Das bedeutet, dass die Probe kopfüber hängt und sich die Spitze von unten annähert. Es ist unbedingt darauf zu achten, dass keine frei beweglichen Objekte, wie beispielsweise Pulverrückstände, auf der Probe liegen, die von der Probenoberfläche herunterfallen können und die Spitze verdrecken oder einen darunter liegenden Stromkreis kurzschließen könnten.

3.3 Beschreibung des Elektrospray Aufbaus

Der gesamte Aufbau zur Elektrospray Deposition wurde in einer Glovebox mit Stickstoffatmosphäre platziert. Für den Transfer der Proben vom UHV-System in die Glovebox und zurück wurde ein für diese Anwendung spezieller Transportkoffer entwickelt. Abb. 3.5 **c** zeigt ein CAD-Modell des Koffers. Ein Wobble-Stick, der das *Omicron*-Probenplättchen aufnehmen kann, ist an der Oberseite befestigt. Diese Probenplättchen verfügen über eine Nase, die der Greifmechanismus des Wobble-Sticks umschließt, wie bei **a** dargestellt.

Zunächst wird die Probe in der Präparationskammer durch mehrere Sputter-Heiz-Zyklen atomar gereinigt und anschließend in das Load-Lock überführt, auf dem der Transportkoffer befestigt ist. Der Wobble-Stick nimmt die Probe auf und wird in den UHV-Transportkoffer eingezogen. Der Körper des Koffers besteht aus einem Flansch-Kreuz mit Fenstern, um den Vorgang beobachten zu können. Nachdem der Wobble-Stick vollständig zurückgezogen ist, wird er arretiert, und das Schiebeventil (in Abb. 3.5 **c** blau markiert) verschließt den Koffer UHV-dicht.

Bei **b** wird den Druckverlauf im geschlossenen UHV-Transportkoffer, der keine eigene Pumpe besitzt, als Funktion der Zeit gezeigt. Aus dem Fit geht hervor, dass der Druck um etwa $1,2 \cdot 10^{-5}$ mbar pro Minute ansteigt. Die Verweildauer der Probe im Transportkoffer während des Transfers beträgt maximal eine Stunde (in der Regel weniger als 10 Minuten) beträgt, sodass die Probe einem maximalen Druck von 10^{-3} mbar ausgesetzt ist. Experimentelle Beobachtungen mit dem STM zeigen, dass der Kristall nach einem Transfer im Koffer in die Glovebox und wieder zurück keine merkliche Kontamination durch Adsorbate aufweist.

Nachdem der Transportkoffer vom Load-Lock abgetrennt wurde, wird er an der Glovebox befestigt. Dort wird das Ventil geöffnet, der Kristall unter das Elektrospray gebracht, die Moleküle auf dem Substrat deponiert und anschließend die fertige Probe mit dem Wobble-Stick in den Koffer zurückgezogen. Dieser wird verschlossen zum UHV-System zurück getragen und auf das Load-Lock gesetzt. Nachdem die Vorpumpe ein Vakuum mit einem Druck von 10^{-3} mbar erzeugt hat, wird das Schiebeventil geöffnet und die Probe gelangt in das Load-Lock und, nachdem der Druck im Load-Lock ausreichend niedrig ist, in die Hauptkammer.

Abb. 3.6 zeigt oben den gesamten Elektrospray-Aufbau in der Glovebox. Die Glovebox entspringt der *X-Linie* der Firma *GS Glovebox Systemtechnik* gefertigt und filtert die Stickstoffatmosphäre kontinuierlich, sodass der Anteil an O₂ und H₂O-Molekülen unterhalb von 10 ppm gehalten wird. Der UHV-Transferkoffer ist an einen CF-Flansch an der Außenwand angeschraubt.

In dem CAD-Modell aus Abb. 3.6 befindet sich die Probe mit einem Gold-Kristall als Substrat auf bereits in der Glovebox und ist in dem dafür vorgesehenen Schlitz positioniert. Das Elektrospray-Setup wird unten nochmals detailliert gezeigt. Eine Spritzenpumpe von *World Precision Instruments* drückt den Stempel der Spritze, in der sich die Lösung befindet, mit einer konstanten

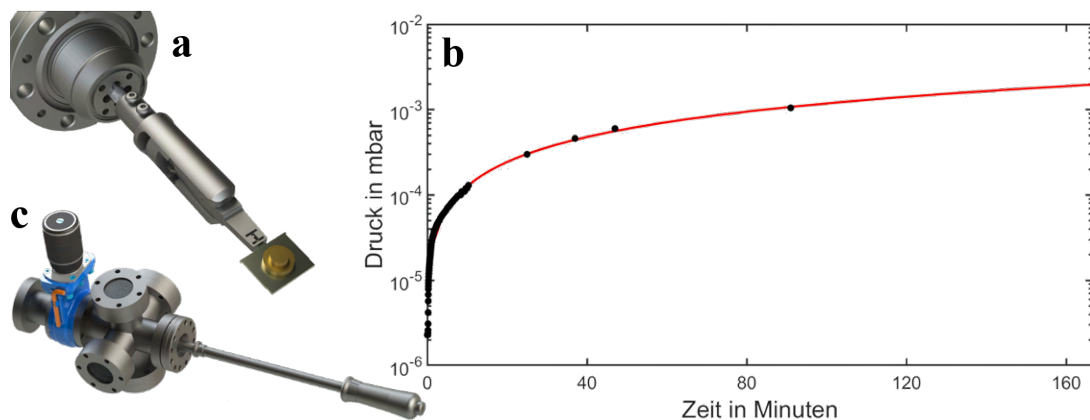


Abbildung 3.5: **a:** CAD-Modell vom Greifmechanismus des Wobble-Sticks mit Probenplättchen und Gold-Kristall. **b:** zeitabhängiger Druckanstieg des geschlossenen UHV-Transportkoffers. **c:** CAD-Modell des UHV-Transportkoffers bestehend aus einem Wobble-Stick, einem Flansch-Kreuz mit Fenstern und einem Schiebeventil (blau).

Geschwindigkeit nach unten. Aus dem Durchmesser der Spritze lässt sich so eine Vorschubrate berechnen, die sehr fein bis zu μl pro Stunde einstellen lässt. Die Kanüle der Spritze ist aus Edelstahl gefertigt und kann mit einer Hochspannungsquelle auf bis zu ± 10 kV gelegt werden. Die Probe befindet sich in einem Aluminium-Block, der auf einer beweglichen Plattform befestigt ist. Ein Elektromotor rotiert eine Gewindestange, auf der sich die Plattform bewegt, um in das Spray hinein oder heraus zu fahren. Sowohl die Spritzenpumpe als auch die Hochspannungsquelle und der Elektromotor können von außerhalb der Glovebox gesteuert werden. Dadurch sind keine weiteren Handlungen innerhalb der Glovebox erforderlich, nachdem die Probe positioniert wurde. Infolgedessen werden mögliche Druckveränderungen oder Luftverwirbelungen vermieden und das Elektrospray nicht beeinträchtigt.

Es gibt drei Positionen, in die der Aluminium-Block gefahren wird: Kalibration-Position **1**, Quarzkristall-Mikrowaage-Position **2** und Probenposition **3**.

Bei der Kalibration-Position befindet sich der linke Teil des Blocks unter der Kanüle und dient als Gegenelektrode zur Ausbildung des elektrischen Feldes. In der Position kann das Spray eingestellt und kalibriert werden. Eine Kamera, die von außerhalb der Glovebox platziert ist, filmt das Spray und beobachtet dessen Ausbildung und Mode. Hierbei wird eine intensive Beleuchtung verwendet, um eine klare Sicht auf das Spray sicherzustellen.

In Position **2** befindet sich eine Quarzkristall-Mikrowaage (in Abb. 3.6 braune Scheibe) unter der Kanüle, die eigentlich für die Bestimmung von Aufdampfraten im UHV verwendet wird. Diese Quarzkristall-Mikrowaage ist eigentlich für Vakuumanwendungen und die Detektion von Monolagen ausgelegt ist, wird aber zu qualitativen Zwecken der Sprühraten verwendet.

In der Probenposition wird die Probe unter das Zentrum des Elektrosprays gebracht. In der praktischen Anwendung wird das Spray zuerst auf der ersten Position justiert und stabilisiert, bevor die Probe unter die Kanüle gebracht und nach einer definierten Zeit wieder entfernt wird. Durch dieses Vorgehen werden mögliche Instabilitäten aufgrund von Ein- oder Ausschaltprozessen vermieden, die zu unkontrollierten Tropfenbildung führen könnten.

Die Stärke des elektrischen Feldes hängt auch von der Distanz zwischen der Kanüle und der Gegenelektrode ab. Eine größere Entfernung zwischen Kanüle und Aluminium-Block erfordert eine höhere Spannung an der Kanüle, um die Flüssigkeit zu ionisieren. Allerdings führt eine größere

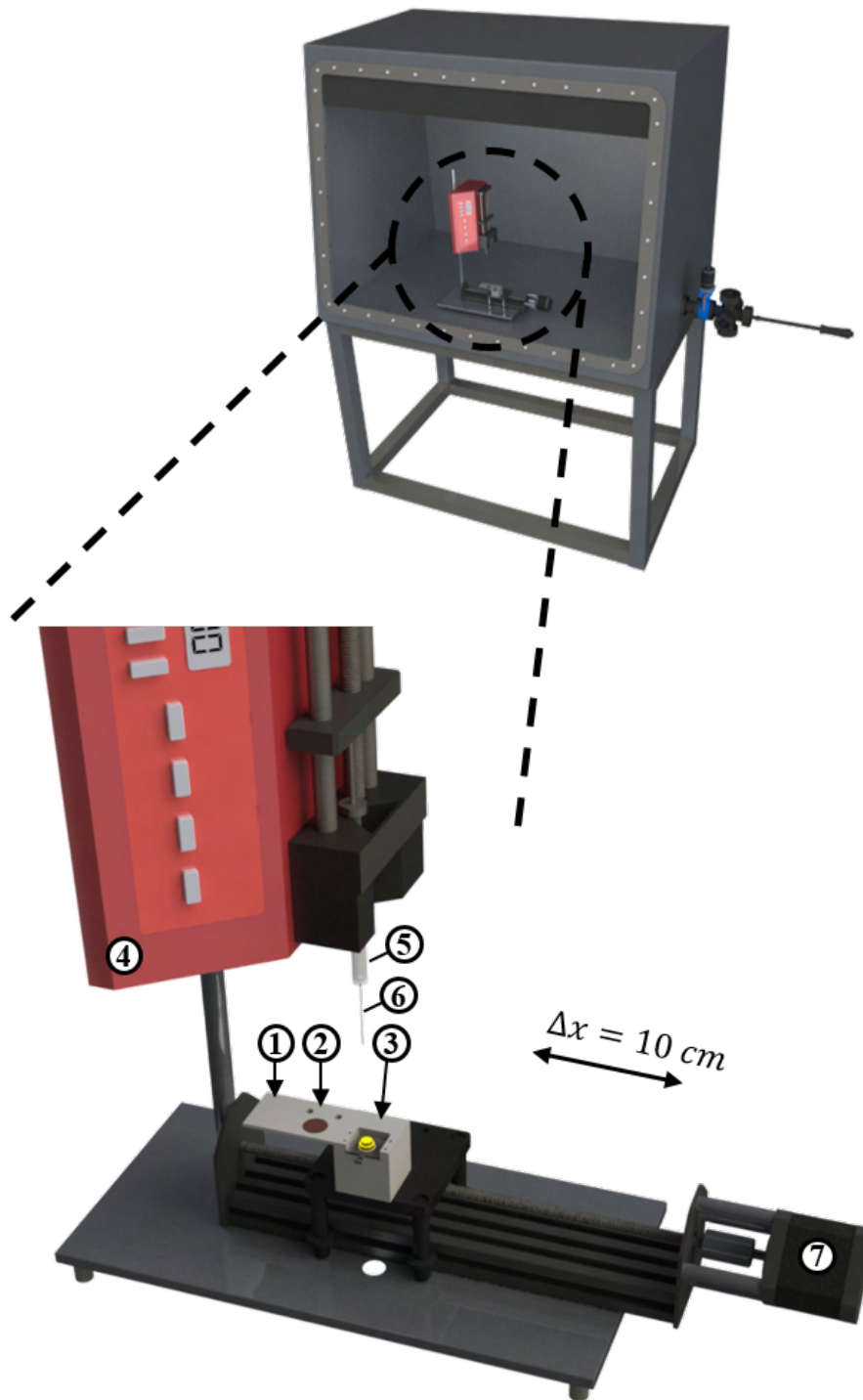


Abbildung 3.6: oben: Elektrospray-Aufbau in Glovebox. unten: Elektrospray-Aufbau im Detail mit Spritzenpumpe (4), Spritze (5) mit Edelstahl-Kanüle (6), Kalibration-Position (1), Quarzkristall-Mikrowaage (2), Probenposition (3) mit Probe (gold) und Elektromotor zur Probenpositionierung (7)

Distanz zu einer längeren Flugzeit und einer größeren Fläche, die vom Spray benetzt wird. Der Abstand zwischen Kanülenende und Aluminium-Block beträgt für die meisten Messungen **5 cm**. Das ist der maximale Abstand, ohne dass die erforderliche Spannung zu groß wird oder andere Objekte in der Umgebung die Ausbildung des elektrischen Feldes beeinflussen.

3.4 Charakterisierung des Elektrosprays

Im Folgenden wird das Elektrospray mittels verschiedener Techniken charakterisiert, wobei das Ziel darin besteht, den Prozess im verwendeten Aufbau zu verstehen. Diese Charakterisierung wurde im Verlauf der Aufbauarbeiten des Sprays kontinuierlich durchgeführt, was zur fortwährenden Optimierung des Setups geführt hat. Im Folgenden wird die endgültige Version des Verfahrens vorgestellt, die auch die Ergebnisse lieferte, die in den späteren Abschnitten präsentiert und diskutiert werden.

3.4.1 Moden des Elektrosprays

Die Untersuchung der verschiedenen Moden des Elektrosprays erfordert eine vertiefte Analyse und experimentelle Auswertung, da die Moden sich in ihrem Sprühverhalten stark voneinander unterscheiden. Im vorherigen Kapitel 2.1.1 wurden die theoretischen Grundlagen dieser Moden vorgestellt; jedoch offenbart sich die praktische Implementierung als komplexer als in der Theorie angedeutet. Dies ist darauf zurückzuführen, dass externe Faktoren wie Umgebungsdruck, Temperatur und Luftfeuchtigkeit einen Einfluss auf die Form des Sprühkegels ausüben und die Stabilität der Moden beeinträchtigen.

Abb. 3.7 zeigt den Elektrospray-Aufbau, der zur Charakterisierung außerhalb der Glovebox aufgebaut wurde. Dies ermöglicht eine schwingungsfreie Konstruktion, eine detailreiche Beobachtung des Sprays und eine intensive Beleuchtung des Aufbaus, was in der Glovebox so nicht möglich wäre. Ein Granitblock dient als Fundament, um niederfrequente Vibrationen zu minimieren. Das Spray wurde mit einer Kamera von Monacor (*AXC-2000BX*) mit einer Bildrate von 30 Bildern pro Sekunde aufgenommen. Eine LED leuchtet den Spraykegel intensiv aus, sodass dieser von der Kamera erfasst werden kann. Justage-Platten ermöglichen eine kontrollierte Bewegung des gesamten Aufbaus entlang aller 3 Achsen. So kann man das Spray als Funktion des Orts beobachten ohne, dass die Kamera verstellt werden muss. Eine an der Kanüle befestigte Krokodilklemme appliziert eine Hochspannung, was für die Zerstäubung erforderlich ist. Eine Präzisions-Spritzenpumpe drückt den Stempel der Spritze mit gleichbleibender Geschwindigkeit und sorgt so für eine konstante Förderung der Flüssigkeit. Diese wird im Folgenden als Vorschubrate Q mit der Einheit $\mu\text{l}/\text{min}$ bezeichnet. In den folgenden Untersuchungen werden Parameter wie der Abstand zwischen Kanüle und Gegenelektrode auf 5 cm und der Kanüledurchmesser auf 0,26 mm konstant gehalten.

Abb. 3.8 veranschaulicht die Form des Sprühkegels als Funktion von Vorschubrate Q und Spannung U unter Verwendung von reinem Methanol. Abhängig von der Konfiguration dieser beiden Parameter ergeben sich verschiedene Bereiche, die farblich gekennzeichnet sind. Zur Veranschaulichung der verschiedenen Moden werden repräsentative Kamerabilder neben dem Diagramm platziert, die den jeweiligen Elektrospray-Zustand zeigen. Eine verbindende Linie ordnet jedem Kamerabild die entsprechenden Parameter zu.

Bei niedrigen Spannungen befindet sich das Spray im Dripping Mode, der in der Grafik dunkelblau gefärbt ist. Das elektrische Feld ist hier nicht stark genug, um ausreichend Flüssigkeit zu

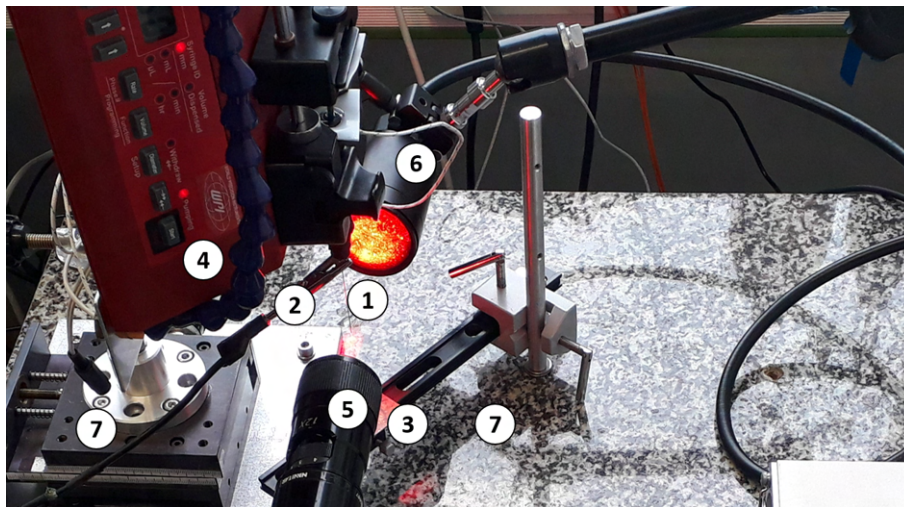


Abbildung 3.7: Foto des außerhalb der Glovebox installierten Elektrospray-Aufbaus zur Untersuchung der Elektrospray-Eigenschaften. **1:** Edelstahl-Kanüle **2:** Krokodilklemme zur Hochspannungsapplikation auf die Kanüle **3:** Gegenelektrode **4:** Präzisions-Spritzenpumpe **5:** Hochauflösende Kamera **6:** LED für die Ausleuchtung des Elektrosprays **7:** Granittisch als schwingungsfreie Unterlage **8:** Justage-Platten zur Positionierung des Aufbaus

ionisieren. Die Tropfen wachsen an bis sie zu groß sind und abreißen.

Im hellblau-gekennzeichneten Bereich bildet sich ein Strahl oder Jet aus. Die Flüssigkeit wird nach unten gezogen, aber die elektrostatische Abstoßung reicht nicht aus, um die Oberflächenspannung zu überwinden und Tröpfchen zu bilden.

Bei höheren Spannungen gelangt man in den gelben Bereich, in dem zwar einige geladene Tropfen entstehen und sich gegenseitig abstoßen, sodass sich ein Kegel bildet, jedoch eine Flüssigkeitssäule erhalten bleibt, was diesen Modus für die Probenherstellung ebenfalls ungeeignet macht. Im Gegensatz dazu erweist sich der rote Bereich als optimal für das Elektrospray. Hier ist die Spannung ausreichend hoch, um kleine geladene Tropfen zu erzeugen. Hier bildet sich der in Kapitel 2.1.1 besprochene „Cone-Jet Mode“ aus. Das Spray ist stabil und befindet sich für nachfolgende Charakterisierungen und Probenherstellung in diesem Bereich. Es ist jedoch anzumerken, dass mit Annäherung an den Rand des roten Bereichs die Stabilität des Sprays abnimmt und temporären Instabilitäten auftreten können, die zum Ausstoßen größerer Tropfen führen, sodass es für die Probenherstellung wichtig ist sich mittig innerhalb der roten Fläche zu befinden.

Der dunkelrote Abschnitt, der von der roten, gelben und blauen Fläche umschlossen ist, kennzeichnet einen Zustand, in dem das Spray sich im instabilen Cone-Jet Mode befindet. Das bedeutet, dass es mit einer hohen Frequenz in sich zusammenbricht und neu ausbildet, wodurch sich auch größere Tropfen lösen. Aus diesem Grund ist dieser Zustand nicht für die Probenherstellung geeignet.

Bei Überschreiten einer bestimmten Schwellenspannung ist der Sprühzustand durch Instabilitäten gekennzeichnet. Es entsteht entweder ein seitliches Spray (grüner Bereich) oder ein „Double-Spray“ (oranger Bereich), wobei auch ein Umschalten zwischen den beiden Zuständen möglich ist.

Durch das Anlegen einer Spannung von mehr als 4 kV, entsteht für geringe Vorschübe ein Triple-Spray (brauner Bereich), bei dem drei Sprühkegel im maximalen Abstand voneinander existieren. Die drei Sprühkegel können wie im Bild gleich stark ausgeprägt sein. Allerdings ist

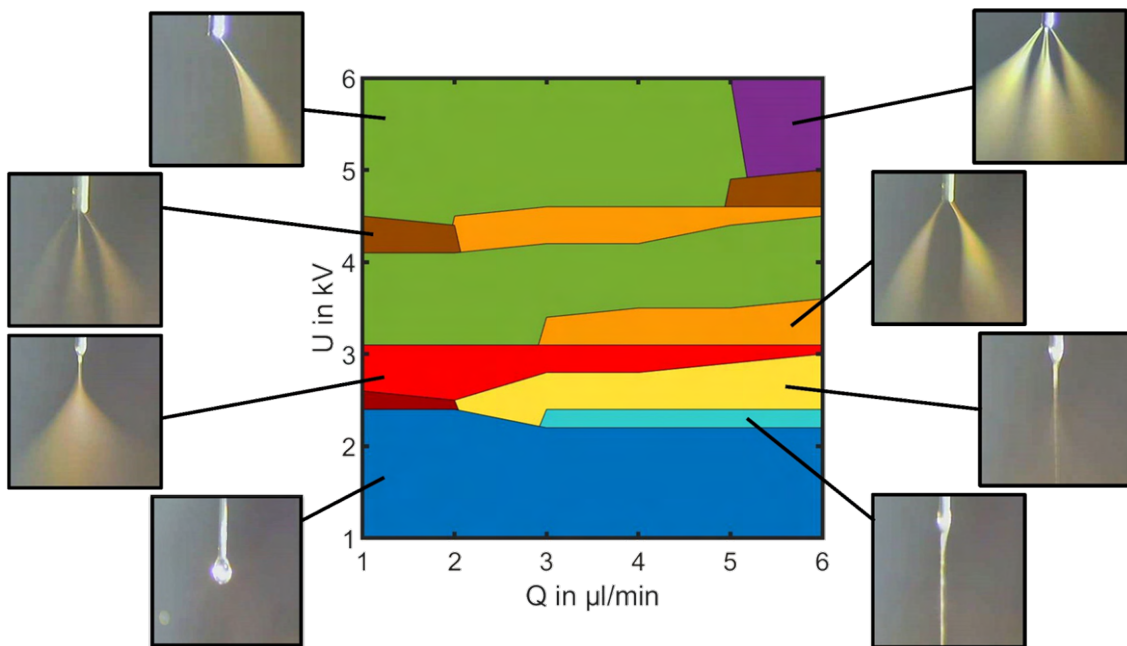


Abbildung 3.8: Vorschubrate Q gegen Spannung U für Elektrospray mit Methanol (Abstand Probe-Kanüle 5 cm, Kanüledurchmesser 0,26 mm) dunkelblau: Dripping Mode. hellblau: Jet. gelb: Spray+Jet. dunkelrot: Cone-Jet Mode (instabil). rot: Cone-Jet Mode. orange: Double-Spray. grün: seitliches Spray. braun: Triple-Spray. lila: Multijet.

es auch möglich, dass einer der drei Kegel stärker ausgeprägt ist als die anderen beiden und eine größere Flüssigkeitsmenge versprüht.

Unter hohen Spannungen und ausreichendem Flüssigkeitsvolumen bildet sich ein „Multijet“. Diese Konfiguration zeichnet sich durch eine Vielzahl von Sprühkegeln aus, die einander abstoßen. Dieser Zustand ist weniger stabil, kann jedoch für das Beschichten großer Oberflächen aufgrund der feinen Zerstäubung genutzt werden.^[216]

Anhand von Abb. 3.8 wird deutlich wie klein das Parameter-Fenster ist, das für die Probenerzeugung benutzt werden kann. Es ist bestimmt durch ausreichende aber nicht zu große Flüssigkeitsmengen und eine auf diese Menge präzise abgestimmte elektrische Feldstärke, um diese Flüssigkeitsmenge zu zerstäuben. Nun gilt es herauszufinden, wo innerhalb der dieses Fensters die beste Kombination aus Vorschubrate und Spannung liegt, sodass die kleinst möglichen Tröpfchen erzeugt werden.

Obwohl der Aufbau simpel ist, sind zahlreiche Effekte wie Oberflächenspannung, Viskosität und Leitfähigkeit des Lösungsmittels, Vorschubrate, Kanüledurchmesser und elektrische Feldstärke verantwortlich dafür welche Mode sich ausbreitet und unter welchen Umständen sie stabil ist. Deshalb lässt sich aus einer Messung oder durch Simulationen keine Vorhersage für ein anderes Experiment mit veränderten Lösemittleigenschaften treffen. Beispielsweise würde Abb. 3.8 für eine Methanol-Lösung mit darin enthaltenen Molekülen als für das Lösungsmittel allein. Aus diesem Grund muss man am besten direkt vor einer Probenerzeugung herausfinden, in welchem Bereich das Spray stabil im Cone-Jet Mode läuft. Dabei hilft eine gute Ausleuchtung und die Quarzkristall-Mikrowaage.

3.4.2 Qualitative Messungen der deponierten Masse mithilfe der Quarzkristall-Mikrowaage

Eine Quarzkristall-Mikrowaage (*engl.: Quartz Crystal Microbalance, QCM*) ist ein Instrument, das extrem empfindlich auf Massenänderungen auf der Oberfläche reagiert. Der Quarzkristall wird mithilfe des Piezo-Effekts zum Schwingen gebracht und auf eine spezifische Resonanzfrequenz eingestellt. Diese Frequenz ändert sich, wenn Masse auf der Oberfläche abgelegt wird. Durch die Messung der Änderung der Resonanzfrequenz kann man Rückschlüsse auf die Massenänderung ziehen. Somit können extrem kleine Massenzuwächse detektiert und quantifiziert werden. Man nutzt QCMs beispielsweise in im UHV, um die Verdampfungsrate bei der Probenherstellung mittels Aufdampfen zu kalibrieren.

In diesem Fall wird eine QCM dazu genutzt die durch das Elektrospray permanent deponierte Masse an Molekülen zu untersuchen. Hierbei wird der Quarzkristall besprüht und die Massenzunahme auf dem Kristall im Verlauf der Zeit gemessen. Die Ergebnisse der verschiedenen Messungen sind in Abb. 3.9 dargestellt. Die y-Achse repräsentiert die auf dem Kristall abgelegte Masse.

In dieser Messreihe wird das Lösungsmittel N,N-Dimethylformamid (DMF) ohne zugefügte Moleküle verwendet. Die grüne Kurve zeigt die Messung des Lösungsmittels. Es wird erwartet, dass aufgrund der Desorption des Lösungsmittels nach dem Sprühprozess keine remanente Masse abgeschieden wird. Tatsächlich ist ein Anstieg der aufgebracht Masse auf einen konstanten Wert zu beobachten, um diesen der Verlauf dann fluktuiert. Nach 20 Minuten wird der Sprühvorgang beendet und Wert für die die aufgebrauchte Masse fällt wieder auf den Ausgangswert zurück.

Dieser Verlauf lässt sich folgendermaßen erklären: Die Lösemitteltröpfchen verdampfen während der Flugzeit nicht vollständig, sondern gelangen auf die Oberfläche. Dort werden sie von der QCM erfasst. Anschließend desorbieren die Tröpfchen. Es stellt sich ein Gleichgewicht aus neu auftreffenden und Verdunstung ein. Diese Gleichgewichtsbildung unterliegt Schwankungen in der Größenverteilung der Tröpfchen. Man erkennt an Ausreißern nach oben, dass auch durchaus größere Tropfen das Spray verlassen und von der Waage registriert werden. Diese dampfen dann ab, sodass sich das Gleichgewicht wieder einstellt. Die Zeit des Verdunstungsprozesses kann nach dem Ausschalten abgeschätzt werden und liegt im Bereich weniger Sekunden. Dann fällt die Frequenz des Quarzkristalls wieder auf ihren ursprünglichen Wert zurück. Das nach einer Sprühzeit von 20 Minuten keine Nettomasse aufgebracht wurde, zeigt, dass beim Vorgang keine nachweisbaren Verunreinigungen auftreten, die anschließend auf der Oberfläche zurückbleiben.

Der blaue und der rote Graph aus Abb. 3.9 sind zur besseren Übersichtlichkeit über dem grünen Graphen positioniert. Aus diesem Grund wird auch die y-Achse in *arbitrary units (a.u.)* angegeben. Beide Kurven zeigen den Verlauf der Massenzunahme auf dem Quarzkristall für DMF-Lösungen mit Chevron GNR Molekülen. Dabei ist die GNR-Konzentration der blauen Kurve mit $c_{blau} = 50$ mg/l doppelt so groß wie die der roten mit $c_{rot} = 25$ mg/l.

Im Gegensatz zum Prozess der reinen Lösungsmittelzerstäubung zeigen die Graphen der Lösung eine positive Steigung. Nach Abschluss des Sprühprozesses wird eine Netto-Massenzunahme auf einen remanenten Endwert festgestellt, der den anfänglichen Wert zu Beginn des Sprühprozesses übersteigt. Diese Zunahme wird der Akkumulation von Molekülen auf der Oberfläche zugeschrieben, wodurch der positive Trend des Graphen als Indikator für die Depositionsrate interpretiert wird. Dieser Anstieg wird durch einen Fit an die Datenpunkte des Graphen ermittelt, wobei der Ein- und Ausschaltvorgang sowie einzelne Ausreißer, die durch das Auftreffen größerer Tropfen verursacht werden, vernachlässigt werden. Die Steigung der resultierenden Geraden liefert die Depositionsrate der GNRs auf dem Quarzkristall.

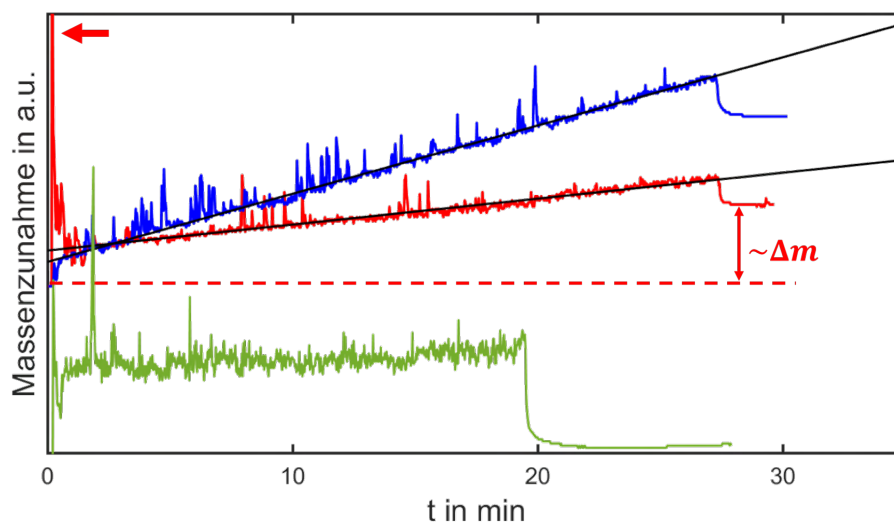


Abbildung 3.9: Massenzunahme auf der Quarzkristall-Mikrowaage in Abhängigkeit der Zeit für: grün: DMF pur. rot: Chevron GNR in DMF ($c_{rot} = 25 \text{ mg/l}$). blau: Chevron GNR in DMF ($c_{blau} = 50 \text{ mg/l}$).

Die Graphen, insbesondere der rote (siehe roter Pfeil), zeigen deutliche „Einschalteffekte“. Zu Beginn der Ausformung des Sprühkegels ist dieser nicht stabil, sodass es zu einer Tropfenbildung kommt. Solche Ereignisse sind bei der Probenherstellung auf jeden Fall zu vermeiden. Deshalb ist mein Vorgehen so, dass bei der Probenherstellung das Substrat in ein laufendes Spray, also im Gleichgewichtsfall, hineingefahren wird.

Es ist bemerkenswert, dass der rote Graph nach initialen Schwankungen durch den „Einschalteffekt“ zu einem niedrigeren Wert zurückkehrt, was darauf hindeutet, dass selbst größere Tropfen mit der Zeit verdunsten und die Messdaten somit valide bleiben. Anschließend zeigt der rote Graph ein ähnliches Verhalten wie der blaue Graph, mit dem primären Unterschied in der geringeren Steigung und folglich einer verringerten Depositionsrates. Angesichts der doppelten Konzentration, die im blauen Graphen repräsentiert wird, wäre zu erwarten, dass sich dieser Faktor auch in der Depositionsrates widerspiegelt. Tatsächlich gilt für die Steigung der roten Kurve m_{rot} :

$$m_{rot} = 0,4 \cdot m_{blau}$$

Das entspricht unter Berücksichtigung der Messfehler den Erwartungen. Über die Zeit und die Konzentration, kann man die aufgebrauchte Menge sehr präzise kontrollieren.

Bei einem Vergleich zwischen dem Spray mit reinem Lösungsmittel und dem Spray mit gelösten GNRs fällt auf, dass die Fluktuationen im grünen Verlauf im Vergleich zu den beiden oberen Verläufen erheblich stärker ausgeprägt ist. Die Graphen sollten durchaus vergleichbar sein, da sämtliche Parameter wie angelegte Spannung, Vorschubrate und Abstand zwischen Probe und Spitze bei allen drei Messungen identisch sind. Diese Diskrepanz lässt sich dadurch erklären, dass der Sprühkegel im Fall des grünen Graphen bei gleicher Spannung kleiner ist als bei den GNR-Lösungen, was zur Folge hat, dass mehr Tröpfchen pro Flächenelement die Oberfläche erreichen. Das Lösen von Molekülen verändert die Eigenschaften, wie beispielsweise die Oberflächenspannung des DMFs, was wiederum den Spraykegel beeinflusst. Dies ist jedoch auf den Kamerabildern, die die Kegelbildung überprüfen, nicht nachweisbar.

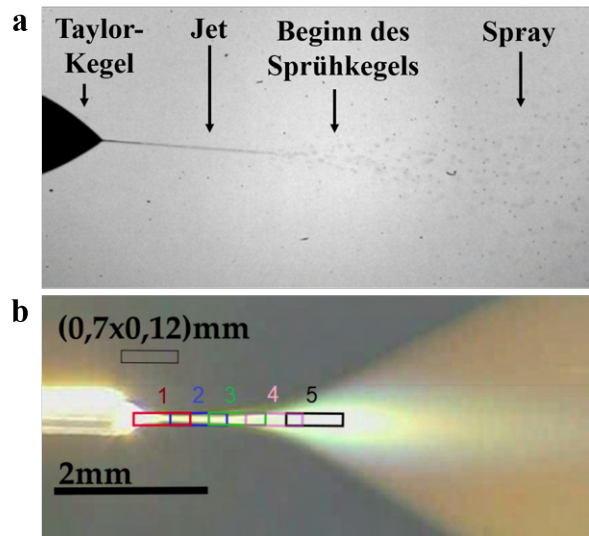


Abbildung 3.10: **a:** Visualisierung des Elektrosprays mithilfe einer Highspeed-Kamera bei einer Bildrate von 20.000 Frames pro Sekunde. **b:** Elektrospray mit markierten Positionen, an denen Aufnahmen mit 180.000 Frames pro Sekunde aufgezeichnet wurden.

Die Quarzkristall-Mikrowaage bietet eine schnell durchführbare Möglichkeit neue Lösungsmittel zu evaluieren, optimale Sprühparameter hinsichtlich kleinster Tröpfchenbildung und eines ausgehenden Sprühkegels zu ermitteln sowie Depositionsraten verschiedener Lösungskonzentrationen miteinander zu vergleichen.

3.4.3 Analyse der Tröpfchen unter Verwendung einer Highspeed-Kamera

Um die Eigenschaften der Tröpfchen des Elektrosprays umfassend zu analysieren wurde anstatt der Monacor-Kamera eine Highspeed-Kamera mit einer Bildrate von bis zu 180.000 Frames pro Sekunde verwendet, die bei maximaler Vergrößerung die einzelnen Tröpfchen während des Flugs abbilden soll. Abb. 3.10 zeigt bei **a** eine Aufnahme der Highspeed-Kamera, bei der die Entstehung des Sprühkegels beobachtet werden kann. Im Versuch wurde das Elektrospray vertikal aufgebaut. Aus Gründen der Platzierung sind die Bilder um 90° gedreht, sodass der Sprühverlauf von links nach rechts dargestellt ist. Der Taylor-Kegel, am linken Rand erkennbar, geht in einen feinen Jet über, der schließlich in diskrete kleine Tröpfchen fragmentiert. Diese Tröpfchen beginnen sich aufgrund elektrostatischer Abstoßung voneinander zu entfernen, was zur Aufweitung des Sprühkegels führt.

Während die Highspeed-Kamera die Tropfen einzeln sichtbar macht, zeigt eine herkömmliche Kamera bei guter Beleuchtung bei **b** von Abbildung 3.10 nur einen diffusen Nebel, der das einfallende Licht reflektiert. In Abb. 3.10 **b** sind die spezifischen Regionen markiert, an denen im Folgenden detaillierte Aufnahmen mit der Highspeed-Kamera gemacht wurden. Je nach Eigenschaften des Lösungsmittels und Spray-Parametern kann die Ausbildung des Taylor-Kegels unterschiedlich sein. Deswegen legt Position 1 die übrigen Positionen fest. Position 1 ist so definiert, dass etwas des unteren Teil des Kegels im Kamerabild zu sehen ist. Aufgrund der geringen Tiefenschärfe können ausschließlich Tröpfchen innerhalb einer äußerst schmalen Schärfenebene erfasst werden. Folglich ist es möglich, die Tröpfchen im oberen Bereich des Sprühkegels aufzuzeichnen, während bei

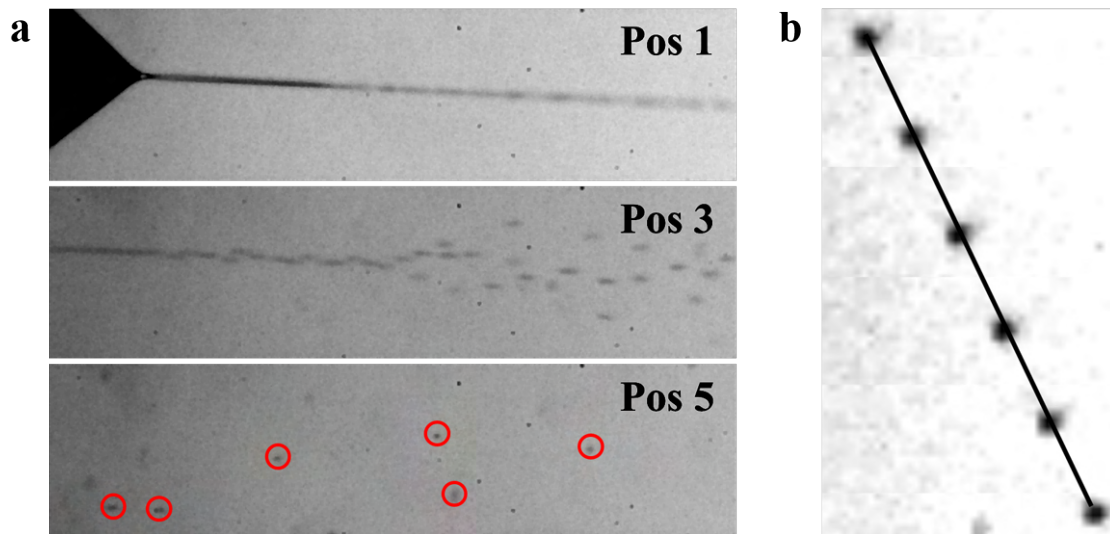


Abbildung 3.11: **a:** exemplarische Aufnahmen des Elektrosprays mit Methanol mit einer Highspeed-Kamera bei maximalem Zoom mit 180.000 Frames pro Sekunde an den Positionen 1, 3 und 5 aus Abb. 3.10 unten. **b:** Verlaufsanalyse der Tröpfchenbewegung über einen Zeitraum von 6 Frames zur Ermittlung der Tropfengeschwindigkeit.

zunehmender Ausbreitung des Sprühkegels immer weniger Tröpfchen innerhalb der Fokusebene liegen. Unterhalb von Position 5 wurde keine Aufnahme mehr vorgenommen, da kaum Tröpfchen innerhalb des technisch möglichen Zeitintervalls von 2000 Frames sichtbar waren.

Abb. 3.11 zeigt bei **a** 3 exemplarische Aufnahmen an den Positionen 1, 3 und 5 aus Abb. 3.10. Während in Position 1 der untere Teil des Taylor-Kegels zu sehen ist und die Tröpfchen in Position 3 beginnen zu dispergieren, verblasst in Position 5 das charakteristische Spraybild und vermittelt den Eindruck einzelner disjunkt erscheinender Tröpfchen.

In Abb. 3.11 **b** ist eine Überlagerung von 6 Frames dargestellt, welche den selben Tropfen zu aufeinanderfolgenden Zeiten zeigen. Hierbei ist $\Delta t = \frac{1}{180000}$ s. Damit kann die Trajektorie des Tropfens nachvollzogen werden kann. Aus Kalibriermessungen ist bekannt, dass ein Pixel einer Größe von $1,4 \mu\text{m} \times 1,4 \mu\text{m}$ entspricht. Somit kann die Strecke, die das Tröpfchen zwischen aufeinanderfolgenden Frames zurücklegt, in Pixeln gemessen, in μm umgerechnet und unter Berücksichtigung des bekannten Zeitintervalls von $\frac{1}{180000}$ s zwischen den Frames die Geschwindigkeit des Tröpfchens berechnet werden. Bei dieser Methode wird eine dreidimensionale Bewegung in ein zweidimensionales Problem umgewandelt, wodurch jegliche Bewegung außerhalb der Fokusebene vernachlässigt wird. Daher ist es von Bedeutung, nur solche Tröpfchen für die Geschwindigkeitsmessung zu verwenden, die während ihrer Bewegung stets scharf abgebildet werden, sodass die Geschwindigkeit in der Bildebene vernachlässigbar ist. Für jeden Datensatz wurden stets mindestens 20 Tröpfchen untersucht. Die Fehlerbalken ergeben sich aus dem statistischen Fehler der jeweiligen Messreihe.

In Abb. 3.12 ist die ermittelte Geschwindigkeit der Tröpfchen in Abhängigkeit der zurückgelegten Wegstrecke für das Lösemittel Aceton bei einer Spannung von $U = 3,5$ kV und einem Vorschubrate $Q = 3 \frac{\mu\text{l}}{\text{min}}$ dargestellt. Die Darstellung beginnt bei Position 3. Erst ab dieser Position ist es zuverlässig gelungen einzelne Tröpfchen zu identifizieren und zu tracken.

Nach dem Ablösen vom Taylor-Kegel erfahren die Tröpfchen eine signifikante Beschleunigung,

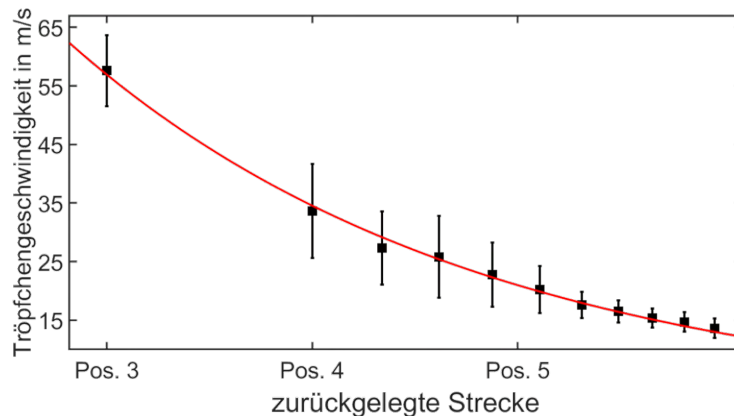


Abbildung 3.12: Tröpfchengeschwindigkeit aufgetragen gegen die zurückgelegte Strecke für Aceton, $U = 3500 \text{ V}$, $Q = 3 \mu\text{l}/\text{min}$, Fit einer Exponentialfunktion in rot an die Messdaten.

was zu einer Geschwindigkeit von $57,6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ an der Position 3 führt. Im weiteren Verlauf wird eine Verlangsamung der Tröpfchen aufgrund der Stokes'schen Reibungskraft beobachtet, was in einem exponentiellen Abfall der Geschwindigkeit resultiert, dargestellt durch den roten Fit. Schließlich verlassen die Tröpfchen den Beobachtungsbereich mit einer Geschwindigkeit von $13,6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$. Es wird angenommen, dass sich ein dynamisches Gleichgewicht etabliert, welches im dargestellten Plot möglicherweise noch nicht vollständig erreicht ist. Dieses Gleichgewicht setzt sich zusammen aus der Gewichtskraft, der elektrischen Kraft, die durch das elektrische Feld auf die geladenen Tröpfchen ausgeübt wird, und der Reibungskraft.

In Abb. 3.13 ist bei **a** der Geschwindigkeitsabfall innerhalb der Position 4 für verschiedene Spannungen (3250 V , 3500 V und 3600 V) zu sehen. Auch hier wird der Geschwindigkeitsverlauf durch eine abfallende Exponentialfunktion, die an die Messdaten gefittet wurde, nachvollzogen. Man erkennt, dass eine höheren Spannung auch zu einer höheren Anfangsgeschwindigkeit führt. Dieser Zusammenhang wird gerade in **b** exemplarisch für die markierten Positionen deutlich. Eine erhöhte Spannung resultiert einerseits in einer größeren Ladung, die von einem Tropfen transportiert wird. Dieser Aspekt wird später in der Analyse näher erörtert und verstärkt die Coulomb-Abstoßung zwischen den benachbarten Tropfen. Andererseits erfahren die Tröpfchen aufgrund eines intensiveren elektrischen Feldes eine größere Beschleunigung, bedingt durch die Feldüberhöhung an der Kanüle.

Man erkennt, dass die terminale Geschwindigkeit, mit der Tröpfchen die Oberfläche der Probe erreichen, durch das Kräftegleichgewicht von antreibender Feldkraft und entgegenwirkender Stokes'schen Reibungskraft bestimmt ist. Das bedeutet, dass die Endgeschwindigkeit für alle Tropfen ungefähr gleich groß ist. Bei Elektrospray-Aufbauten, die im Vakuum operieren, gibt es den Ansatz durch ein Gegenfeld vor dem Substrat die Teilchen abzubremesen, da sie dort nicht während des Flugs durch Reibung gebremst werden.^[125] Diese Maßnahme muss im vorliegenden Setup nicht getroffen werden.

In Abb. 3.14 werden die spannungsabhängigen Geschwindigkeiten der Tröpfchen für die verschiedenen Lösungsmittel Methanol, Aceton und DMSO gezeigt. Diese Lösungsmittel lassen sich in zwei Kategorien unterteilen: Einerseits Methanol und Aceton, die eine Spannung von $3200 - 3700 \text{ Volt}$ erfordern und Tröpfchengeschwindigkeiten an Position 4 im Bereich von $15 - 30 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ erreichen; andererseits DMSO, welches bei einer Spannung zwischen $47000 - 5200 \text{ Volt}$ gesprüht wird und Geschwindigkeiten der Tröpfchen an Position 4 zwischen $48 - 65 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ aufweist.

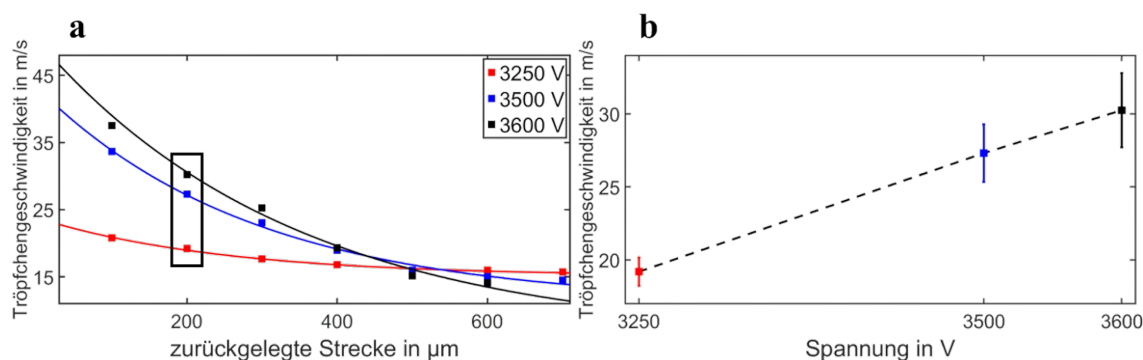


Abbildung 3.13: **a:** Tröpfchengeschwindigkeit aufgetragen gegen die zurückgelegte Strecke mit gefitteten Exponentialfunktionen in Position 4 bei einer Vorschubrate $Q = 3 \mu\text{l}/\text{min}$ für Aceton, $U_1 = 3250 \text{ V}$ (rot), $U_2 = 3500 \text{ V}$ (blau), $U_3 = 3600 \text{ V}$ (schwarz). **b:** Tröpfchengeschwindigkeit aufgetragen gegen die Spannung der entsprechenden Messpunkte aus **a** für Aceton, Pos. 4, Verbindung der Messpunkte durch eine gestrichelte Linie, die als visuelle Leitlinie dient.

Lösungsmittel	Strukturformel	T [mN/m]	η [mPa·s]	σ [S/m]
Methanol ^[99]	CH ₃ OH	22,1	0,54	$1,5 \cdot 10^{-7}$ ^[100]
Aceton ^[101]	C ₃ H ₆ O	23,0	0,31	$4,9 \cdot 10^{-7}$ ^[100]
Dimethylsulfoxid (DMSO) ^[105]	C ₂ H ₆ OS	42,9	1,99	$2 \cdot 10^{-7}$ ^[100]

Tabelle 3.1: T: Oberflächenspannung; η : Viskosität, σ : elektr. Leitfähigkeit; Werte für T aus [112]; Werte für η aus [113]

In Tabelle 3.1, die eine verkürzte Form von Tabelle 2.1 darstellt, sind die für das Elektrospray relevanten Parameter (Oberflächenspannung, Viskosität, elektrische Leitfähigkeit) von Methanol, Aceton und DMSO zu sehen. Im Vergleich zu Methanol und Aceton weist DMSO signifikante Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften wie Viskosität und insbesondere Oberflächenspannung auf. Diese charakteristischen Unterschiede bedingen, dass zur Bildung von DMSO-Tröpfchen ein deutlich intensiveres elektrisches Feld erforderlich ist, verglichen mit den Anforderungen für die Tröpfchenbildung bei Methanol und Aceton. Dieses erhöhte elektrische Feldstärke manifestiert sich in einer höheren Geschwindigkeit der Tröpfchen. Für alle Flüssigkeiten gilt, dass eine gesteigerte Spannung zu einer stärkeren Beschleunigung der Tropfen führt.

Methanol und Aceton unterscheiden sich in den für das Elektrospray relevanten Eigenschaften aus Tabelle 3.1 vor allem in der Leitfähigkeit, nämlich um den Faktor 3,3. Da die Oberflächenspannung T ungefähr gleich ist, ist auch die gleiche elektrische Feldstärke nötig, um einen Tropfen zu formen. Allerdings geht aus Abb. 3.14 hervor, dass die Aceton-Tröpfchen mit einer höheren Leitfähigkeit bei gleicher Spannung über eine größere Geschwindigkeit verfügen als die von Methanol mit einer geringeren Leitfähigkeit. Dieser Zusammenhang wird auch in der Literatur beobachtet.^[106]

In Abb. 3.15 **a** ist die Geschwindigkeit der Methanol-Tröpfchen in Position 4 bei verschiedenen Vorschubraten in Abhängigkeit von der zurückgelegten Strecke innerhalb von Position 4 bei konstanter Spannung von 3,5 kV dargestellt. Bei einer Vorschubrate $Q = 2 \mu\text{l}/\text{min}$ (rot) scheinen die Tropfen bereits die Gleichgewichtsgeschwindigkeit erreicht zu haben. Dagegen befinden sich die Tröpfchen bei einer Vorschubrate $Q = 3 \mu\text{l}/\text{min}$ (blau) aufgezeichnet und befindet sich Abbremsvorgang. Für eine Vorschubrate $Q = 4 \mu\text{l}/\text{min}$ (schwarz) weisen die Tröpfchen noch höhere

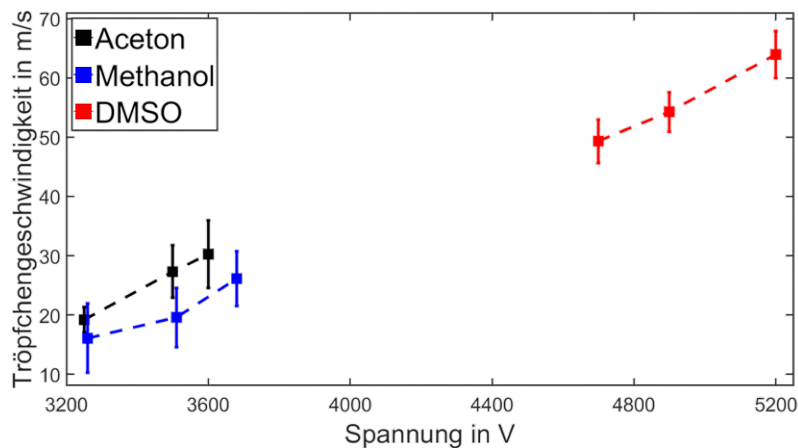


Abbildung 3.14: Tröpfchengeschwindigkeit aufgetragen gegen die Spannung für Tropfen am Anfang von Position 4 bei einer Vorschubrate $Q = 3 \mu\text{l}/\text{min}$ für Aceton (schwarz), Methanol (blau) und DMSO (rot), Verbindung der Messpunkte durch eine gestrichelte Linie, die als visuelle Leitlinie dient.

Geschwindigkeiten auf.

Ein Vergleich der Tröpfchengeschwindigkeiten als Funktion der Vorschubraten Q zu Beginn der Position 4 ist in Abb. 3.15 **b** dargestellt. Es lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der Tröpfchen und der Vorschubrate erkennen. Die Flüssigkeit bildet am Ende des Taylor-Kegels einen feinen Jet, aus dem die Tröpfchen später hervorgehen, wie bei Abb. 3.15 **c** dargestellt. Um die Geschwindigkeit v einer Flüssigkeit zu berechnen, die durch den Jet mit dem Durchmesser D_{Jet} fließt, kann man die Formel für die Fließgeschwindigkeit in einem Rohr verwenden. Die Formel lautet:

$$v = \frac{Q}{A} = \frac{Q}{\pi(D_{\text{Jet}}/2)^2} \quad (3.2)$$

Anhand Gl. 3.2 wird deutlich, dass es linearer Zusammenhang zwischen der Vorschubrate Q und der Tröpfchengeschwindigkeit v besteht, der auch in Abb. 3.15 **b** beobachtet wird. Allerdings liegt zwischen der Geschwindigkeit $v_{Q=2\mu\text{l}/\text{min}}$ ($=10,7 \text{ m/s}$) und $v_{Q=4\mu\text{l}/\text{min}}$ ($=36 \text{ m/s}$) ungefähr der Faktor 3,36 und nicht 2, was aus Gl. 3.2 folgt.

Diese Diskrepanz lässt sich durch die Berücksichtigung zusätzlicher Einflussfaktoren auf die Tröpfchengeschwindigkeit erklären. Dazu gehören die Größe der Tröpfchen, welche die Stokes'sche Reibungskraft beeinflusst, sowie Ladung der Tröpfchen und elektrische Feldstärke, die während der Tröpfchenbildung wirkt. Weiterhin spielt der Durchmesser des Jets D_{Jet} eine wesentliche Rolle. Diese Faktoren können nicht exakt bestimmt werden, sodass die Messdaten von der theoretischen Erwartung aus Gl. 3.2 abweichen.

In Abb. 3.16 wird der Einfluss der Spannung U auf den Probenstrom I , der während des Elektrospray-Prozesses am Substrat abfließt, bei unterschiedlichen Vorschubraten dargestellt. Dazu wurde ein hochpräzises Elektrometer (Keithley 6517B) verwendet, das in der Lage ist, äußerst geringe Ströme zu messen. Dadurch war es möglich, den Strom während des Betriebs des Elektrosprays zu erfassen. Es zeigt sich, dass eine Steigerung der Spannung U eine Zunahme des abfließenden Probenstroms I zur Folge hat. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass durch die Intensivierung des elektrischen Feldes eine vermehrte Ionisierung der Lösemittelmoleküle stattfindet, die anschließend auf dem Substrat auftreffen. Jedoch ist die Beziehung zwischen der Spannung U und dem Probenstrom I nicht linear. Bei einer Erhöhung der Spannung erreicht der Probenstrom I

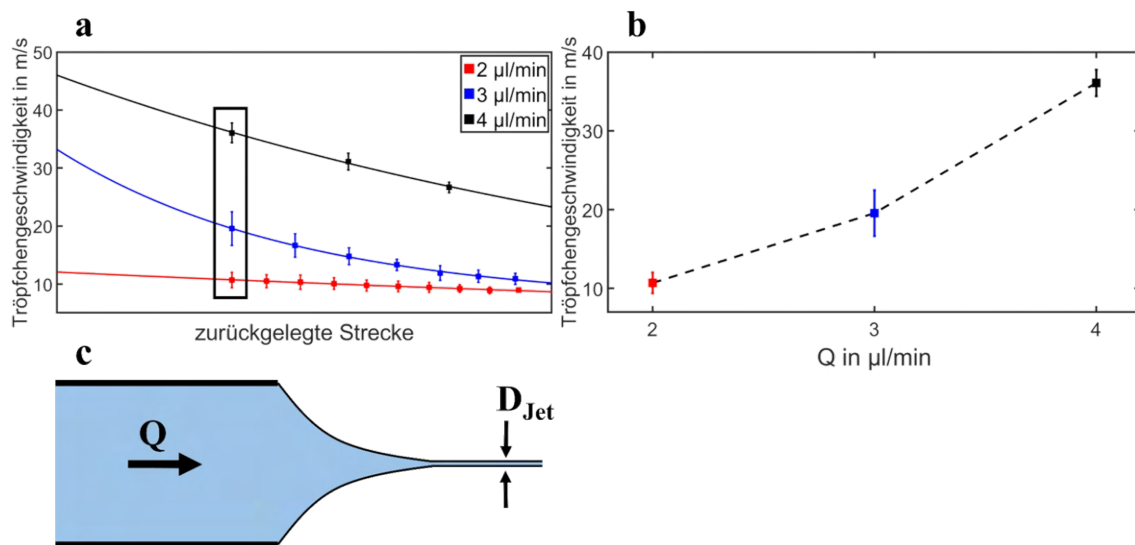


Abbildung 3.15: **a:** Geschwindigkeit der Tröpfchen für Methanol aufgetragen gegen die zurückgelegte Wegstrecke innerhalb von Position 4 mit $U = 3500$ V für $Q = 2 \mu\text{l}/\text{min}$ (rot), $Q = 3 \mu\text{l}/\text{min}$ (blau) und $Q = 4 \mu\text{l}/\text{min}$ (schwarz). **b:** Tröpfchengeschwindigkeit aufgetragen gegen die Vorschubrate Q der gekennzeichneten Messpunkte aus **a**, Verbindung der Messpunkte durch eine gestrichelte Linie, die als visuelle Leitlinie dient. **c:** Skizze des Taylor-Kegels mit Jet mit dem Jetdurchmesser D_{Jet} .

ein Plateau, auf dem er konstant bleibt. Der Grund dafür ist, dass der Cone-Jet Mode bei einer zu hohen Ladungsträgerdichte zusammenbrechen würde und daher die Ladungsträgerdichte limitiert, sodass der Strom nicht weiter ansteigt. Bei Spannungen über 3,7 kV ist das elektrische Feld so stark, dass es zur Bildung neuer Ladungsträger kommt. Dies führt zum Zusammenbruch des Cone-Jet Modes und zur Entwicklung eines Double-Sprays (vgl. Abb. 3.8).

Außerdem erkennt man, dass eine Erhöhung der Vorschubrate Q zu einer Steigerung des Stroms führt, der am Substrat abfließt. Eine Erhöhung der Vorschubrate führt zu **a**) einer Vergrößerung der Tröpfchen führen und/oder **b**) zu einer Vermehrung der Anzahl der Tröpfchen pro Zeitintervall (bei gleichbleibender Ladung pro Tröpfchen). Würde ausschließlich der Fall **b**) vorliegen, würde eine Verdopplung der Vorschubrate Q auch zu einer Verdopplung des Probenstroms I führen. Diesen Zusammenhang zeigen die Messdaten aus Abb. 3.16 **a** nicht. Daraus kann gefolgert werden, dass eine Vergrößerung der Vorschubrate Q auch zu einer Vergrößerung des Tröpfchendurchmessers führen.

Eine potenzielle Fehlerquelle in der Anwendung der Moleküldeposition, die eine Beeinträchtigung der Ergebnisse verursachen könnte, ist die mögliche Fragmentierung der Moleküle durch die Anwendung von Hochspannung. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde Aceton, das GNR-Precursor (aus Abb. 2.17) gelöst enthielt, unter Hochspannung versprüht. Polymere und GNRs zeichnen sich durch Inertheit aus,^[15] während die Precursor-Moleküle aufgrund ihrer reaktiven Halogen-Gruppen potentiell anfällig für die Ionisation unter Einfluss eines elektrischen Feldes sind. Daher besteht die Annahme, dass diese Moleküle am ehesten ionisiert werden und unerwünschte Reaktionen unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes auslösen könnten.

In Abb. 3.16 **b** wird der Stromverlauf für Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen der Precursormoleküle dargestellt, wobei die Vorschubrate Q konstant bei $3 \mu\text{l}/\text{min}$ und die Spannung U konstant bei 3 kV gehalten wurden. Die Analyse der Daten zeigt keine signifikante Zunahme des

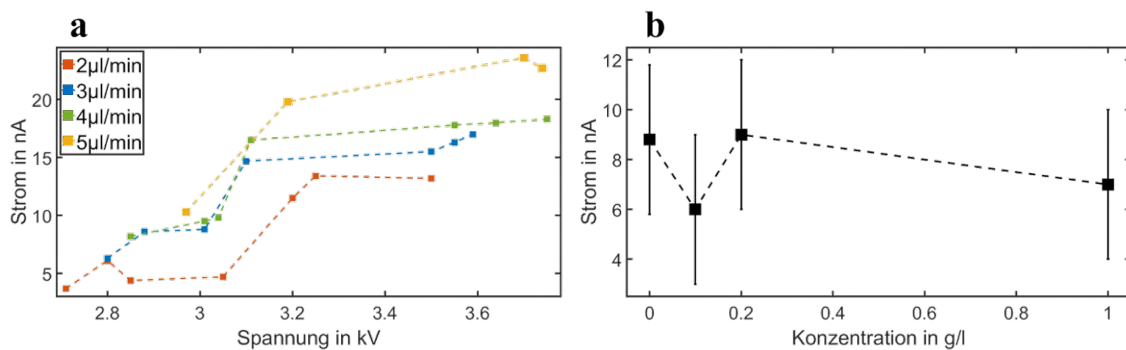


Abbildung 3.16: **a:** Probenstrom I aufgetragen gegen die angelegte Spannung U für Aceton für $Q = 2 \mu\text{l/min}$ (rot), $Q = 3 \mu\text{l/min}$ (blau), $Q = 4 \mu\text{l/min}$ (grün) und $Q = 5 \mu\text{l/min}$ (gelb). **b:** Probenstrom I aufgetragen gegen die Konzentration c an gelösten GNR Precusorn für Aceton bei mit $Q = 3 \mu\text{l/min}$ und $U = 3 \text{ kV}$.

Stroms bei Zugabe der Precursormoleküle. Dies deutet darauf hin, dass das angelegte elektrische Feld nicht ausreichend stark ist, um eine Ionisation der Moleküle zu bewirken. Folglich kann geschlossen werden, dass unter den gegebenen Bedingungen keine unerwünschte Fragmentierung der Moleküle durch das elektrische Feld stattfindet.

Das Ziel der Untersuchung des Elektrosprays mit der Highspeed-Kamera besteht neben dem Ausschließen von möglichen Fehlerquellen darin die Einstellungen dahingehend zu treffen, dass man möglichst kleine Tröpfchen erzeugt. Abb. 3.17 zeigt die Untersuchungen zur Tröpfchengröße. In **a** sind die mittleren Tröpfchengrößen von Aceton an den verschiedenen Messpositionen dargestellt. Diese Daten werden den Aufnahmen mit der Highspeed-Kamera entnommen, wie beispielsweise aus Abb. 3.11 **a**. Dabei lässt sich keine eindeutige Veränderung des Tröpfchendurchmessers innerhalb des Beobachtungsfensters von insgesamt etwa 2,5 mm feststellen. Da es nicht möglich ist die Tröpfchen im unteren Teil des Sprays abzubilden, können keine Aussagen über das Verdampfen des Lösungsmittels während des Flugs getroffen werden.

Abb. 3.17 **b** zeigt eine Zunahme der Tröpfchengröße für Aceton bei gesteigerten Vorschubraten. In der Diskussion zu Abb. 3.16 wurde bereits eine vergrößerter Tröpfchendurchmesser bei höheren Q postuliert. Diese Hypothese wird von Abb. 3.17 **b** gestützt. In der Literatur wird ebenfalls ein Zusammenhang von Vorschubrate Q und der Größe der Tröpfchen beschrieben. Kim et al. beobachten einen nicht linearen Anstieg der Tröpfchendurchmesser bei steigender Vorschubrate.^[115] Allerdings wird die Abweichung von der Linearität, sowohl in der Theorie^[217, 218] als auch in der Praxis^[115] erst bei höheren Vorschubraten deutlich.

Abb. 3.17 **c** zeigt die gemessenen Größen der Tröpfchen von Methanol (blau), Aceton (schwarz) und DMSO (rot) in Abhängigkeit von der angelegten Spannung. Auffällig ist, dass das Elektrospray für DMSO signifikant größere Tropfen erzeugt, während die Aerosole von Methanol und Aceton in etwa vergleichbare Größen aufweisen. Aus den Daten lässt sich kein Spannungsabhängigkeit der Tröpfchengröße feststellen, da diese für jedes Lösemittel im Rahmen der Messungenauigkeit konstant bleibt. In Übereinstimmung mit Tabelle 3.1 übertrifft DMSO sowohl Aceton als auch Methanol in Bezug auf die Werte für Oberflächenspannung und Viskosität. Laut Literatur stehen beide Eigenschaften in direkter Beziehung zur Größe der Tröpfchen,^[115, 219] wobei höhere Werte jeweils zu größeren Tröpfchendurchmessern führen. Darin findet sich die Erklärung für die erhöhten Tröpfchengrößen von DMSO im Vergleich zu Methanol und Aceton. Die Viskosität von Aceton liegt etwas unter der von Methanol und im Diagramm verläuft die schwarze Aceton-Linie ebenfalls

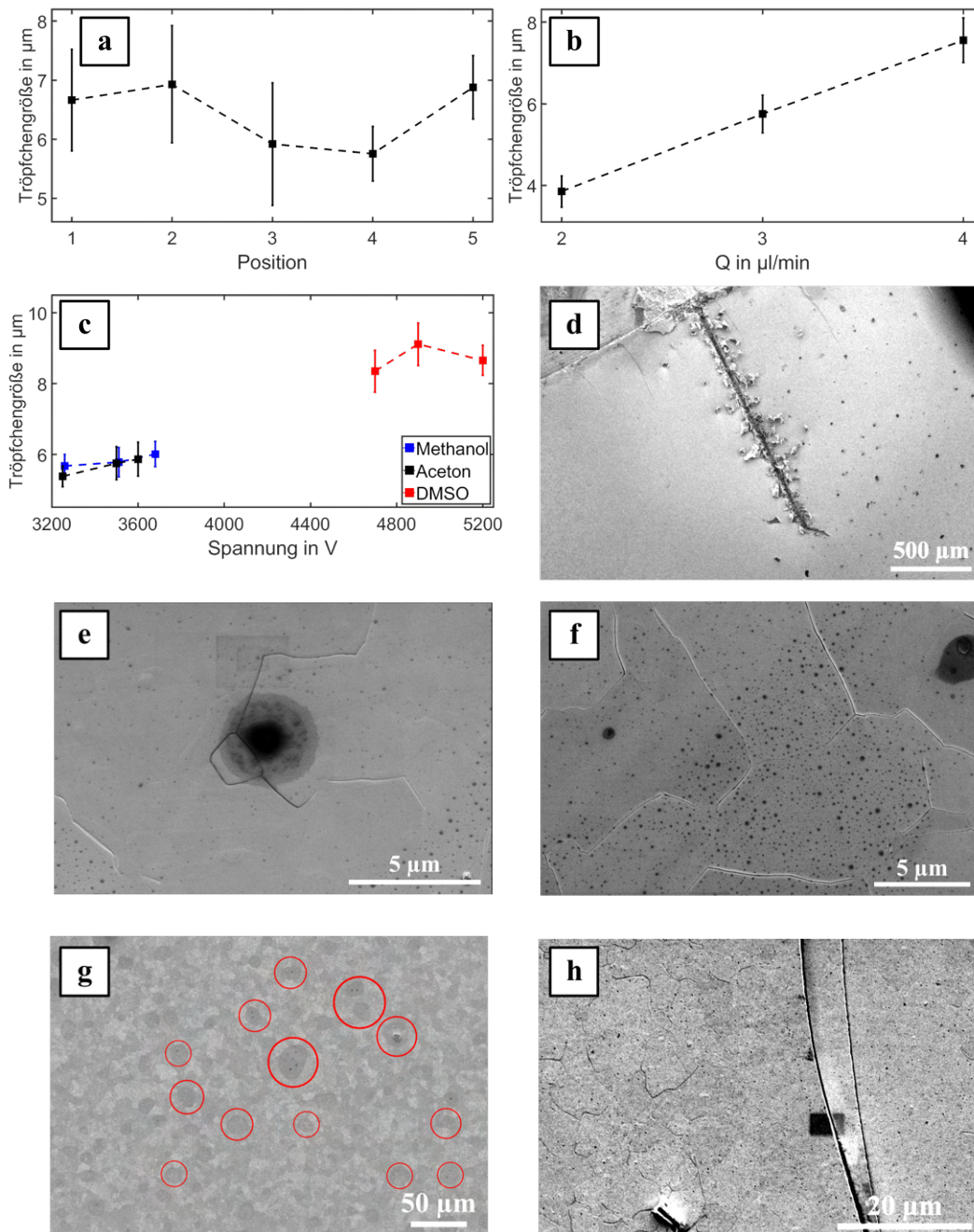


Abbildung 3.17: **a:** mittlere Tröpfchengröße an den verschiedenen Beobachtungspositionen für Aceton mit $U = 3,5 \text{ kV}$ und $Q = 3 \mu\text{l}/\text{min}$.

b: Tröpfchengröße aufgetragen gegen die Vorschubrate Q für Aceton bei $U = 3,5 \text{ kV}$ an Position 4.

c: Tröpfchengröße gegen die Spannung aufgetragen für Aceton (schwarz), Methanol (blau) und DMSO (rot) mit $Q = 3 \mu\text{l}/\text{min}$ an Position 4.

d-h: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Goldsubstrat nach Elektrospray mit Chevron GNRs in Methanol gelöst. **g:** Positionierung der Probe direkt unter der Kanüle, rote Kreise kennzeichnen unerwünscht große Tropfen. **h:** Probe 2 cm vom Sprayzentrum entfernt.

etwas unterhalb der blau gefärbten Methanol-Datenpunkte.

Eine Methode, die es erlaubt einen Einblick in die Bedeckungscharakteristik der Substratoberfläche des Elektrosprays zu gewinnen, besteht darin, eine Probe herzustellen und diese anschließend mikroskopisch zu untersuchen. Als Substrat dient ein Glimmer-Plättchen, auf dem eine 300 nm dicke Goldschicht aufgedampft wurde. Mithilfe der Elektrospray-Deposition werden Chevron GNR (cGNR) Moleküle deponiert, die zuvor in Methanol gelöst wurden. Um die GNR-Kristalle aufzubrechen und die Moleküle zu dispergieren, wird das cGNR-Methanol-Gemisch 5 Minuten lang einem Ultraschallbad ausgesetzt. Bei der anschließenden Deposition wird eine Seite des Gold-Substrats mit einem Shutter verdeckt, um einen vorher-nachher-Vergleich zu ermöglichen. Die Depositionszeit beträgt 30 Minuten bei einer Vorschubrate von $3 \mu\text{l}/\text{min}$. Die mikroskopische Analyse der Probe wird mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) durchgeführt.

Abb. 3.17 d zeigt ein Übersichtsbild an der Grenzfläche zwischen unberührtem und besprühtem Substrat, die durch einen oberflächlichen Kratzer mit einem Skalpell gekennzeichnet wurde. Auf der besprühten Seite, die in der Abbildung rechts zu sehen ist, sind mehrere Partikel der Größe einiger Mikrometern erkennbar. Da die linke Seite diese nicht aufweist, müssen sie aus dem Elektrosprays resultieren.

Eine detaillierte Aufnahme eines Partikels ist bei e abgebildet. Der Durchmesser beträgt etwa $4 \mu\text{m}$. Man kann eine nach innen zunehmende Dichte des Materials feststellen. Man erkennt am linken und rechten unteren Bildrand mehrere dunkle Punkte, die deutlich kleiner als $1 \mu\text{m}$ sind. Eine bemerkenswerte Beobachtung ist, dass eine Zone um die größeren Partikel in der Bildmitte existiert, in der praktisch keine dieser dunklen Punkte zu finden sind. Dies deutet darauf hin, dass der Bereich vor der Trocknung vollständig mit Lösungsmittel bedeckt war, wahrscheinlich aufgrund der Vereinigung mehrerer kleiner Tröpfchen oder eines sehr großen Tropfens. Während des Trocknens wurde das gesamte Material in die Mitte transportiert, wo es ein größeres Agglomerat bildete. Dieser Prozess steht dem Ziel im Weg isolierte GNRs mit dem STM zu untersuchen oder eine homogen bedeckte Probe mittels Elektrospray herzustellen.

Es wurden jedoch auch kleinere Tröpfchen erzeugt, wie in Abb. 3.17 f zu erkennen sind. Hier sind zahlreiche kleine dunkle Punkte in unmittelbarer Nähe zueinander zu sehen, wobei die Größe dieser Punkte weit unterhalb von $1 \mu\text{m}$ liegt. Dieses Muster der Bedeckung erfüllt die Anforderungen, die an die Deposition mittels Elektrospray gestellt werden.

In einem weiteren Versuch wurde ein längliches Goldsubstrat unter das Spray positioniert. Abb. 3.17 g zeigt den Probenabschnitt am Ort der Spray-Achse. Die Ergebnisse zeigen, dass die Anzahl großer Ablagerungen hauptsächlich unter dem Zentrum zu finden ist und bereits bei einem Abstand von 20 mm (Abb. 3.17 h) zum Sprayzentrum größere Agglomerate selten auftreten. Da es gilt größere Agglomerate auf der Oberfläche zu vermeiden, bietet es sich an bei der Probenerzeugung das Substrat 20 mm entfernt von der Spray-Achse zu positionieren.

Eine ungeklärte Frage betrifft Größe der Tropfen auf ihrem Weg zum Substrat. Die theoretischen Vorüberlegungen in Kapitel 2.1 gehen auf die Coulomb-Explosion ein, bei der der Tropfen während des Fluges explodiert, weil das Verdampfen des Lösungsmittels dazu führt, dass die Ladungsdichte aufgrund der verringerten Größe zunimmt. Dies führt dazu, dass die Oberflächenspannung des Tropfens durch elektrische Kräfte überwunden wird. Zuletzt wird sich der Frage gewidmet, ob die Ladung pro Tropfen ausreichend hoch ist, um ein Coulombexplosion zu initiieren. Dabei wird der Fall von Aceton bei einer Spannung von 3,5 kV und einer Vorschubrate von $3 \mu\text{l}/\text{min}$ betrachtet. Es gilt für die gesamte Anzahl an Tröpfchen, die pro Sekunde erzeugt werden:

$$N/s = \frac{V_{\text{gesamt}}/s}{V_{\text{Tropfen}}} = \frac{3 \mu\text{l}}{60\text{s} \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot r^3} \quad (3.3)$$

Aus Abb. 3.17 c kann der Tröpfchenradius ($r = 5,75 \mu\text{m}/2$) und aus Abb. 3.16 a der gemessene Strom ($I = 16,3 \text{ nA}$) entnommen werden. Somit ergibt sich für die Ladung eines Tropfens:

$$Q_{\text{Tropfen}} = \frac{Q_{\text{gesamt}}}{N/s} = \frac{I}{N/s} = (3,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-14} \text{ C} \quad (3.4)$$

Aus Gl. 2.14 kann das Rayleigh-Limit für einen Acetontropfen mit dem Radius $r = 5,75 \mu\text{m}/2$ berechnet werden. Man erhält für die maximale Ladung Q_{max} , die ein Tropfen aufnehmen kann

$$Q_{\text{max}} = 5,5 \cdot 10^{-14} \text{ C}.$$

Anders ausgedrückt: Ein Tropfen, der durch Abdampfen von Lösemittel auf eine Größe von $D_{\text{max}} = 3,9 \mu\text{m}$ schrumpft, würde aufgrund der zu hohen Ladungsdichte explodieren. Auch wenn mit den zur Verfügung stehenden Methoden kein Abdampfen von Lösemittel während des Flugs zu beobachten ist, besteht dennoch die Möglichkeit, dass dieser Prozess außerhalb des Beobachtungsfensters geschieht. Dadurch könnten einige (kleinere) Tropfen den Durchmesser D_{max} unterschreiten und sich in noch kleinere Tröpfchen aufteilen. Die Frage, ob dies in der Praxis tatsächlich geschieht, bleibt unbeantwortet. Jedoch liefert Abb. 3.17 f zumindest ein Indiz dafür, dass auch sub-Mikrometer große Tröpfchen die Oberfläche erreichen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sich das Verhalten des Elektrosprays sowohl von den Eigenschaften des Lösemittels als auch von den getroffenen Einstellungen abhängig ist. Dabei konnten folgende Zusammenhänge festgestellt werden:

- Je größer die Oberflächenspannung des verwendeten Lösungsmittels, desto stärker muss das elektrische Feld sein, um Tröpfchen zu erzeugen.
- Je stärker das angelegte elektrische Feld, desto stärker werden die Tröpfchen beschleunigt.
- Je größer die Vorschubrate Q , desto stärker werden die Tröpfchen beschleunigt. Allerdings werden die Tröpfchen durch Reibung im Flug so stark abgebremst, dass sie beim Aufprall unabhängig von ihrer Initialgeschwindigkeit alle über annähernd identische Terminalgeschwindigkeiten ($<15 \frac{\text{m}}{\text{s}}$) verfügen.
- Je stärker das elektrische Feld und je größer Q , desto mehr Ladung erreicht die Substratoberfläche.
- Je größer die Oberflächenspannung und Viskosität eines Lösungsmittels, desto größer sind die generierten Tröpfchen.
- Je größer die Vorschubrate Q desto größer sind die generierten Tröpfchen.

Um kleinste Tröpfchengrößen zu erzeugen, werden die Lösemittel Methanol und Aceton verwendet, welche in Bezug auf für Elektrospray relevante Eigenschaften vergleichbar sind. Hierbei wird eine möglichst geringe Vorschubrate von 2-3 $\mu\text{l}/\text{min}$ eingestellt. Die Spannung wird dabei so angepasst, dass das Spray eine maximale Stabilität aufweist. Zudem wird die Probe so positioniert, dass sie circa 2 cm vom Sprayzentrum entfernt ist, um zu vermeiden, dass größere Tropfen, die vorrangig direkt unter der Kanüle auftreten, das Substrat erreichen.

4 Experimentelle Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen präsentiert. Zunächst werden deponierte Spin Crossover-Moleküle vorgestellt und deren selbstorganisierte Anordnung diskutiert.

Anschließend werden GNRs auf Oberflächen vorgestellt, welche zum einen durch Elektrospray-Deposition der Precursor und On-Surface Synthese hergestellt wurden. Zum anderen werden Polymerketten in Lösung auf die Oberfläche aufgesprüht, wo sie anschließend zyklisiert werden. Abschließend werden unterschiedliche Substrate für die Deposition der Polymerketten gewählt.

4.1 SCO auf Au(111)

Wie bereits in Kapitel 2.5.3 diskutiert wurde, ergeben sich aus verschiedenen Gründen, wie etwa der Erzielung eines unveränderlichen Spinzustands oder der Realisierung von Templateffekten, Anreize zur Deposition von SCO-Molekülen auf Oberflächen. Diese vielversprechende Perspektive stößt jedoch oft an Grenzen, da viele dieser Komplexe nicht hinreichend stabil sind, um die herkömmlichen Depositionsverfahren, wie beispielsweise Verdampfen, zu durchlaufen. Hier setzt die Elektrospray-Methode an, die deutlich geringere Anforderungen an die chemische Stabilität der Moleküle stellt. In diesem Abschnitt erfolgt die Vorstellung der SCO-Verbindungen und die Präsentation der Ergebnisse der STM-Studie.

4.1.1 Beschreibung der SCO-Moleküle

Die SCO-Verbindungen wurden uns von der Gruppe von Prof. Birgit Weber (*Anorganische Chemie IV, Bayreuth*) im Rahmen einer Kooperation freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Im Besonderen war Andreas Dürrmann mit der Synthese der Moleküle befasst.

E.-G. Jäger entwickelte 1985 erstmals ein Schiff-Base-artiges Ligandensystem,^[220] das sich dadurch auszeichnet, dass Liganden aus dieser Gruppe über eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie verfügen und sie die präzise Modulation der Ligandenfeldstärke durch die Variation verschiedener Substituenten ermöglichen.^[221] Jedoch erwies sich diese Gruppe an SCO-Verbindungen als thermisch instabil.^[222] Um eine unerwünschte thermische Fragmentierung zu unterdrücken, wurde die Schiff-Base-ähnliche Grundstruktur beibehalten, jedoch die Donor-Anordnung in eine (NN'O)₂-Struktur geändert.^[223]

Die Synthese der untersuchten SCO-Komplexe ist in Abb. 4.1 dargestellt. Bei der Ligandenherstellung wurde 8-Aminoquinolin in Ethanol gelöst, um eine rötliche, fluoreszierende Lösung zu erhalten. Zu dieser Lösung wurde tropfenweise das Keto-Enol-Ether mit den entsprechenden R und R' hinzugefügt, was zu einer Farbänderung nach Gelb führte. Das Gemisch wurde unter Rückflussbedingungen erhitzt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur begann gelbes Festmaterial auszufallen. Eisen(II)-acetat und der jeweilige Ligand wurden in Methanol gemischt und eine Stunde unter Rückflussbedingungen in einer Argonatmosphäre erhitzt. Die Farbe änderte sich

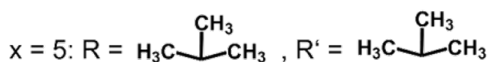
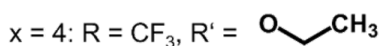
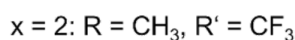
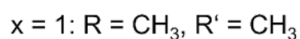
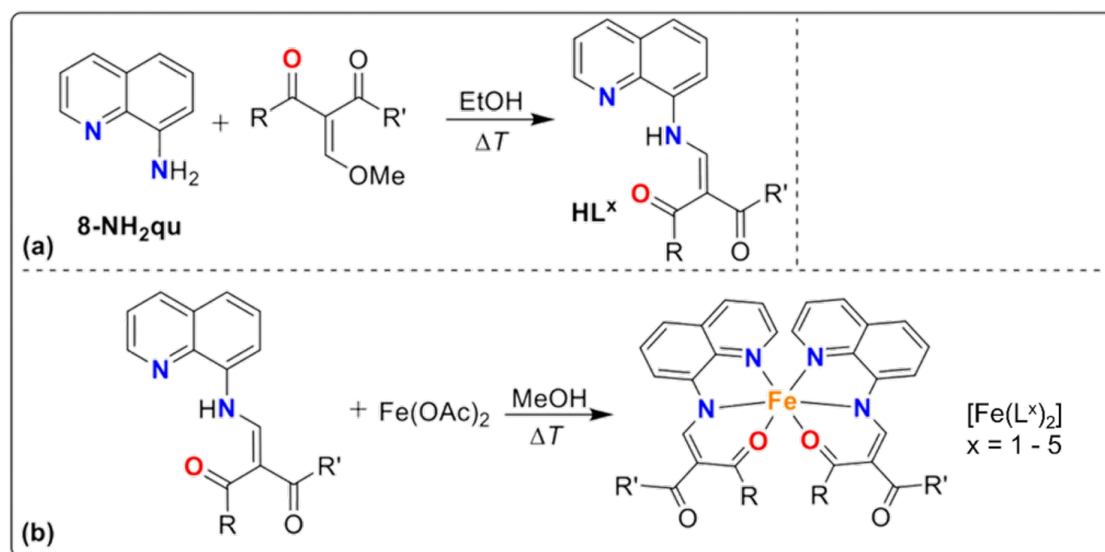


Abbildung 4.1: aus [223]. Syntheseweg der verwendeten SCO-Verbindungen (a): Herstellung der Liganden. (b): Bildung der Koordinationsverbindungen.

zu Grün oder Blau nach Zugabe des Lösungsmittels und wurde während des Erhitzens noch intensiver, begleitet von der Bildung eines intensiv gefärbten Feststoffs. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch über Nacht bei -30°C gelagert. Der Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit Methanol gewaschen, gefolgt von Diethylether, und im Vakuum getrocknet. Während die Synthese unter inerter Atmosphäre durchgeführt werden muss, kann die Isolierung unter Umgebungsbedingungen erfolgen. Weitere Einzelheiten zur Synthese finden sich in [223].

Bei Untersuchungen an Fe(II)-Komplexen mit ähnlichen Liganden, jedoch einem flexiblen Rückgrat, wurde ausschließlich ein high-spin-Verhalten beobachtet.^[224] Im Gegensatz dazu zeichnen sich die hier verwendeten Komplexe durch ein starres Chinolin-Grundgerüst aus. In [223] wird gezeigt, dass diese NN'O Liganden mit einem unbeweglichen Chinolin-Backbone den Prozess der Spinänderung unterstützen. Des weiteren ist insbesondere die Auswahl von R und R' entscheidend für das SCO-Verhalten der Verbindungen. Bei x = 1-3 werden die Wasserstoffe Stück für Stück durch Fluor-Atome ausgetauscht. Dagegen wird für x = 4 eine Ethoxygruppe und für x=5 ein tert-Butylgruppe für R' eingesetzt. Die Bezeichnung des Komplexes lautet im Folgenden [Fe(L^x)₂] mit x = 1-5 und ist in Abb. 4.2 mit jeweiliger Strukturformel und magnetischer Messung dargestellt.

Bei 4.2 sind rechts die jeweiligen magnetischen Suszeptibilitätsmessungen an polykristallinen, pulverförmigen Proben in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Diese Messungen wurden unter Verwendung eines supraleitenden Quanteninterferenzgeräts (*engl.: superconducting quantum interference device, SQUID*) durchgeführt. Dieser Sensor kann äußerst geringe Veränderungen im Magnetfeld erfassen und besteht aus einem supraleitenden Ring, der an einer oder zwei Stellen durch ein normalleitendes oder elektrisch isolierendes Material unterbrochen ist. Diese Unterbre-

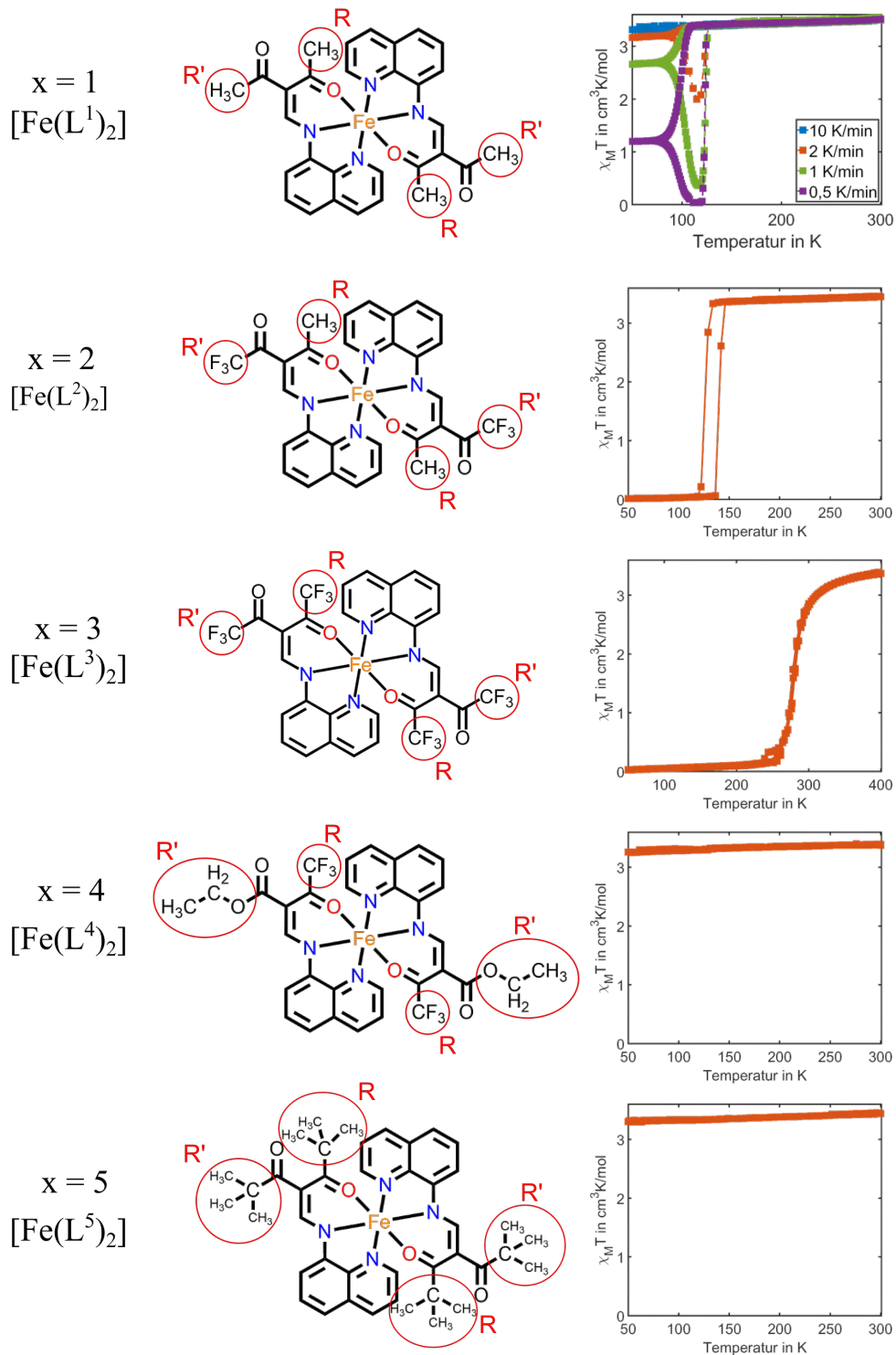


Abbildung 4.2: Übersicht der verwendeten SCO-Moleküle: Bezeichnung, Strukturformel mit R und R' hervorgehoben und magnetische Messung (SQUID) für x=1-5.

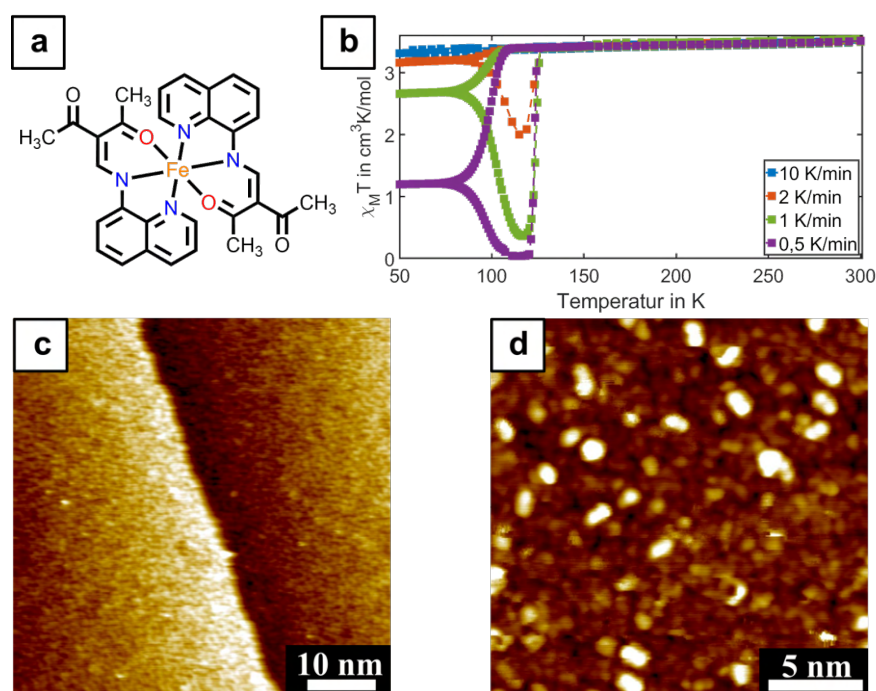


Abbildung 4.3: $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2]$ **a:** Strukturformel. **b:** magnetische Messung (SQUID) für unterschiedliche Abkühl-/Aufwärm-Geschwindigkeiten (gemessen von AC IV). **c-d:** STM-Aufnahmen von $\text{Fe}(\text{L}^1)_2$ auf Au(111)

chungen werden als Josephson-Kontakte bezeichnet. Aufgrund quantenmechanischer Prinzipien kann nur ein magnetischer Fluss durch den Ring fließen, dessen Größe ein ganzzahliges Vielfaches des elementaren magnetischen Flussquants Φ_0 entspricht. Eine Änderung des äußeren Magnetfelds induziert einen elektrischen Kreisstrom, der den magnetischen Fluss im supraleitenden Ring auf das nächste höhere oder niedrigere Vielfache von Φ_0 anhebt beziehungsweise absenkt. Die Stromänderung kann über die Josephson-Kontakte erfasst werden, wodurch feine Änderungen im Magnetfeld der Moleküle detektiert werden können.

4.1.2 Untersuchungen mittels Rastertunnelmikroskopie von SCO Molekülen auf Au(111)

Ziel der STM-Studie ist es die Komplexe auf einem Au(111)-Kristall abzulegen, um dort ihr Verhalten auf der Oberfläche zu untersuchen. Aufgrund fehlender Temperaturbeständigkeit ist es nicht möglich die Moleküle durch Aufdampfen auf einen Au(111) Kristall aufzubringen. Deswegen wurde das Elektrospray unter Stickstoffatmosphäre für die Probenherstellung genutzt. Der Ablauf ist in Kapitel 3.3 beschrieben.

Die Probenpräparation ist SCO-Verbindungen für alle SCO-Moleküle ($x = 1-5$) gleich. Die SCO-Moleküle werden mit einer Konzentration von $0,05 \text{ g/l}$ in analysenreinem Aceton gelöst. Die ausgeprägte Polarität der Moleküle begünstigt ihre Löslichkeit in Aceton, wodurch zusätzliche Maßnahmen wie Ultraschall zur Verbesserung der Löslichkeit nicht erforderlich sind. Das Elektrospray wird 3 Minuten lang bei einer Spannung von $3,5 - 3,6 \text{ kV}$ und einer Vorschubrate von $3 \mu\text{l/min}$ betrieben. Das Substrat befindet sich etwa 2 cm außerhalb des Sprayzentrums, da

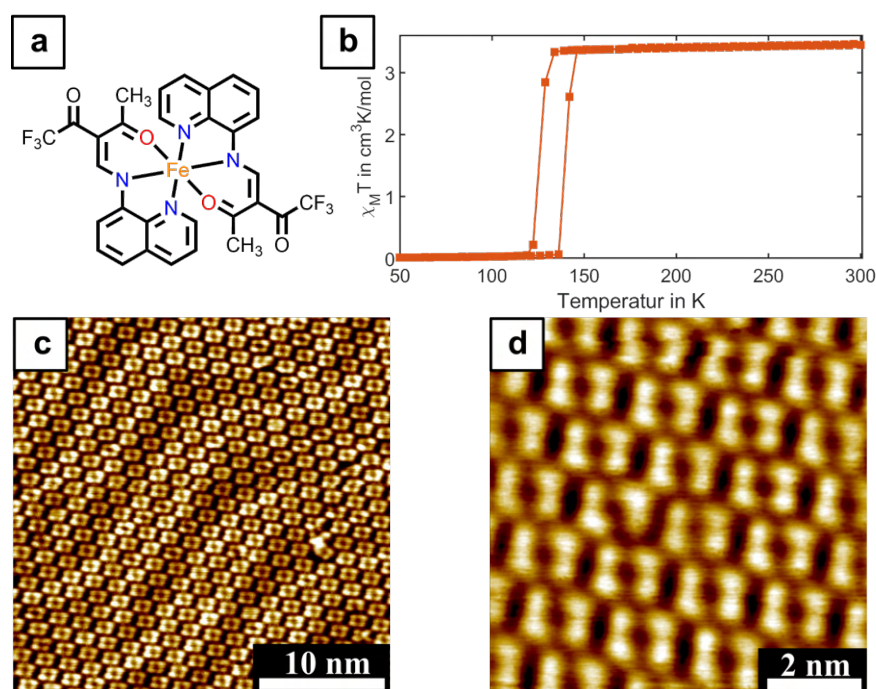


Abbildung 4.4: [Fe(L²)₂] **a:** Strukturformel. **b:** magnetische Messung (SQUID) (gemessen von AC IV). **c-d:** STM-Aufnahmen von [Fe(L²)₂] auf Au(111)

sich dort nach Kapitel 3.4 der optimale Ort zur Probenerzeugung befindet. Nach dem Rücktransfer ins UHV-System wird die Probe für ca 60 Minuten auf 120-140°C aufgeheizt, um die restlichen Acetonmoleküle zu verdampfen und den SCO-Komplexen genügend Energien zu geben, um sich zu ordnen.

Für den Fall $x = 1$ gilt $R = R' = \text{CH}_3$, was zur resultierenden Strukturformel in Abb. 4.3 a führt. Die magnetischen Suszeptibilitätswerte bei Raumtemperatur liegen bei etwa $3,45 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, was einem typischen Wert für Fe(II)-Komplexe im high-spin-Zustand entspricht.^[224, 225] Ein Spin-Crossover-Übergang ist bei Abkühlung erkennbar, solange die Temperaturänderung ausreichend langsam erfolgt. Sobald die Temperaturänderungsgeschwindigkeit 2 Kelvin pro Minute überschreitet, verliert das System die Fähigkeit zur Spinänderung. Dieses Verhalten wird in [223] näher erläutert, jedoch ist es nicht Gegenstand der STM-Untersuchungen. In c und d von Abb. 4.3 sind die STM-Aufnahmen von [Fe(L¹)₂] auf Au(111) dargestellt. Man kann eine vollständige Bedeckung der Oberfläche erkennen, ohne dass die Moleküle eine geordnete Struktur aufweisen.

Der strukturelle Unterschied der Verbindungen für $x = 2$ im Vergleich zu $x = 1$ manifestiert sich in der Substitution des Restes R' durch eine Trifluormethylgruppe (CF₃) für $x = 2$, wohingegen für $x = 1$ der Rest R' eine Methylgruppe (CH₃) darstellt. Die Strukturformel ist in Abb. 4.4 a zu sehen. Die SQUID-Messung bei b zeigt ein SCO-Verhalten mit einem Hysterese-Effekt, unabhängig von der Temperaturänderungsgeschwindigkeit.

Nach der Deposition mithilfe des Elektrosprays sind geordnete Strukturen auf dem Au(111)-Substrat zu erkennen. In Abb. 4.4 c ist ein Bildausschnitt von 30 x 30 nm dargestellt, der eine hohe Packungsdichte und eine ausgezeichnete Ordnung mit sehr wenigen Defekten zeigt. Dabei wird auch die darunter liegende sogenannte „Herringbone-Struktur“ deutlich. Die Tatsache, dass diese Rekonstruktion unter den Schichten der SCO-Moleküle beobachtet wird, deutet auf eine

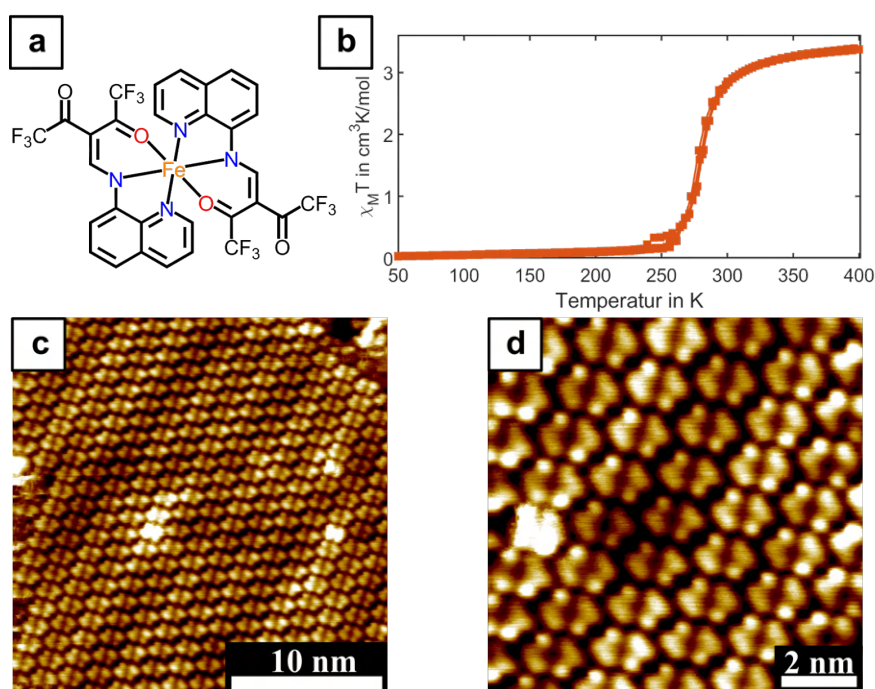


Abbildung 4.5: $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2]$ **a:** Strukturformel. **b:** magnetische Messung (SQUID) (gemessen von AC IV). **c-d:** STM-Aufnahmen von $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2]$ auf Au(111)

geringe Schichtdicke von 1-2 Monolagen und eine geringe Interaktion mit den Goldatomen hin. Wenn die Wechselwirkung zwischen den Adsorbaten und den Goldatomen stark wäre, würde die Herringbone-Rekonstruktion gestört, was in diesem Fall jedoch nicht erkennbar ist.

Abb. 4.4 **d** zeigt einen kleineren Bildausschnitt, der die Form der $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2]$ -Moleküle zeigt. Die beobachtete Struktur weist eine Anordnung von rechteckigen Formationen auf, die jeweils durch eine zentrale Öffnung charakterisiert und an den oberen und unteren Enden unterbrochen sind. Unter Berücksichtigung der molekularen Dimensionen lässt sich ableiten, dass jedes dieser Rechtecke aus zwei vertikal ausgerichteten und einander gegenüberstehenden Molekülen besteht. Eine detaillierte Analyse der Positionierung der Moleküle sowie eine eingehende Interpretation der Rastertunnelmikroskopie-Aufnahmen werden im weiteren Verlauf der Arbeit vorgenommen.

Die Substitution beider Methylgruppen an den Liganden durch CF_3 bei $x = 3$ führt erneut zu einer Veränderung des Spin-Crossover-Verhaltens des Komplexes. Abb. 4.5 zeigt bei **a** die Strukturformel für $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2]$ und bei **b** die Messung der magnetischen Suszeptibilität. Im Vergleich zu $x = 2$ ist die Übergangstemperatur zwischen low-spin und high-spin um etwa 120 K erhöht. Somit erfolgt der Übergang nahe der Raumtemperatur, was den Komplex für potenzielle Anwendungen interessant macht.

Auch in diesem Fall ergibt die Deposition auf Au(111) eine geordnete Struktur, die sich jedoch leicht von derjenigen bei $x = 2$ unterscheidet. Bei Abb. 4.5 **c** zeigt sich erneut die Herringbone-Rekonstruktion unter den abgelegten Molekülen. Diese Moleküle sind, wie in Abb. 4.5 **d** zu sehen ist, nicht ganz so dicht gepackt wie bei $x = 2$. Es bilden sich zwar auch hier Dimere, diese formen jedoch eine 6-eckige Struktur, die in der Mitte geteilt ist.

Für den Fall $x = 4$ wird R' im Vergleich zu $x = 3$ durch eine Ethoxygruppe ($-\text{OC}_2\text{H}_5$) ersetzt (vgl. Abb. 4.6 **a**). Aus der SQUID-Messung geht hervor, dass sich das zentrale Fe-Atom unabhängig

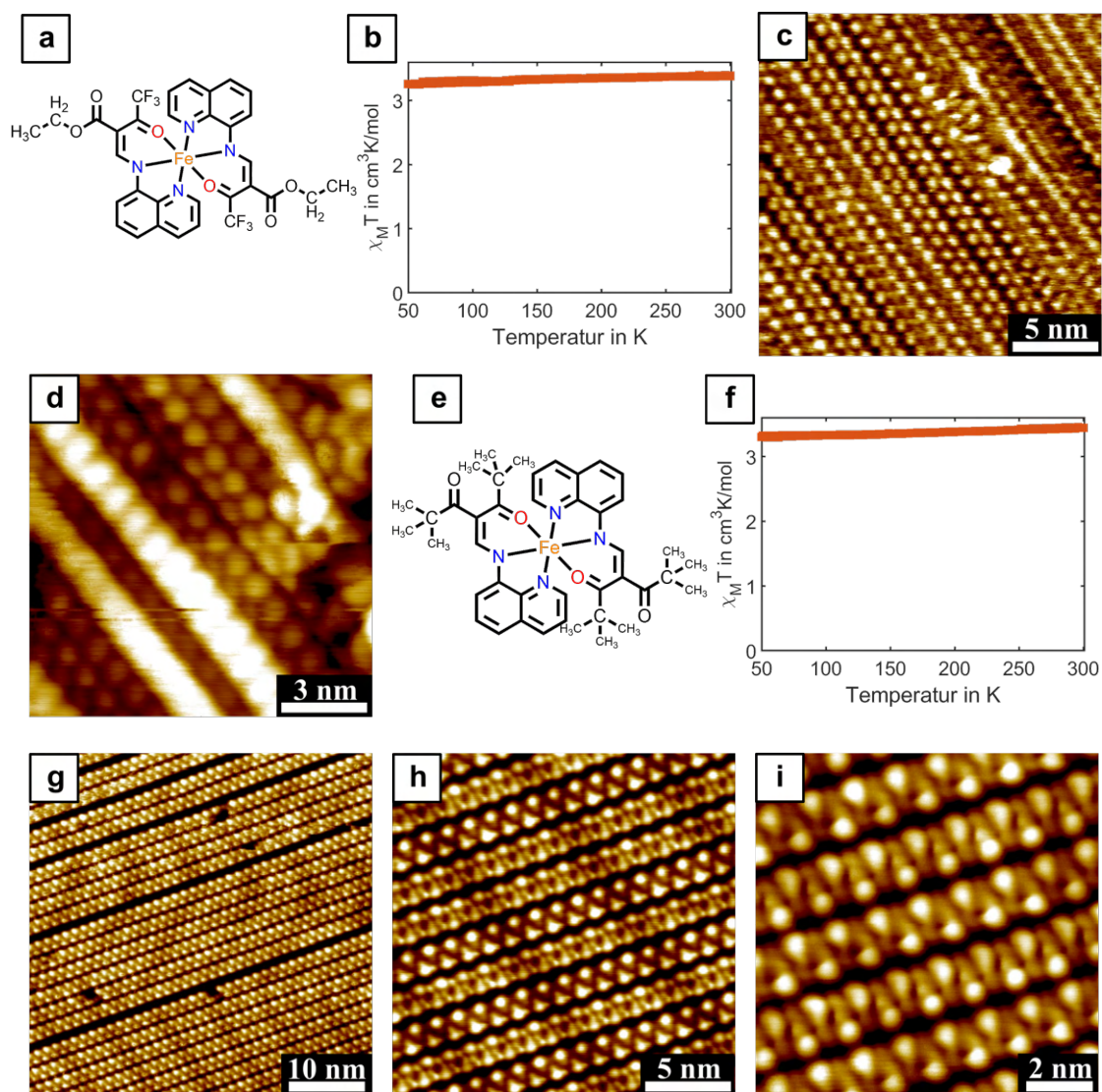


Abbildung 4.6: a-d: $[\text{Fe}(\text{L}^4)_2]$ a: Strukturformel. b: magnetische Messung (SQUID) (gemessen von AC IV). c-d: STM-Aufnahmen von $[\text{Fe}(\text{L}^4)_2]$ auf Au(111). e-i: $[\text{Fe}(\text{L}^5)_2]$ e: Strukturformel. f: magnetische Messung (SQUID) (gemessen von AC IV). g-i: STM-Aufnahmen von $[\text{Fe}(\text{L}^5)_2]$ auf Au(111).

von der Temperatur ausschließlich im high-spin-Zustand befindet. Dasselbe gilt auch für $x = 5$. Die beiden Molekülstrukturen zeigen auch in ihrem Verhalten auf Au(111) Ähnlichkeiten. Obwohl die Qualität der STM-Aufnahmen für $x = 4$ etwas schlechter ist, kann festgestellt werden, dass sich beide Moleküle zu langen Ketten zusammenfinden. Die Periodizität dieser Ketten ist für $x = 4$ und $x = 5$ gleich, weshalb beide Moleküle in Abb. 4.6 zusammengefasst werden.

Man kann in **g** trotzdem die ungestörte Herringbone-Struktur unter den Molekülen identifizieren. Anhand einiger Defekte erkennt man, dass ein Punkt in der Kette ein Molekül repräsentiert. Die Anzahl der nebeneinander liegenden Ketten scheint keiner klaren Regel zu folgen, daher wird vermutet, dass der Ursprung der Abstände beim Kettenwachstum liegt. Kettenlängen von über 150 nm können beobachtet werden, was auf ein sehr defektunanfälliges Wachstum hinweist.

Abb. 4.6 **h** zeigt, dass die Ketten auf unterschiedliche Weise dargestellt werden können. Es gibt die häufig beobachtete gepunktete Form und die Variante mit sehr dicht gepackten Rechtecken, deren Ecken oben links und unten rechts jeweils hell erscheinen und eine Kette bilden. Diese beiden Darstellungsvarianten treten nicht notwendigerweise alternierend auf, was darauf hinweist, dass die eine Kettenform die andere benachbarte Kette nicht unmittelbar beeinflusst. In Abb. 4.6 **i** wird ein kleiner Bildausschnitt gezeigt, in dem die Ketten wie eine Mischform der beiden beschriebenen Varianten aussehen. Obwohl die Punkte dominieren, ist dennoch eine rechteckige, sich umarmende Struktur erkennbar. Die Interpretation der Lage der Moleküle in den STM-Aufnahmen wird im nächsten Kapitel diskutiert.

Plausibilitätsüberlegungen

Es besteht die Aufgabe, aus den STM-Bildern der 2D-Lagen der SCO-Moleküle ein Realstrukturmodell abzuleiten. Dies erweist sich deshalb als Herausforderung, da ein STM-Bild, das eine Karte der elektrischen Leitfähigkeit ist, nicht notwendigerweise die Topologie abbildet. Im folgenden werden Plausibilitätsüberlegungen durch Vergleich der STM-Aufnahmen mit dem Volumen-Kristallstrukturen angestellt und dadurch 2D-Strukturmodelle für die Filme vorzuschlagen.

Es fällt auf, dass für den Fall $x = 1$, was dem Grundgerüst des Komplexes entspricht, keine geordnete Struktur auf dem Au(111)-Substrat festgestellt wurde. Dies legt nahe, dass die ausgetauschten Reste R und R' entscheidend für die Ausbildung der geordneten Struktur sind.

In Abb. 4.7 werden oben die 3D-Modelle für $x = 2$ und $x = 3$ in der „Space Filling“-Ansicht gezeigt. Diese Darstellung berücksichtigt die unterschiedlichen Atomgrößen, die in einem Komplex mit verschiedenen Atomen vorkommen. Wasserstoffatome wurden in den Modellen ausgeblendet, da sie bei STM-Messungen bei Raumtemperatur normalerweise nicht beobachtet werden können. Die Modelle wurden mithilfe von *ChemDraw 3D* im Vakuum ohne Wechselwirkungen mit benachbarten Molekülen optimiert. Diese Darstellung vermittelt ein Verständnis dafür, wie sich das Molekül ohne äußere Einflüsse verhält.

Die Modelle zeigen, dass das Molekül in zwei Teile unterteilt werden kann. Auf der einen Seite befinden sich die Chinolin-Teile beider Liganden, die parallel zueinander angeordnet sind und durch π - π -Wechselwirkungen miteinander interagieren. Dieser Teil ist im Modell rot umkreist.

Der grün umrandete Abschnitt des Moleküls enthält die Reste R und R', wodurch dieser Teil für jedes x unterschiedlich gestaltet ist. Basierend auf den experimentellen Beobachtungen hat dieser Teil sowohl Einfluss auf das Spin Crossover-Verhalten als auch auf die Anordnung der Moleküle auf der Au(111)-Oberfläche. Ein Vergleich der beiden Modelle für $x = 2$ und $x = 3$ zeigt, dass der grüne Bereich für $x = 3$ erheblich größer ist als für $x = 2$. Dies resultiert aus dem Ersatz von insgesamt 6 Wasserstoffatomen durch 6 Fluoratome, die deutlich mehr Volumen beanspruchen.

In der Mitte von Abb. 4.7 sind zwei gleich große (3,3 nm) Bildausschnitte von STM-Detailaufnahmen dargestellt. Es ist erkennbar, dass beide Moleküle Dimere bilden, jedoch gibt es einen Unterschied: Bei $x = 3$ sind die Ecken rechts oben und links unten jedes Dimers deutlich größer als bei $x = 2$. Da der einzige Unterschied zwischen den beiden Molekülen in der Größe des grünen Teils des Moleküls liegt, kann dieser Teil den vergrößerten Ecken zugeordnet werden. Bei genauerer Betrachtung wird deutlich, dass auch für $x = 2$ die Dimerstruktur nicht spiegelsymmetrisch ist, da auch hier die Ecken links oben und rechts unten stärker ausgeprägt sind als die Ecken links unten und rechts oben. Dadurch sind die roten Kreise in den Detailaufnahmen für $x = 2$ und $x = 3$ in etwa gleich groß, während sich die grünen Kreise in ihrer Größe unterscheiden, was mit der Darstellung im 3D-Modell übereinstimmt.

Ein weiterer zu berücksichtigender Aspekt ist, dass Moleküle auf einer Oberfläche und in Anwesenheit von Nachbarn eine andere strukturelle Anordnung annehmen können als das relaxierte 3D-Modell im Vakuum. Trotz dieser Variationen lässt sich jedoch feststellen, dass die Moleküle in die beiden identifizierten Bereiche unterteilt werden können. Ab diesem Punkt können die Unterschiede in den STM-Aufnahmen auf die veränderte Molekülstruktur zurückgeführt werden, wodurch die erzielten Ergebnisse nachvollziehbar sind.

Für $x = 2$ sind die Abstände zu den Nachbarmolekülen wesentlich kleiner, als für $x = 3$. Fluor ist das Element mit der höchsten Elektronegativität, die ein Maß dafür ist, wie stark ein Element in einer kovalenten Bindung die Bindungselektronen zu sich „zieht“. Während der rot gekennzeichnete Chinolin-Teil weitgehend unpolar ist, führen die Fluoratome im grünen Molekülteil zu einer

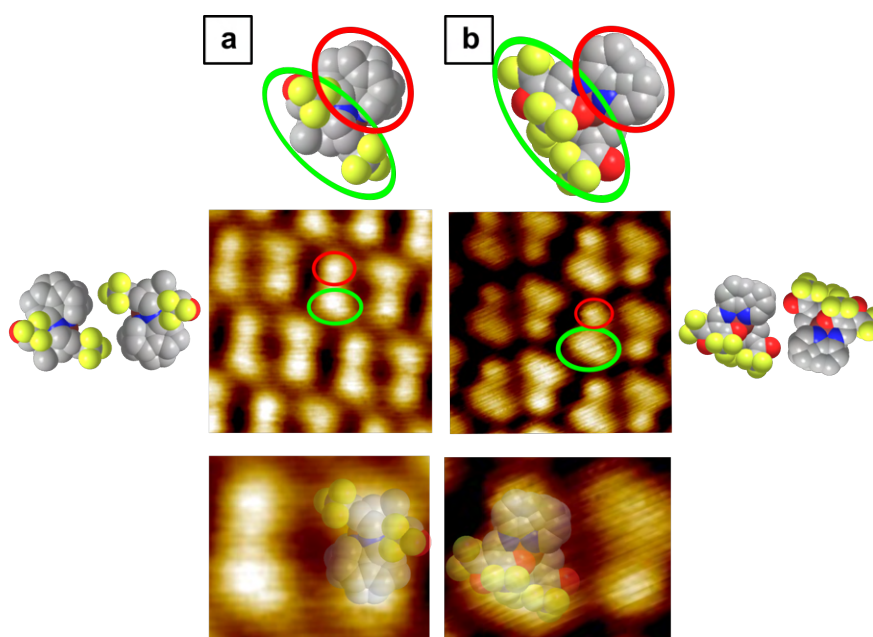


Abbildung 4.7: oben: Darstellung eines 3D-Modells (C: grau, O: rot, Fe: braun, F: grün) des Moleküls im „Space Filling“-Stil, wobei der Ligand mit variablen Resten grün und der Chinolin-Teil rot umrandet ist. Mitte: Ausschnitt aus einem STM-Bild mit einer Größe von 3,3 nm, bei dem die beiden markierten Bereiche des 3D-Modells mit dem STM-Bild korreliert werden. Unten: STM-Ausschnitt eines Dimers mit überlagertem 3D-Modell für **a**: $x = 2$ und **b**: $x = 3$.

negativen Partialladung. Diese Partialladung ist für $x = 3$ ausgeprägter, da dort mehr Fluoratome vorhanden sind. Die elektromagnetische Abstoßung aufgrund dieser Partialladung führt dazu, dass die Packungsdichte für $x = 3$ geringer ist als für $x = 2$. Darüber hinaus erklärt dieser Ansatz die Bildung der Dimerstrukturen, bei denen die grünen Molekülteile jeweils maximalen Abstand voneinander haben. Dieses Anordnungsprinzip ist sowohl aus Platz- als auch aus elektrostatischen Gesichtspunkten die optimale Konfiguration für die beiden Moleküle.

Für $x = 5$ konnten verschiedene Anordnungen der Ketten beobachtet werden (vgl Abb. 4.6 **h**). Eine stark vergrößerte STM-Aufnahme einer Kette ist bei Abb. 4.8 **a** dargestellt. Zunächst scheint die Anordnung der Moleküle eine „Punkt“-Anordnung zu sein, doch bei sub-molekularer Auflösung wird die vollständige molekulare Form sichtbar, die in blauer Farbe umrandet ist und an den spiegelverkehrten Buchstaben „L“ erinnert.

Bei Abb. 4.6 **b** wird eine mögliche „L“-Anordnung der Moleküle für $x = 5$ durch 3D-Modelle präsentiert. Die blaue Umrandung in Abb. 4.8 **a** stimmt mit den Molekülmodellen überein. In Abbildung Abb. 4.8 **c** ist das Molekül in derselben Form dargestellt, jedoch um 180° gedreht, wodurch die Unterseite oben liegt. Eine Besonderheit dieser Variante ist, dass eine Methylgruppe senkrecht nach oben zeigt und somit den höchsten Punkt des Moleküls bildet. Dies könnte die punkartige Erscheinung einiger Ketten erklären.

Die Hypothese lautet, dass für $x = 5$ die Moleküle in der Form wie bei **b** oder **c** gezeigt auf der Oberfläche liegen. Die zufällige Position des ersten Moleküls entscheidet über die Lage aller folgenden Moleküle. Deswegen kann sowohl die „L“-Anordnung als auch die „Punkt“-Anordnung beobachtet werden. Bei der STM-Messung der „Punkt“-Anordnung geht Informationen über das restliche Molekül verloren, da der Tunnelstrom hauptsächlich durch die nach oben gerichtete und

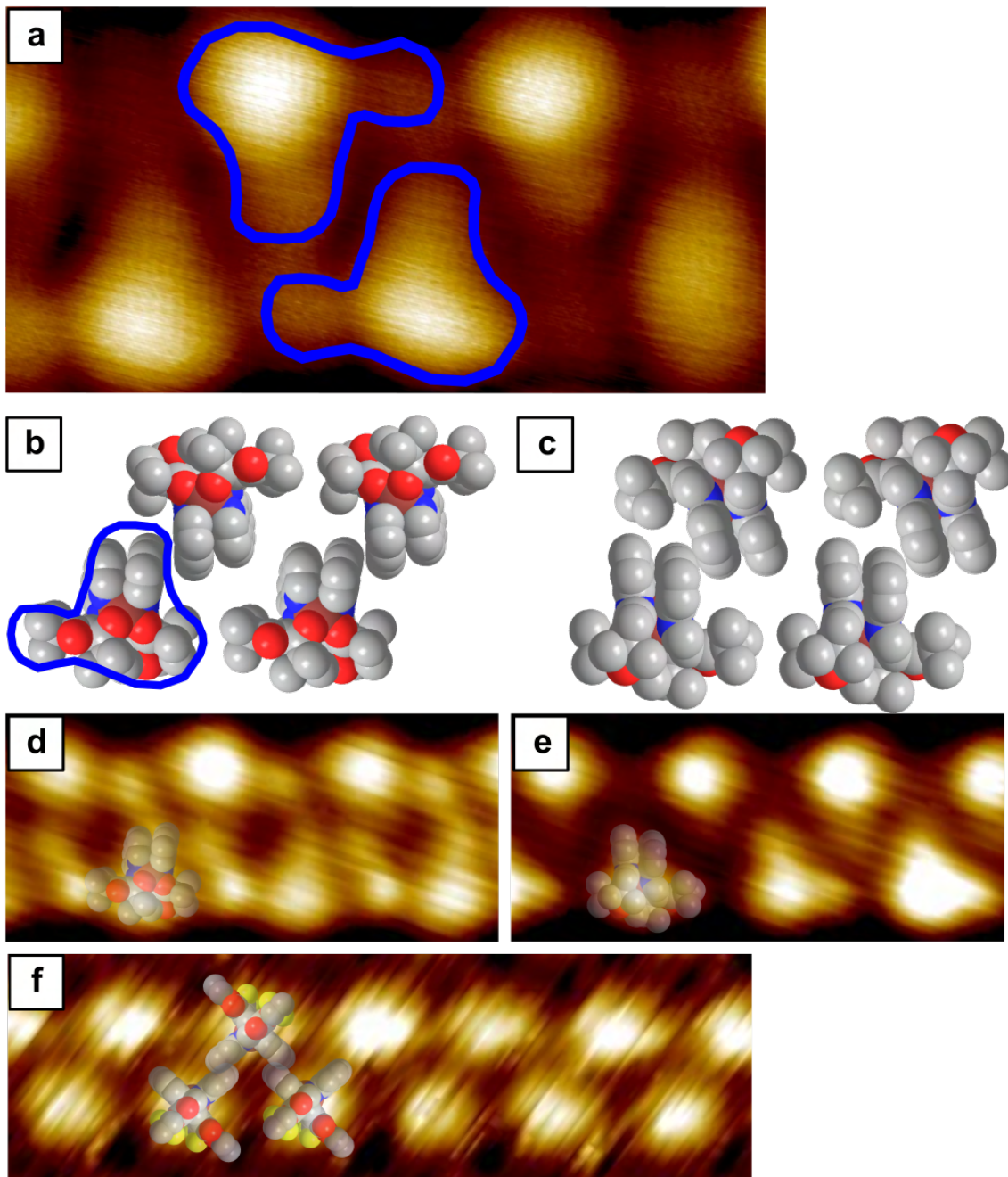


Abbildung 4.8: **a:** STM-Detailaufnahme von (3,6x1,8 nm) von $x = 5$, wobei die Molekülform in blau hervorgehoben ist. **b:** relaxierte 3D-Modelle für $x = 5$ in der „L“-Anordnung. **c:** relaxierte 3D-Modelle für $x = 5$ in der „Punkt“-Anordnung. **d:** STM-Detailaufnahme (4x2 nm) von $x = 5$ in der „L“-Anordnung mit überlagertem 3D-Modell. **e:** STM-Detailaufnahme (4x2 nm) von $x = 5$ in der „Punkt“-Anordnung mit überlagertem 3D-Modell. **f:** STM-Detailaufnahme (6x2 nm) von $x = 4$ mit überlagertem 3D-Modell.

frei bewegliche Methylgruppe fließt. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, dass der helle Punkt auf einen dominanten Zustand zurückzuführen ist.

Bei Abb. 4.8 **d** und **e** sind Bildausschnitte beider Darstellungsvarianten mit den darübergelegten Molekülmodellen zu sehen. An einigen Stellen in **e** ist ein leichter „L“-Charakter erkennbar, allerdings spiegelverkehrt zu **d**, was die These stützt, dass die Moleküle mit der Unterseite nach oben ausgerichtet sind.

Bei Abb. 4.8 **f** ist eine Kette für $x = 4$ dargestellt. Die Relaxation der 3D-Modelle zeigt, dass die einzelnen Moleküle eine X-Form aufweisen. Diese konnte so nicht in den STM-Aufnahmen nachvollzogen werden. Die über die Kette gelegten 3D-Modelle sind so angeordnet, dass die Chinolin-Teile in die Mitte zeigen. Ähnlich wie bei **e** ragt eine $-O-CH_2-CH_3$ -Gruppe nach oben, die vermutlich für das punktförmige Erscheinungsbild verantwortlich ist. Durch die Ausrichtung der Chinoline in die Mitte kann eine $\pi-\pi$ -Wechselwirkung zwischen den Aromaten gebildet werden. Das erklärt warum im Vergleich zu $x = 2$ und $x = 3$ hier Ketten und keine Dimere entstehen.

Die Bildung von Ketten in Nanostrukturen erfordert, dass die einzelnen Glieder der Kette sich gegenseitig anziehen, und zwar an mindestens zwei verschiedenen Stellen, da andernfalls abgeschlossene Dimere entstehen würden. Im Fall von $x = 5$ ist kein Fluoratom vorhanden, weshalb sich keine starke Partialladung innerhalb des Moleküls aufbaut. Am äußeren Teil des Moleküls befinden sich entweder unpolare Chinoline oder unpolare Methylgruppen. Da unpolare Gruppen dazu neigen, sich gegenseitig anzuziehen, entstehen attraktive intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Chinolinen in der Mitte und zwischen den Methylgruppen am Rand, wie bei Abb. 4.8 **b** und **c** gezeigt. Die elektronegativen Sauerstoffatome (rot) befinden sich eher im Zentrum des Komplexes, weshalb sie eine geringere Auswirkung auf die Nachbarmoleküle haben.

Das Prinzip ist auch bei Abb. 4.8 **f** zu beobachten, wo sich die Chinoline in der Mitte anziehen und die elektronegativen Fluoratome sind weit voneinander entfernt.

Zusammenfassung und Ausblick

Mit Hilfe der Elektrospray-Depositionsmethode konnten die neuartigen SCO-Verbindungen auf Au(111) abgelegt und somit der Umstand, dass sie nicht verdampft werden können, umgangen werden. Bei der Untersuchung mittels Rastertunnelmikroskopie wurde festgestellt, dass sich die SCO-Komplexe auf selbst organisieren. Eine interessante Erkenntnis dabei ist, dass das Grundgerüst mit $[Fe(L^1)_2]$ keine erkennbare Ordnung aufwies, und stattdessen die Art der Reste R und R' maßgeblich für die selbstorganisierten Strukturen verantwortlich ist. In Bezug auf die SCO-Eigenschaften spielt auch die Auswahl dieser Reste eine entscheidende Rolle dafür, ob und bei welcher Temperatur das zentrale Eisenatom seinen Spin ändern kann.

Auf dem Au(111)-Substrat wurden im Wesentlichen zwei grundlegend unterschiedliche Strukturmuster identifiziert. Die Verbindungen mit $x = 2$ und $x = 3$ organisieren sich auf der Oberfläche zu Dimeren, während die Komplexe mit $x = 4$ und $x = 5$ lange Ketten bilden. Interessanterweise wurde beobachtet, dass die Dimerstrukturen im Pulverzustand einen SCO-Übergang aufweisen, während die Ketten im Pulver ausschließlich im high-spin-Zustand vorliegen. Die experimentellen Ergebnisse legen einen Zusammenhang zwischen der Art der selbstorganisierten Anordnung der Moleküle auf dem Substrat und dem SCO-Verhalten nahe, jedoch müsste dieser durch theoretische Berechnungen überprüft werden. Darüber hinaus wäre es von Interesse, den Spin-Zustand der Eisenatome auf der Oberfläche direkt zu messen, da das SCO-Verhalten auf Oberflächen oft von dem im Pulver abweicht. Hierbei könnte eine Technik wie eine XMCD (*X-ray magnetic circular dichroism*)-Messung eingesetzt werden, um das magnetische Moment von Monolagen

zu bestimmen und so den Einfluss des Au(111)-Substrats auf das SCO-Verhalten zu verstehen. Die Elektrospray-Methode könnte außerdem dafür eingesetzt werden, um die SCO-Moleküle auf geeigneten Oberflächen abzulegen. So könnte man einen Templateffekt je nach Anwendung gezielt ausnutzen oder umgehen.

Abschließend kann man festhalten, dass die Wahl der Reste R und R' einen erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften der Komplexe hinsichtlich des SCO-Verhaltens und der Anordnung in Monolagen hat. Dies eröffnet zahlreiche Möglichkeiten zur Erforschung neuer SCO-Verbindungen durch die gezielte Auswahl geeigneter Reste R und R'. Darüber hinaus hat der Einsatz der Elektrospray-Deposition diese Molekülfamilie erst für die Oberflächenphysik zugänglich gemacht. Die mittels STM gewonnenen Ergebnisse tragen dazu bei, das Resultat der intermolekularen Wechselwirkungen sichtbar zu machen und somit das komplexe Zusammenspiel der verschiedenen Aspekte der SCO-Moleküle besser zu verstehen.

4.2 Elektrospray-Deposition von GNR Precursoren und Polymeren

Der zweite große Thema dieser Arbeit liegt auf der Implementierung des Elektrosprays zur Abscheidung von GNRs mit Hilfe des Elektrosprays. Die Motivation hinter dieser Methodenwahl wurden am Ende von Kapitel 2.4 aufgelistet und lassen sich damit zusammenfassen, dass das Elektrospray eine elegante Methode darstellt, um GNRs, die in Lösung hergestellt wurden, für Analysen mit dem Rastertunnelmikroskop auf Substrate aufzubringen.

In einem ersten Versuch werden zunächst Precursor verwendet und gesprüht, welche bekannte GNRs erzeugen. Diese Resultate werden dann mit etablierten Methoden aus der Literatur verglichen. Anschließend werden Polymere deponiert, die innovative, neue GNRs formen. Zuletzt wird Deposition der Polymere auf alternativen Oberflächen zu Au(111) getestet.

Abb. 4.9 gibt einen Überblick über die verwendeten Moleküle und ihre im Folgenden genutzten Bezeichnungen. In der rechten Spalte sind die Strukturformeln der GNRs dargestellt, die sich aus den abgelegten Monomeren bzw. Polymeren bilden.

Die Moleküle aus Abb. 4.9 wurden uns im Rahmen einer Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Alexander Sinitskii, Professor im *Department of Chemistry* der *University of Nebraska-Lincoln*, bereitgestellt. Für die Synthese der Moleküle zuständig und an dieser Stelle namentlich zu erwähnen ist Dr. Mamun Sarker.

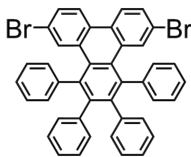
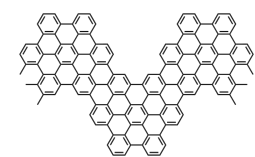
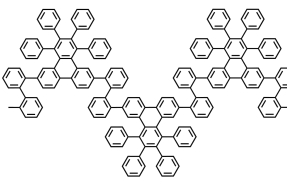
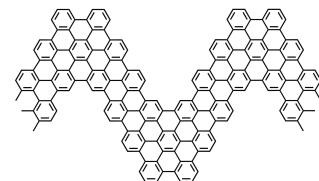
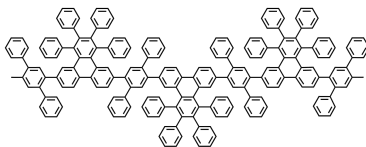
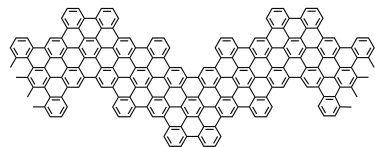
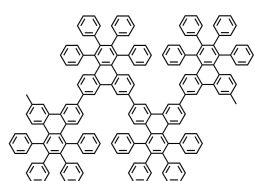
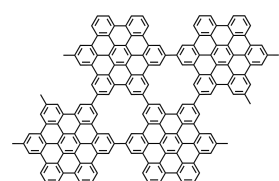
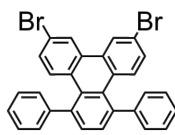
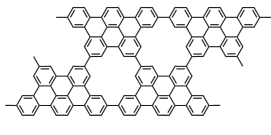
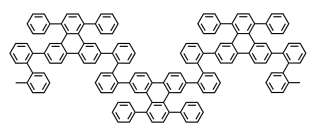
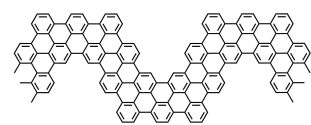
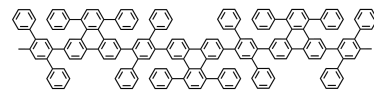

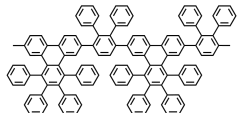

Bezeichnung	Strukturformel	resultierendes GNR
C90 Monomer		
C90-biphenyl Polymer		
C90-terphenyl Polymer		
C30-Triangle Polymer		
T30 Monomer		
T90-biphenyl Polymer		
T90-terphenyl Polymer		
9A-C90 Polymer		

Abbildung 4.9: Übersicht der verwendeten Moleküle.

4.2.1 GNRs der Chevron-Familie

C90 Monomere

Das Chevron GNR, ein intensiv untersuchtes Graphene Nanoribbon, wurde erstmals durch On-Surface-Synthese aus sublimierten Precursoren von Cai et al. im Jahr 2010 hergestellt und standardmäßig in Studien hergestellt durch Verdampfen^[15] und Direct Contact Transfer (DCT).^[189] Um die Elektrospray-Methode zu evaluieren und das Wachstumsverhalten von GNRs mithilfe dieser Depositionsmethode zu untersuchen, werden Chevron-Precursoren in Lösung gegeben und auf eine Au(111)-Oberfläche gesprüht.

Als Lösungsmittel wird Methanol verwendet, da es neben der Tatsache, dass es sich für die Erzeugung kleiner Tröpfchen beim Elektrospray eignet, leicht flüchtig ist und bereits bei 65°C verdampft.^[226] Für eine hohe Probenqualität ist es wichtig die Lösemittelmoleküle durch Aufheizen möglichst rückstandsfrei zu entfernen. Die geringe Siedetemperatur des Lösemittels vereinfacht diesen Prozess.

Die Precursor-Moleküle, abgebildet in Abb. 4.10 a, werden in dieser Arbeit als **C90 Monomere** bezeichnet, benannt nach dem resultierenden GNR (Chevron GNR) und dem Bindungswinkel von 90° zur Molekülachse, unter dem die Monomere miteinander verbunden werden.

Die C90-Monomere werden in einer Konzentration von 0,1 g/l in Lösung gebracht und einem Ultraschallbad für 30 Sekunden ausgesetzt. Während des Elektrosprays wird an der Kanüle eine Spannung von 3,24 kV angelegt und eine Vorschubrate von 3 μ l/min gewählt. Nach einer Sprühzeit von 5 Minuten wird der Kristall zurück ins UHV-System transferiert und dort für eine Stunde auf etwa 150°C erhitzt, um Lösemittelmoleküle sowie Kontaminationen, die während des Transfers auf der Oberfläche adsorbieren, zu entfernen.

In Abb. 4.10 b-d sind exemplarische STM Aufnahmen der Precursor dargestellt. Bei b ist ein größerer Bildausschnitt zu sehen, auf dem ersichtlich wird, dass die C90-Monomere sich zu Tetrameren zusammenfinden, die in c noch detaillierter gezeigt werden. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie nicht planar auf dem Substrat aufliegen, sondern die frei beweglichen Phenylringe sich nach oben ausrichten können, weshalb sie als helle Kreise erscheinen. Oberhalb der STM-Aufnahme in Abb. 4.10 c sind 3D-Modelle der C90-Monomere platziert, die veranschaulichen, wie ein Tetramer aus 4 dieser Precursor-Moleküle aussieht. Dabei liegt der planare Teil der Moleküle jeweils flach auf dem Substrat, während die frei rotierbaren Phenylgruppen zur Mitte zeigen. Die Bromatome sind im 3D-Modell orange gefärbt. Diese Inseln werden durch π - π -Wechselwirkungen gebunden, die zwischen den verdrehten Phenylgruppen bestehen.

In Abb. 4.10 d ist eine alternative Anordnung der Monomere dargestellt, in welcher diese sich zu Ketten aggregieren. Die Stabilität dieser Formationen wird ebenfalls durch π - π -Wechselwirkungen zwischen den verdrehten Phenylgruppen sichergestellt. Der primäre Unterschied zu anderen Strukturen besteht darin, dass die Moleküle in Ketten angeordnet sind und jedes Monomer ausschließlich mit den benachbarten Monomeren interagiert. Das unterscheidet die Anordnung von der den Strukturen aus Abb. 4.10 c gezeigt werden, die sich zu kleinen Inseln zusammenfinden, die aus unterschiedlich vielen Molekülen bestehen.

Bei Annealing auf ungefähr 250°C für 30 Minuten erfolgt die Abspaltung der Halogene (Brom) wodurch die Polymerisation mittels Ullmann-Kopplung initiiert wird. Abb. 4.10 e visualisiert das resultierende Polymer, wobei die infolge der Polymerisation entstandenen Bindungen rot hervorgehoben sind. Abb. 4.9 f und g präsentieren die Polymerketten im STM-Bild. Bei g sind 2 Polymere zur besseren Visualisierung und Identifikation umrahmt worden. Die Polymere präsentieren sich weitestgehend defektfrei, dicht gepackt und erreichen Längen von bis zu 30 nm.

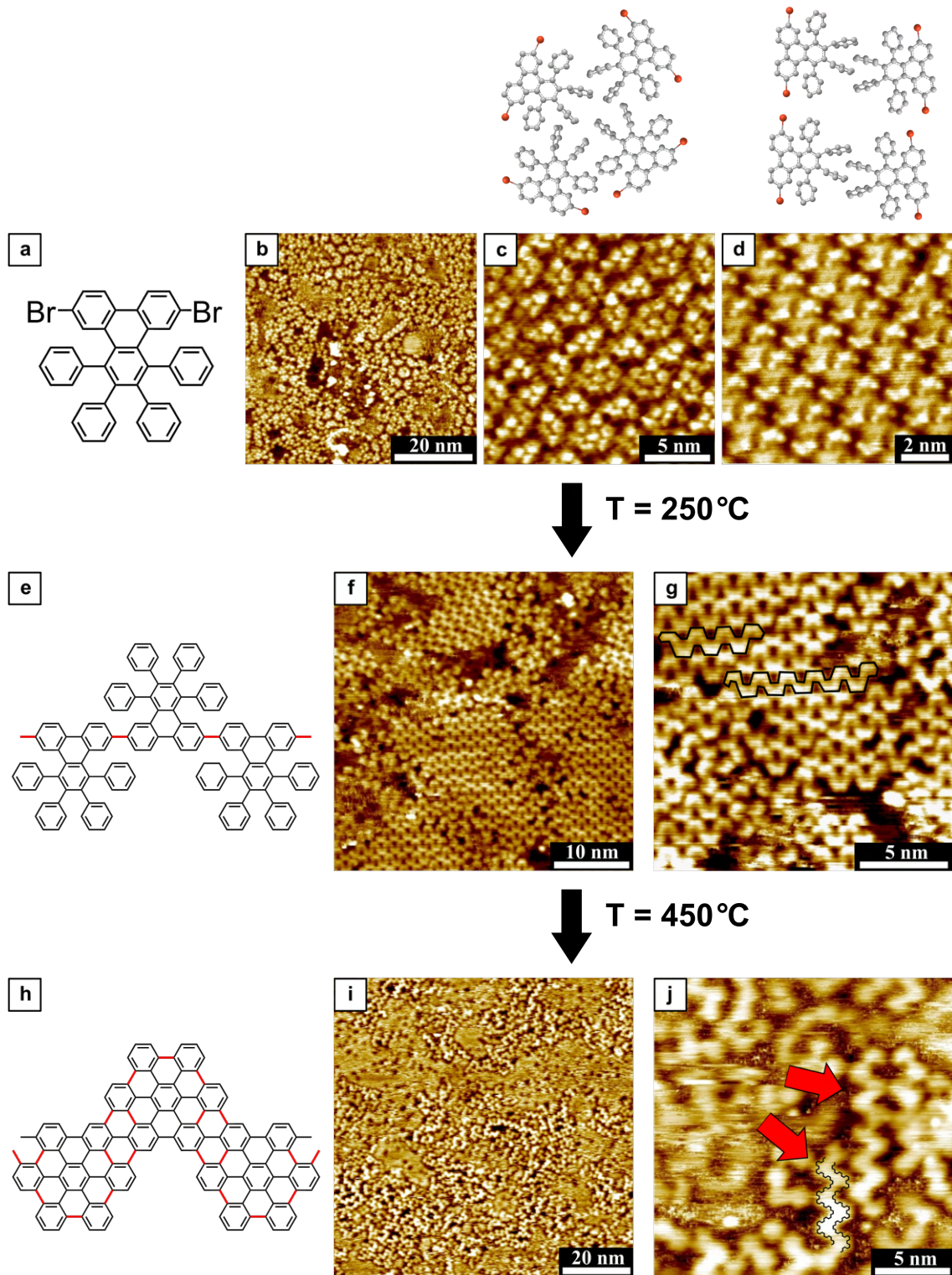


Abbildung 4.10: **a:** Strukturmodell C90 Monomere (Chevron GNR Precursor) **b-d:** STM-Aufnahmen der Precursor auf Au(111). **e:** Strukturmodell Chevron-Polymer (neue Bindungen rot hervorgehoben) **f-g:** STM-Aufnahmen der Chevron-Polymerphase auf Au(111). **h:** Strukturmodell Chevron GNR (neue Bindungen rot hervorgehoben) **i-j:** STM-Aufnahmen der Chevron GNRs auf Au(111).

Ein weiterer Erhitzungsschritt ermöglicht die Initiation der Zyklodehydrierung zur Synthese der GNRs. In dieser Phase werden die Wasserstoffatome zwischen den Phenylgruppen abgespalten, wodurch sich diese durch C-C-Bindungen verknüpfen. Im Strukturmodell des Chevron GNRs, dargestellt in Abb. 4.10 **h**, sind die neu entstandenen Bindungen zwischen den Phenylgruppen rot markiert. Die Zyklodehydrierung hat zur Folge, dass sich das delokalisierte π -Elektronensystem über das gesamte Ribbon erstreckt und das entstandene GNR planarisiert.

In Abb. 4.10 **j** sind typische Chevron GNRs, markiert mit roten Pfeilen, abgebildet. Über einem der markierten GNRs ist die Kontur eines Chevron GNRs zur Veranschaulichung platziert. Zusätzlich zu den erfolgreich synthetisierten GNRs sind zahlreiche kleinere Strukturen erkennbar. Insbesondere in der Übersicht in Abb. 4.10 **i** ist ersichtlich, dass neben den cGNRs diverse weitere, unidentifizierte Strukturen auf der Oberfläche existieren. Diese zufälligen Anordnungen weisen darauf hin, dass der Selbstorganisationsprozess keineswegs fehlerfrei abläuft. Es verbleiben neben den gewünschten GNRs auch eine Vielzahl defekter bzw. unerwünscht zusammengesetzter Molekül-Gruppen bzw. -Fragmente. Diese unterscheiden sich im STM-Bild deutlich von den GNRs und deren Struktur kann nicht aufgelöst werden.

Abschließend kann man festhalten, dass der gesamte Vorgang weitestgehend identisch zu den Ergebnissen aus der Synthese nach Cai et al.^[15] und Teeter et al.^[189] nach der Lösemittel-freien Deposition der Precursor. Die Elektrospray-Deposition bietet daher eine Möglichkeit einer homogenen Probenherstellung durch On-Surface Synthese.

C90-biphenyl Polymer

In diesem Abschnitt wird die eigentliche Stärke der Elektrospray-Depositionsmethode ausgenutzt und Makromoleküle deponiert, die mit üblichen Depositionsverfahren wie Verdampfen oder DCT nicht auf Oberflächen abgeschieden werden können. Die Schwierigkeit bei der Elektrospray-Deposition besteht darin die GNRs in Lösung zu bringen, da diese schwer aufzubrechende Kristalle bilden. Aus diesem Grund werden, wie beim MAD-Transfer von McCurdy et al.,^[191] in Lösung synthetisierte Polymere auf einem Au(111)-Substrat abgelegt, die dort anschließend GNRs formen.

Um einige der charakteristischen Merkmale der Elektrospray-Deposition zu demonstrieren, wird zu Beginn ein Polymer namens **Polymer C90-biphenyl** als erstes vorgestellt. Dieses Polymer, dessen Strukturformel in Abb. 4.11 **a** oben dargestellt ist, besteht aus C90-Monomeren (rot gekennzeichnet) zwischen denen jeweils 2 verbindende Biphenyle (blau gekennzeichnet) so positioniert sind, dass das Molekül im Vergleich zum Chevron GNR lateral verlängert wird.

Diese Kontrolle in der Synthese, sodass die beiden Bausteine (C90-Monomere und Biphenyle) alternierend eingebaut werden, kann man nicht durch eine On-Surface Synthese erreichen. Das bedeutet, dass dieses Polymer ausschließlich in Lösung hergestellt werden kann. Die Elektrospray-Deposition ermöglicht die Abscheidung auf dem Au(111)-Substrat.

Als Lösungsmittel für die Elektrospray-Deposition wird Aceton verwendet, welches aufgrund seines niedrigen Siedepunkts von 56°C ^[227] und vergleichbaren spray-relevanten Eigenschaften gegenüber Methanol bevorzugt wird. Wegen der geringen Löslichkeit der Polymere wird die 0,1 g/l konzentrierte Lösung einem Ultraschallbad für 90 Sekunden ausgesetzt. Für die Elektrospray-Depositionsparameter werden eine Vorschubrate von $3\ \mu\text{l}/\text{min}$, eine angelegte Spannung von 3,06 kV, und eine Sprühdauer von 11 Minuten gewählt. Nach der Deposition wird der Kristall im UHV schrittweise auf 450°C erhitzt, um die Polymere zu GNRs zu reagieren.

In Abb. 4.11 sind bei **b-d** STM-Aufnahmen der Probe dargestellt. Das Übersichtsbild in **b** zeigt ein Netzwerk ungeordneter, vermutlich organischer Strukturen, das teilweise rot eingekreist ist. An

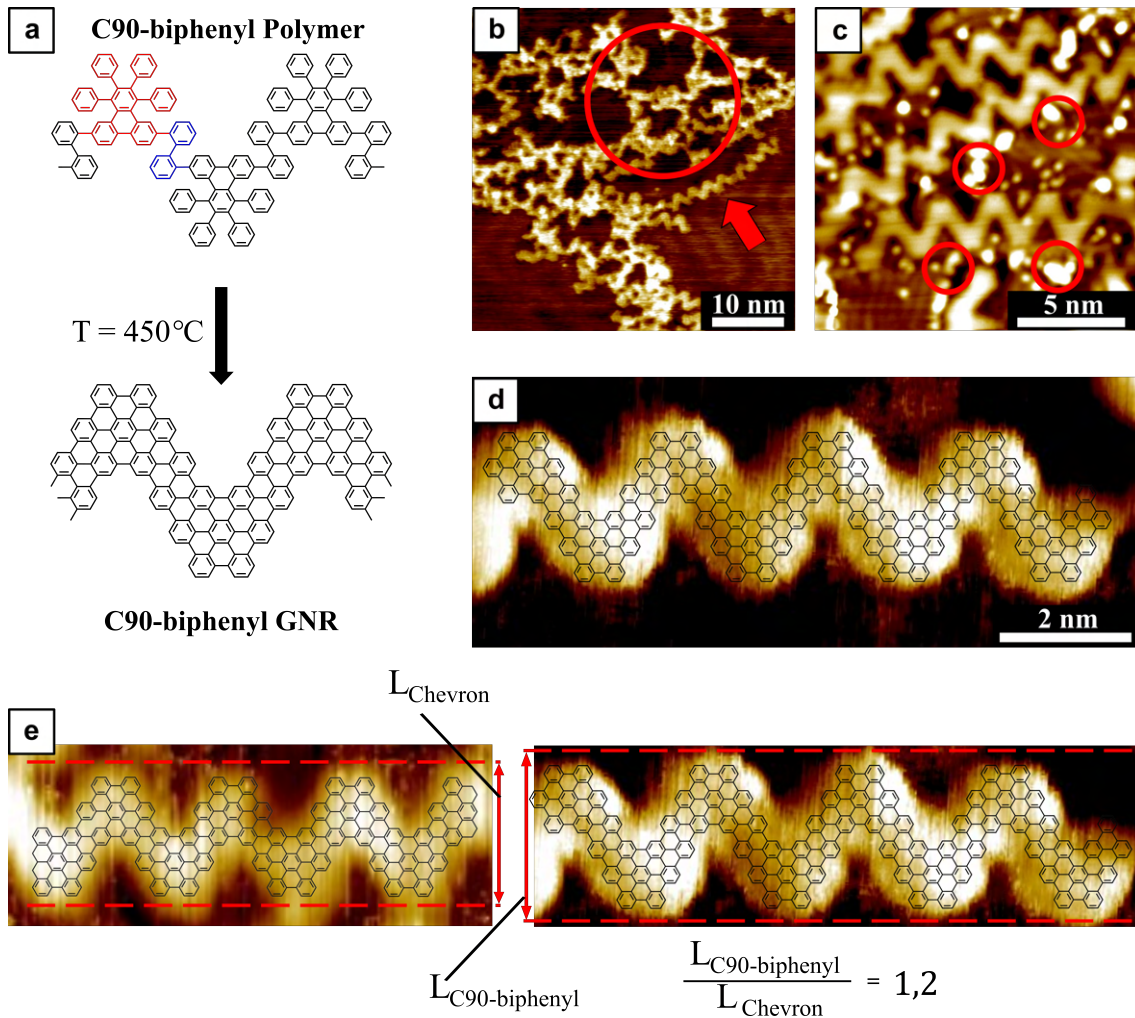


Abbildung 4.11: **a:** Strukturmodell des C90-Biphenyl-Polymers, das bei 450°C in C90-Biphenyl GNR umgewandelt wird. **b:** STM-Übersichtsaufnahme bei Raumtemperatur mit GNRs von bis zu über 20 nm und ungeordnetem organischen Netzwerk. **c:** STM-Bild, aufgenommen bei 77 K mit Lösemittelmolekülen. **d:** Detaillierte STM-Aufnahme bei Raumtemperatur mit überlagertem GNR-Strukturmodell. **e:** Gegenüberstellung der lateralen Dimensionen eines Chevron GNRs (links) und des C90-Biphenyl GNR (rechts).

einigen Stellen ragen einzelne GNRs aus diesem Netzwerk heraus und erreichen Längen von bis zu 25 nm (roter Pfeil). Es gibt zwei mögliche Erklärungen für die Entstehung dieses Netzwerks. Einerseits könnten die Schallwellen des Ultraschalls und/oder das Elektrospray dazu führen, dass einige Bindungen in den Polymeren aufbrechen und sich auf der Oberfläche zu neuen, ungeordneten Strukturen zusammenfügen. Andererseits ist es wahrscheinlicher, dass nicht alle Polymere isoliert und gleichmäßig auf dem Substrat landen, sondern einige Polymere möglicherweise teilweise miteinander verflochten auf der Oberfläche liegen. Da diese Moleküle aufgrund ihrer Größe nicht auf der Oberfläche diffundieren können, bleiben sie so liegen, bis die Temperatur ausreichend hoch ist, um sie zu ungeordneten, zyklisierten Netzwerken zu verschmelzen. Die Tatsache, dass diese Strukturen neben den GNRs auf der Oberfläche existieren, stellt kein Problem dar, da bei ausreichender Bedeckung ausreichend viele Ribbons gefunden werden können.

In **d** ist ein Strukturmodell des C90-biphenyl GNRs über einen kleinen Bildausschnitt gelegt. Man erkennt deutlich, dass die theoretisch erwartete Form aus dem Strukturmodell mit der STM-Messung übereinstimmt. Dieses Bild verifiziert sowohl die erfolgreiche Synthese des GNRs, als auch die Depositionsmethode.

Bei Abb. 4.11 **c** ist eine STM-Aufnahme dargestellt die mithilfe eines Tieftemperatur-STMs bei 77 K Proben temperatur aufgenommen wurde. Dafür wurde die Probe mit den Vakuum-Koffer in ein Omicron LT-STM transferiert. Die selbe Probe, der das STM-Bild aus **b** entspringt, wurde vom Raumtemperatur-STM in das Tieftemperatur-STM transferiert. Auf der Aufnahme **c** bei 77 K sind zahlreiche kleine Moleküle neben den GNRs auf der Oberfläche zu erkennen. Einige Beispiele sind durch rote Kreise gekennzeichnet. Diese Strukturen dürften höchstwahrscheinlich Lösemittelmoleküle darstellen, die nicht desorbiert sind. Aufgrund ihrer geringen Größe und hohen Mobilität bei Raumtemperatur bleiben sie auf den üblichen STM-Messungen oft unerkannt.

Dennoch sind diese Lösemittelmoleküle präsent, auch wenn sie nicht direkt sichtbar gemacht werden können. Sie beeinflussen die Qualität der Abbildungen und tragen zu vermehrten „Tip-Changes“ bei. Dies bedeutet, dass sich Moleküle an der STM-Spitze anlagern und die Messungen beeinträchtigen können. Daher ist es von entscheidender Bedeutung, die Probe ausgiebig zu erhitzen, um möglichst viele Lösemittelmoleküle zu desorbieren. Diese Verunreinigungen durch Lösemittelmoleküle sind ein Nachteil der Elektrospray-Methode im Vergleich zu Lösemittel-freien Depositionstechniken wie Aufdampfen oder DCT.

Abb. 4.11 **e** zeigt den Vergleich von einem Chevron GNR (links) mit dem C90-biphenyl GNR (rechts). Man erkennt, dass die laterale Ausdehnung $L_{\text{C90-biphenyl}}$ durch den Einbau der Biphenyl-Gruppen um etwa 20% gegenüber der Ausdehnung des Chevron GNRs L_{Chevron} vergrößert wird. Das entspricht der theoretischen Erwartung aus dem Strukturmodell (21%). In Kapitel 2.3.1 wurde beschrieben, dass die Bandlücke sich invers proportional zur Breite der GNRs verhält. Man erwartet also eine etwas kleinere Bandlücke für das C90-biphenyl GNR im Vergleich zum Chevron GNR. Daran erkennt man wie die lösungsbasierte Synthese die Tür für eine neue Klasse GNRs öffnet, deren Erzeugung bis jetzt nicht möglich war. Im Folgenden werden einige weitere dieser neuen GNRs vorgestellt.

C90-terphenyl Polymer

Abb. 4.12 zeigt in **a** die Strukturformel vom **C90-terphenyl Polymer** und die des korrespondierenden GNRs. Hier sind zwischen den C90-Monomeren (rot in der Abbildung) Terphenyle (blau in der Abbildung) eingebaut. Die Synthese dieses Polymers ist ebenfalls ausschließlich in Lösung realisierbar. Dadurch wird das GNR im Vergleich zu Chevron nicht verbreitert, aber erhält durch

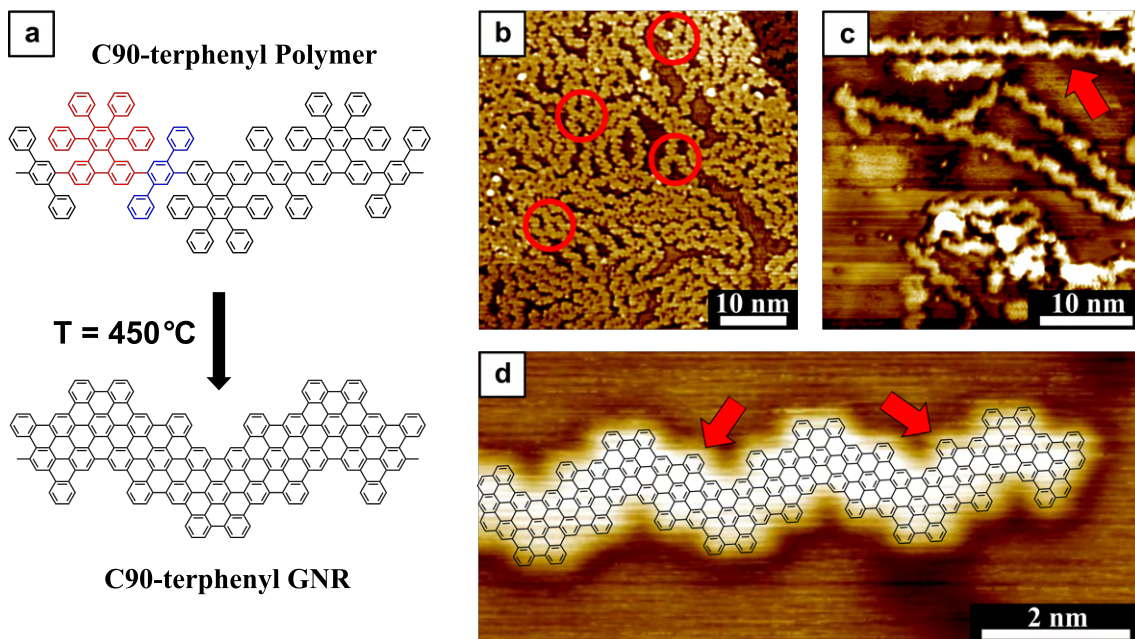


Abbildung 4.12: **a:** Strukturmodell C90-terphenyl Polymer, das bei 450°C zu C90-terphenyl GNR reagiert. **b:** STM-Aufnahmen C90-terphenyl GNR auf Au(111) bei einer Sprühzeit von 20 Minuten. Rote Kreise kennzeichnen Fusionen von GNRs. **c:** STM-Aufnahmen C90-terphenyl GNR auf Au(111) bei einer Sprühzeit von 10 Minuten. Eine geringere Bedeckung führt zu längeren Ribbons von bis zu 40 nm. **d:** hochaufgelöste STM-Aufnahme C90-terphenyl GNR.

äußeren Phenylgruppen der Terphenyle zusätzliche Ecken.

Die STM-Aufnahmen sind bei Abb. 4.12 **b-d** dargestellt. Als Lösungsmittel wird für die Elektro spray-Deposition Aceton verwendet bei einem Vorschub von $3 \mu\text{l}/\text{min}$. Der Unterschied zwischen den Bildern **b** und **c** liegt in der Depositionszeit: 20 Minuten für **b** und 10 Minuten für **c**. Dies verdeutlicht, dass die Oberflächenbedeckung durch die Sprühzeit reguliert werden kann. Bei einer hohen Bedeckung, wie in Abbildung 4.12 **b** dargestellt, tendieren nahegelegene GNRs dazu, miteinander zu verbinden. Aufgrund dieser dichten Bedeckung ist die ungestörte Länge der Ribbons limitiert, da sie sich oft kreuzen und an diesen Kreuzungspunkten miteinander verschmelzen. Einige dieser Fusionspunkte sind in der STM-Aufnahme gekennzeichnet. Isolierte GNRs, die das theoretische Strukturmodell korrekt repräsentieren, sind selten.

Im Gegensatz dazu zeigt Abb. 4.12 **c** GNRs mit einer beeindruckenden Länge von bis zu 40 nm (gekennzeichnet durch einen roten Pfeil). Diese bemerkenswerte Länge für einzelne Moleküle unterstreicht die Präzision der Synthese in Lösung, bei der keine vorzeitigen Abbruchreaktionen die Polymerisation unterbrechen. Es wird auch hervorgehoben, dass alternative Depositionstechniken, wie der beispielsweise der MAD-Transfer (aus Kapitel 2.4), Makromoleküle mit einer Länge von lediglich bis zu 25 nm ablegen können.^[191]

In Abb. 4.12 **d** wird ein detaillierter Bildausschnitt gezeigt, der bei der selben Probe aufgenommen wurde, die das Bild für **c** lieferte. Dieser Ausschnitt visualisiert insbesondere die besondere Kantenstruktur des C90-terphenyl GNR, wobei zusätzlich ein Strukturmodell darübergerlegt ist. Man erkennt die Präzision, mit der die Polymere mit Hilfe der lösungsbasierten Synthese hergestellt werden. Die roten Pfeile im Bild markieren spezifische Modifikationen in der Eckenstruktur des C90-terphenyl GNRs im Vergleich zum Chevron GNR an zwei Positionen. Da die Kantenstruktur

essentiell für die elektronischen Eigenschaften ist, werden sich diese für das C90-terphenyl GNR gerade an den markierten Ecken unterscheiden.

4.2.2 GNRs der Truncated Chevron-Familie

T30 Monomere

Ein weiteres GNR, welches mittels Elektrospray-Deposition des Precursors und nachfolgender On-Surface-Synthese hergestellt wird, trägt die Bezeichnung **T30 Chevron GNR**. Dabei steht das „T“ für „truncated“ (*engl.: abgeschnitten*), da im Vergleich zum zuvor beschriebenen Chevron GNR die zwei unteren Phenylgruppen an jeder Monomereinheit fehlen. Die Bezeichnung „30“ bezieht sich auf den Winkel, in welchem die Bromatome relativ zur Symmetrieachse des Moleküls positioniert sind und die Bindung zum benachbarten Monomer ermöglichen. Das zugehörige Strukturmodell ist in Abbildung 4.13 **a** dargestellt. Analog zu den cGNRs beginnt die Polymerisation der T30 Chevron Precursor bei 250°C, wohingegen die Zyklodehydrierung bei 450°C einsetzt.

Für die Deposition werden die Precursor-Moleküle in Aceton gelöst, wobei eine Konzentration von 0,1 g/l verwendet wird. Die Elektrospray-Deposition wird mit einer Spannung von 3,45 kV und einer Vorschubrate von 3 μ l/min über einen Zeitraum von 4 Minuten durchgeführt.

Ein Überblick über die STM-Aufnahmen der resultierenden GNR-Struktur sind in Abbildung 4.13 **b-d** zu sehen. Das Übersichtsbild in **b** zeigt die topographische Darstellung einer Probe, die zuvor für 20 Minuten auf 450°C erhitzt wurde. Es ist ersichtlich, dass der Zyklodehydrierungsprozess an vielen Kanten noch nicht vollendet ist, wobei einige dieser unvollständigen Stellen durch rote Kreise markiert sind. In Abbildung **c**, nachdem die Probe für zusätzliche 100 Minuten auf 450°C erhitzt wurde, ist zu beobachten, dass ein größerer Anteil der GNRs vollständig zyklisiert ist. In dieser Darstellung heben rote Kreise exemplarische Stellen für vollständig zyklisierte GNRs hervor.

In Abbildung 4.13 **d** wird ein vergrößerter Bildausschnitt der Probe präsentiert, die für insgesamt 2 Stunden erhitzt wurde. Die im Bild obere Kante des GNR (durch den blauen Pfeil angezeigt) zeigt eine vollständige Verbindung der T30 Monomere. Im Gegensatz dazu ist an der unteren Kante an einer Stelle, die der rote Pfeil markiert, die kovalente Verbindung zwischen zwei T30 Monomeren noch nicht vollzogen. Dies deutet darauf hin, dass die Reaktionszeit, und nicht nur die Temperatur, entscheidend für den Zyklodehydrierungsprozess ist, bei dem Wasserstoffatome abgespalten und Phenylgruppen miteinander verbunden werden. Je länger die Probe der Reaktionstemperatur ausgesetzt ist, desto wahrscheinlicher ist die vollständige Verbindung der T30 Monomere.

Interessanterweise gibt es Unterschiede in der Reaktionswahrscheinlichkeit zwischen den Bindungen innerhalb der Monomere (gekennzeichnet durch grüne Pfeile) und denen zwischen den Monomeren (gekennzeichnet durch blaue/rote Pfeile). Obwohl beide Reaktionen das Abspalten von Wasserstoffatomen von Phenylgruppen und deren anschließende Verbindung involvieren, scheint die Reaktion innerhalb der Monomere wahrscheinlicher zu sein. Ein möglicher Grund dafür könnte der mechanische Stress sein, dem die Wasserstoffatome ausgesetzt sind. Ein 3D-Modell des T30 Polymers vor der Zyklodehydrierung, dargestellt in Abb. 4.13 **f**, zeigt die Wasserstoffatome zwischen den Monomeren in Rot und die innerhalb der Monomere in Grün. Es ist erkennbar, dass die grünen Wasserstoffatome näher beieinander liegen und daher einem höheren Stress ausgesetzt sind als die roten. Aufgrund der räumlichen Anordnung der Phenylgruppen sind die roten Wasserstoffatome weiter voneinander entfernt. Dies könnte erklären, warum die roten Wasserstoffatome resistenter gegenüber dem Abspalten sind und eine längere Reaktionszeit benötigen, um das GNR vollständig zu zyklodehydrieren.

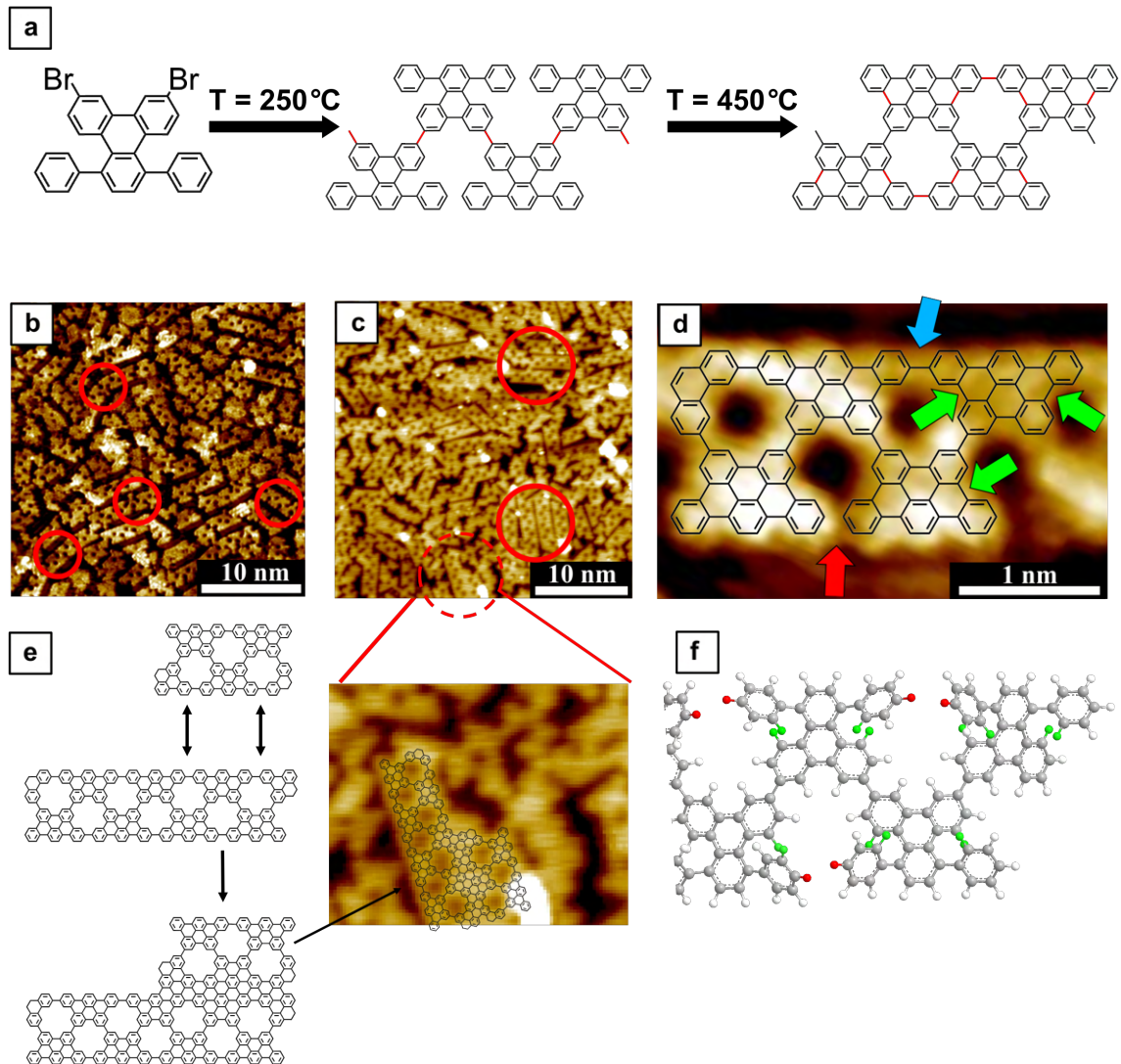


Abbildung 4.13: **a:** Strukturmodell der T30 Monomere, die bei 250°C polymerisieren. Bei etwa 450°C setzt die Zyklodehydrierung ein. (neue Bindungen in rot dargestellt) **b:** STM-Aufnahme nach 20 Minuten bei 450°C . Einige Fehlstellen sind mit roten Kreisen markiert. **c:** STM-Aufnahme nach 120 minütigem Heizen. Markierungen zeigen Beispiele an, an denen die Zyklodehydrierung vollständig abgeschlossen wurde. **d:** Detailaufnahme eines T30 GNRs, wobei die obere Kante bereits zyklodehydriert ist (blauer Pfeil) und die untere Kante noch im Prozess ist (roter Pfeil). Die grünen Pfeile markieren erfolgreiche Dehydrierungsprozesse innerhalb der T30 Monomere. **e:** Ein ausgewählter Bereich aus Bild c, der eine PNG-Struktur zweier fusionierter T30 GNRs darstellt. Links wird die Entstehung dieser PNG-Struktur illustriert. **f:** Dreidimensionale Darstellung des T30 Polymers. Zwischen den Monomeren befindliche Wasserstoffatome sind rot, während die Wasserstoffe innerhalb der Monomere grün dargestellt sind.

In Abb. 4.13 e wird ein vergrößerter Bildausschnitt aus Abb. 4.13 c gezeigt, der zwei fusionierte T30 GNRs darstellt. Neben dem STM-Bild werden die Strukturformeln der beiden T30 Chevron GNRs und ein Schema der Bindungsreaktion präsentiert. Durch diese Fusion entstehen PNGs (*Porous Nanographenes*), zweidimensionale Graphenstrukturen, die durch periodische Poren charakterisiert sind. Diese Poren modifizieren die elektronischen Eigenschaften des Materials, indem sie eine Bandlücke induzieren. Dies macht PNGs besonders attraktiv für die Halbleiterforschung und den Einsatz in elektronischen Komponenten. Allerdings sind die Synthesemethoden für PNGs limitiert und oft nicht in der Lage, ausgedehnte 2D-Strukturen zu erzeugen.^[228–232]

Ein dicht gepacktes Ensemble von T30 GNRs, das durch Fusion PNGs bildet, hat theoretisch kein Größenlimit. Eine Voraussetzung für die Fusion ist die räumliche Nähe der GNRs. Wasserstoffatome können nur dann abgespalten werden, wenn sie durch ihre Nähe zu anderen Wasserstoffatomen unter Stress stehen. Nach dieser Abspaltung können die GNRs fusionieren. In der Dissertation von Christoph Dobner wurden ebenfalls PNGs aus T30 Chevron GNRs hergestellt.^[233] Durch eine elektronische Charakterisierung der T30-PNGs mittels Rastertunnelspektroskopie konnte bewiesen werden, dass diese halbleitend sind ($E_{Gap} \geq 1,4 \text{ eV}$).^[233] Dies unterstützt die Hypothese, dass es möglich ist, Halbleitereigenschaften in großen Nanographenblättern zu induzieren, indem periodische Nanoporen in das Gitter eingeführt werden. Überraschenderweise wurde jedoch festgestellt, dass die Bandlückenbreite nicht signifikant mit der Breite der Struktur variiert. Dies deutet darauf hin, dass die Bandlücke dieser PNG-Strukturen allein durch die Periodizität und Größe der Poren bestimmt wird.

Am Beispiel des T30 GNRs wird deutlich, dass für das Spalten chemischer Bindungen, insbesondere der C-H-Bindungen, ein gewisser Energieaufwand zur Überwindung der Bindungsenergie erforderlich ist. Jedoch spielt die geometrische Anordnung sowie die Positionierung der beteiligten Atome eine entscheidende Rolle, wodurch die spezifische mikroskopische Umgebung der Wasserstoffatome signifikanten Einfluss auf die Bindungsstärke und folglich auf die resultierenden molekularen Strukturen nimmt.

T90-biphenyl Polymer

Im Folgenden wird ein Polymer vorgestellt, das aus Truncated Chevron Monomeren (in Abb. 4.14 rot) und Biphenylen (blau) besteht. Allerdings beträgt hier der Winkel zwischen Symmetrieachse des Truncated Chevron Monomers und der Verbindung zum Biphenyl, das im Strukturmodell blau dargestellt ist, 90° . Dies führt zur Bezeichnung **T90-biphenyl Polymer**.

Die STM-Aufnahmen **b-d** in Abb. 4.14 zeigen die resultierenden GNRs, nachdem die Probe für 2 Stunden auf die Zyklodehydrierungstemperatur von 450°C geheizt wurde. Da hier das Au(111)-Substrat dem Elektrospray für 15 Minuten bei einem Vorschub von $3 \mu\text{l}/\text{min}$ ausgesetzt wurde, ist unter dem Mikroskop eine hohe Bedeckung zu beobachten. Abb. 4.14 **b** zeigt diese hohe Bedeckung, während **c** eine detaillierte Ansicht der GNR-Anordnung bei hoher Bedeckung bietet.

Abb. 4.14 **e** zeigt ein hochaufgelöstes GNR mit einer Fehlstelle an der Markierung. Abgesehen von diesem Defekt spiegelt die experimentell ermittelte Struktur das Strukturmodell gut wider, was die atomare Präzision der Molekülsynthese in Lösung unterstreicht.

Bei dichter Packung (Abb. 4.14 c) ordnen sich die GNRs so an, dass ihre oberen Ecken den Lücken des darüberliegenden Ribbons entsprechen. An einigen Stellen fusionieren die GNRs, wodurch eine 2D-Graphen-Struktur mit regelmäßigen Poren entsteht. Abbildung 4.13 **d** visualisiert dieses Zusammenschmelzen benachbarter GNRs anhand von Strukturmodellen. Die resultierenden Poren sind blau markiert. Ähnlich wie beim T30 GNRs können durch Fusion von T90-biphenyl

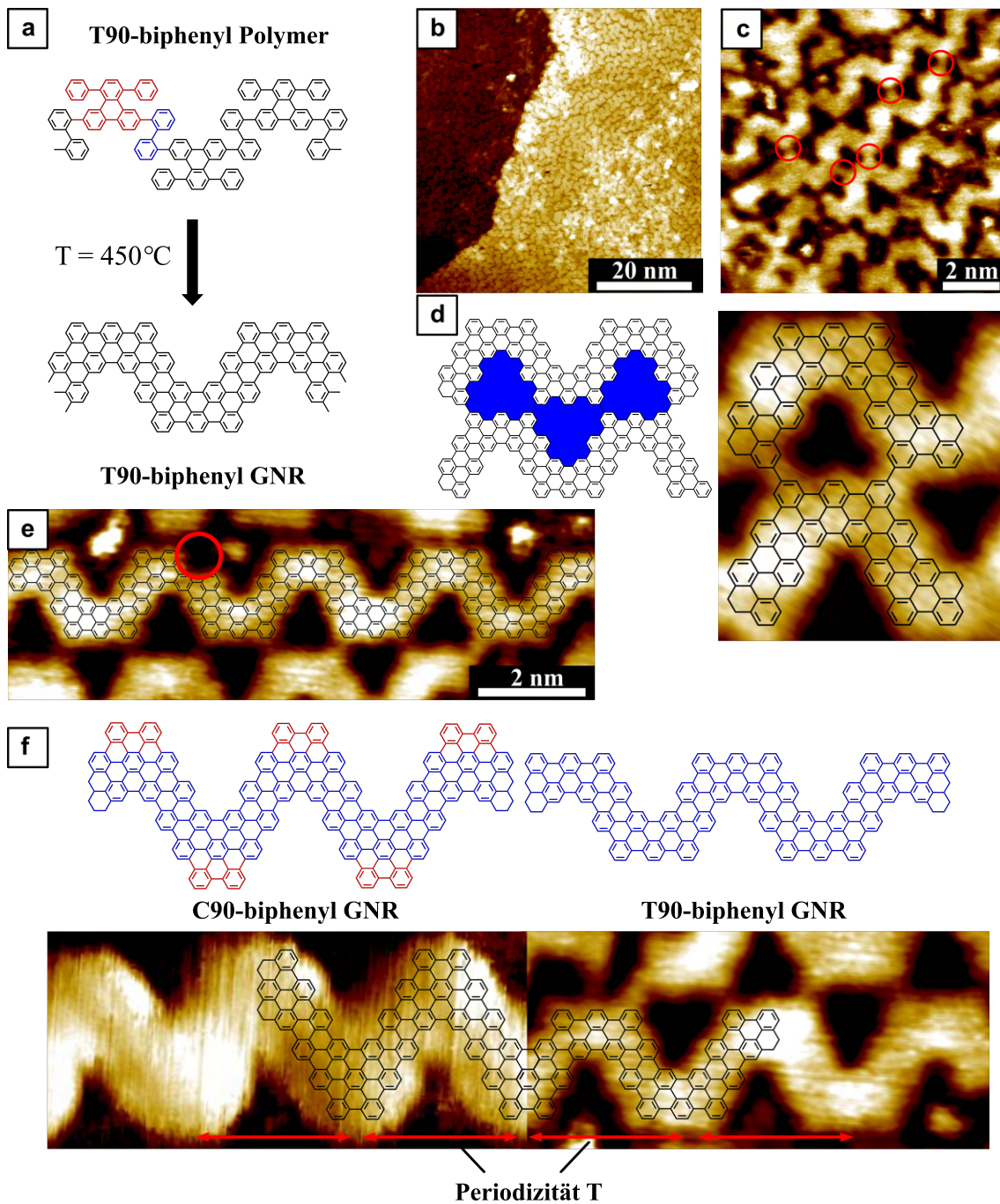


Abbildung 4.14: **a:** Strukturmodell Polymer T90-biphenyl zusammengesetzt aus T90-Monomeren (rot) und Biphenylen (blau), das bei 450°C zu T90-biphenyl GNR reagiert. **b:** Übersicht-STM-Aufnahme des T90-biphenyl GNRs. **c:** STM-Detaillaufnahme des T90-biphenyl GNRs. Markierungen an den Punkten der lateralen Fusion übereinanderliegender Ribbons. **d:** Strukturmodell zweier fusionierter T90-Biphenyl GNRs, die PNGs bilden. Die Poren sind blau hervorgehoben. Nebenstehend: Vergrößerte Ansicht aus c, welche die Fusion der beiden GNRs zeigt. **e:** Nahaufnahme eines T90-Biphenyl GNRs mit einem überlagerten Strukturmodell, wobei ein spezifischer Defekt markiert ist. **f:** Gegenüberstellung von C90-Biphenyl GNR (links) und T90-Biphenyl GNR (rechts). Beide haben dieselbe Periodizität, unterscheiden sich jedoch in ihrer Breite.

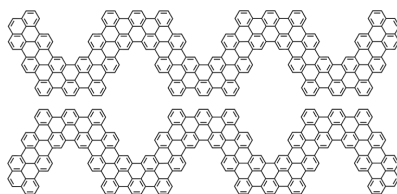


Abbildung 4.15: alternative Möglichkeit der Anordnung von 2 T90-biphenyl GNRs, die nicht beobachtet wurde.

GNRs PNGs erzeugt werden. Diese PNGs haben jedoch im Vergleich zu T30-PNGs größere Poren. Eine alternative Anordnung von T90-biphenyl GNRs ist in Abb. 4.15 dargestellt. Eine laterale Verschmelzung würde ebenfalls zu PNGs führen. Allerdings wurde diese Anordnung nicht beobachtet.

Bei Abb. 4.14 f wird das T90-biphenyl GNR mit dem C90-biphenyl GNR verglichen. Die Detailaufnahmen sind so angeordnet, dass die Strukturmodelle nahtlos ineinander übergehen, was eine Größenvergleichbarkeit gewährleistet. Beide Strukturen weisen die gleiche Periodenlänge auf, unterscheiden sich jedoch in ihrer Breite deutlich. Über den STM-Aufnahmen sind die jeweiligen Strukturmodelle dargestellt, aus denen hervorgeht, dass die beiden GNRs sich ausschließlich in den abgetrennten 3 Phenylgruppen (rot eingefärbt) an den Ecken unterscheiden.

T90-terphenyl Polymer

Das **T90-terphenyl Polymer** ist durch den alternierenden Einbau von T90-Monomeren (in Abb. 4.16 a rot dargestellt) und Terphenylen (blau markiert) charakterisiert. Das resultierende T90-terphenyl GNR ist mit einer Breite von nur 9 Kohlenstoffatomen das schmalste der präsentierten GNRs. Diese 9 Kohlenstoffatome sind rot markiert und nummeriert.

Für die Herstellung dieser Probe wurde die Depositionszeit im Vergleich zum T90-biphenyl Polymer auf 9 Minuten reduziert, wobei eine Vorschubrate von $3 \mu\text{l}/\text{min}$, eine Spannung von 3,45 kV und eine Konzentration der Aceton-Lösung von 0,1 g/l verwendet wurden. Die STM-Übersichtsbilder in Abb. 4.16 b und c zeigen die T90-terphenyl GNRs nach einer 2-stündigen Erhitzung auf 450°C . Die geringere Depositionszeit im Vergleich zum T90-biphenyl GNR resultiert auch in einer niedrigeren Bedeckung. Interessanterweise legen sich die GNRs mit einer höheren Wahrscheinlichkeit an einer Stufenkante ab, ein Phänomen, das in der Literatur für Adsorbate auf Metalloberflächen gut dokumentiert ist.^[234–237] Dies deutet darauf hin, dass die Polymere auf der Oberfläche zumindest etwas mobil sind, möglicherweise unterstützt durch Lösemittelmoleküle. Die GNRs dieser Probe können Längen von bis zu 20 nm erreichen. Bei geringerer Bedeckung sind die GNRs tendenziell länger, da sie sich seltener kreuzen und somit ihre Länge nicht begrenzen.

Ein Vergleich in Abb. 4.16 e zwischen einem 9A-GNR (Armchair GNR mit der Breite von 9 Kohlenstoffatomen) und einem T90-terphenyl GNR zeigt, dass beide GNRs die gleiche Breite aufweisen. Das T90-terphenyl GNR unterscheidet sich jedoch in seiner Kantenstruktur, wobei an den rot markierten Stellen jeweils eine Phenylgruppe fehlt. Dieses modifizierte Design basiert auf der bekannten 9A GNR-Struktur und ermöglicht es, Veränderungen in den elektronischen Eigenschaften direkt auf die modifizierte Kantenstruktur zurückzuführen.

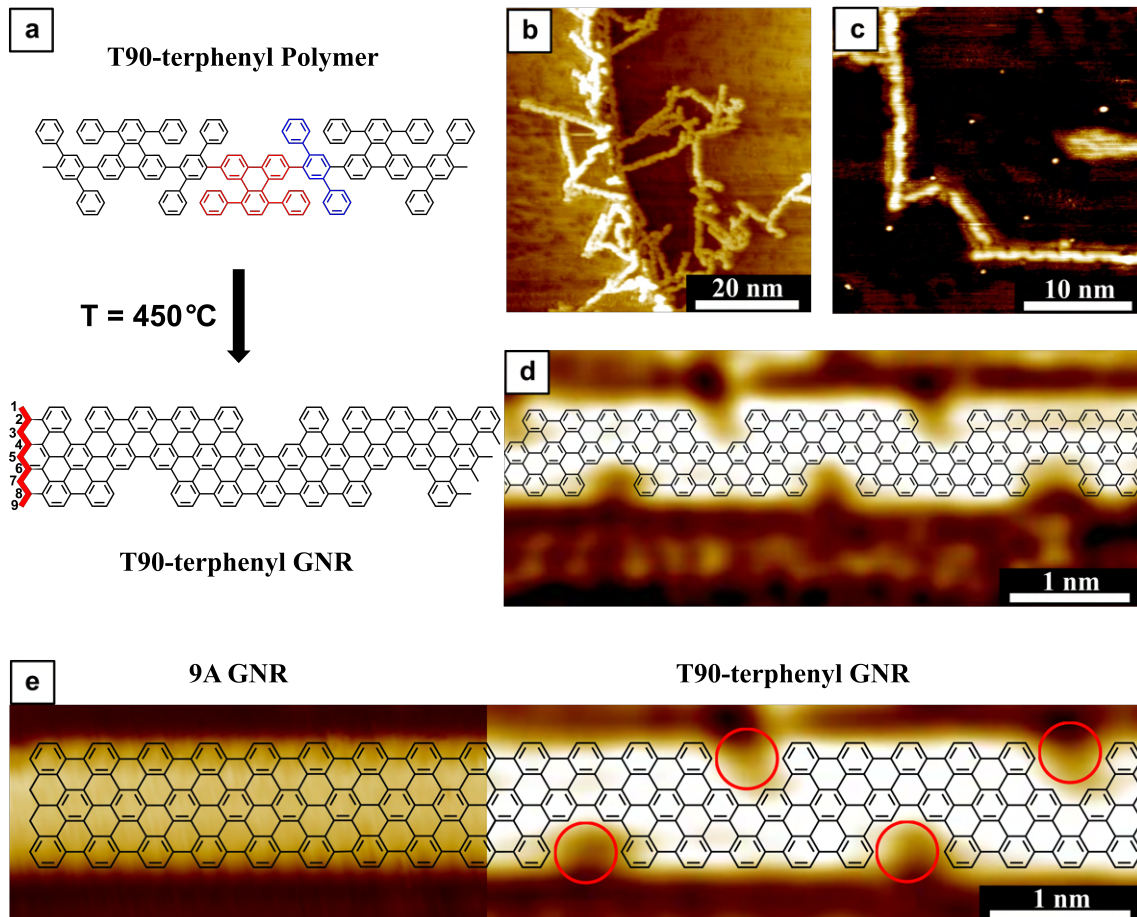


Abbildung 4.16: **a:** Strukturmodell Polymer T90-terphenyl zusammengesetzt aus T90 Monomeren (rot) und Terphenylen (blau). **b-c:** STM-Übersichtsbilder, die GNRs mit einer Länge von bis zu 20 nm zeigen. **d:** Detailaufnahme eines T90-terphenyl GNRs mit einem überlagerten Strukturmodell zur Verdeutlichung. **e:** Gegenüberstellung von 9A-GNR (bereitgestellt von Christoph Dobner) und T90-Terphenyl GNR. Die roten Kreise heben die Differenzen hervor, nämlich die periodisch fehlenden Phenylgruppen des T90-terphenyl GNRs.

4.2.3 GNR-Heterostrukturen

Durch strukturelle und chemische Modifikationen können verschiedene Arten von GNRs hergestellt werden, die entweder p-Typ- oder n-Typ-Halbleiter sein können, je nach Position der Valenzband- und Leitungsbandkanten. Durch Kombination von zwei solchen Strukturen entsteht eine p-n-Heterostruktur, die ähnlich wie eine herkömmliche p-n-Verbindung funktioniert. In einigen Experimenten wurden lokalisierte elektronische Zustände an den Heteroverbindungen festgestellt, die lokal die Bandlücke verändern und zusätzliche Ladungstransportkanäle schaffen. Diese Zustände entstehen aufgrund topologischer Effekte in der Verbindung und können auch periodisch gebildet werden.

Verschiedene Methoden wurden entwickelt, um GNR-Heteroverbindungen herzustellen, darunter die Verwendung unterschiedlicher Precursor-Moleküle, die mittels Aufdampfen oder DCT auf die Probe gebracht werden. Diese erzeugen durch Ullmann-Kopplung Heterostrukturen auf einer Au(111)-Oberfläche.^[152, 190, 238, 239] Den Nachteil, den dieses Verfahren mit sich bringt ist, dass die verschiedenen Precursor-Moleküle über unterschiedliche Diffusionskonstanten verfügen. Somit variiert das Verhältnis von Precursor-Molekül A zu Precursor-Molekül B auf der Probenoberfläche. Außerdem hat man keine Kontrolle über die Reihenfolge, in der sich die Monomeren zu Polymeren zusammenschließen. So bestehen Polymere, die aus Precursor-Molekülen A und B auf der Oberfläche hergestellt werden, aus einer zufälligen Abfolge A und B. Im Gegensatz dazu ermöglicht die Synthese von Heterostrukturen in Lösung eine präzise Kontrolle über die Monomeranordnung, wodurch geordnete Strukturen mit der Monomerabfolge ABABAB entstehen.

Abb. 4.17 **a** zeigt ein Polymer, das aus 9A-Monomeren (rot) und C90-Monomeren (blau) besteht, die sich alternierend zum **9A-C90 Polymer** zusammenschließen. Wie bei den bisher besprochenen Polymeren wird durch Erwärmen auf 450°C die Dehydrierung initiiert. Zur Probenherstellung wird eine Sprayzeit von 11 Minuten bei einem Vorschub von 3 $\mu\text{l}/\text{min}$ gewählt.

Bei dem im STM aufgenommenen Übersichtsbild bei **b** heben rote Pfeile GNRs hervor, die eine Länge von bis zu über 20 nm erreichen, was etwa 36 fehlerfrei aneinandergereihten Monomeren in der ABAB-Reihenfolge entspricht. Das unterstreicht wie kontrolliert der alternierende Einbau von 9A- und C90-Monomeren bei der Synthese in Lösung abläuft. Diese kontrollierte Abfolge der beiden unterschiedlichen Monomereinheiten wäre bei einer On-Surface Synthese nicht möglich aufgrund der unterschiedlichen Diffusionskonstanten der Precursor-Moleküle und Zufälligkeit des Einbaus bei der Polymerisation.

Bei Abb. 4.17 sind 3 GNRs zu sehen, die in einem Punkt fusionieren. Die Art der Bindung lässt darauf schließen, dass die 3 GNRs durch einen zweiten Dehydrierungsprozess ihre äußeren Wasserstoffatome abgespalten und sich über die dadurch frei gewordenen Bindungen zusammengeschlossen haben. Das ist wie bereits beschrieben nur möglich, wenn die GNRs sehr dicht beieinander liegen. Auch bei einer Bedeckung von etwa 50% wie bei dieser Probe sind solche Fusionen vorhanden, wenn auch selten. Generell gilt je geringer die Bedeckung, desto weniger wahrscheinlich ist eine Fusion zwischen einzelnen GNRs. Möchte man eine Verschmelzung von GNRs, um beispielsweise PNGs herzustellen, sind höhere Depositionszeiten erforderlich. Geht es darum möglichst lange defektfreie Ribbons abzubilden, ist eine Bedeckung kleiner als 50% optimal.

Eine Detailaufnahme bei Abb. 4.17 **d** zeigt das 9A-C90 GNR zusammen mit einem darübergelegten Strukturmodell. Eine detaillierte Analyse der Kantenstruktur offenbart, dass sie sich durch das Vorhandensein einer Phenylgruppe an spezifizierten Stellen von der eines Armchair GNRs mit einer Breite von $N = 12$ unterscheidet, während sie gleichzeitig eine identische Breite von 12

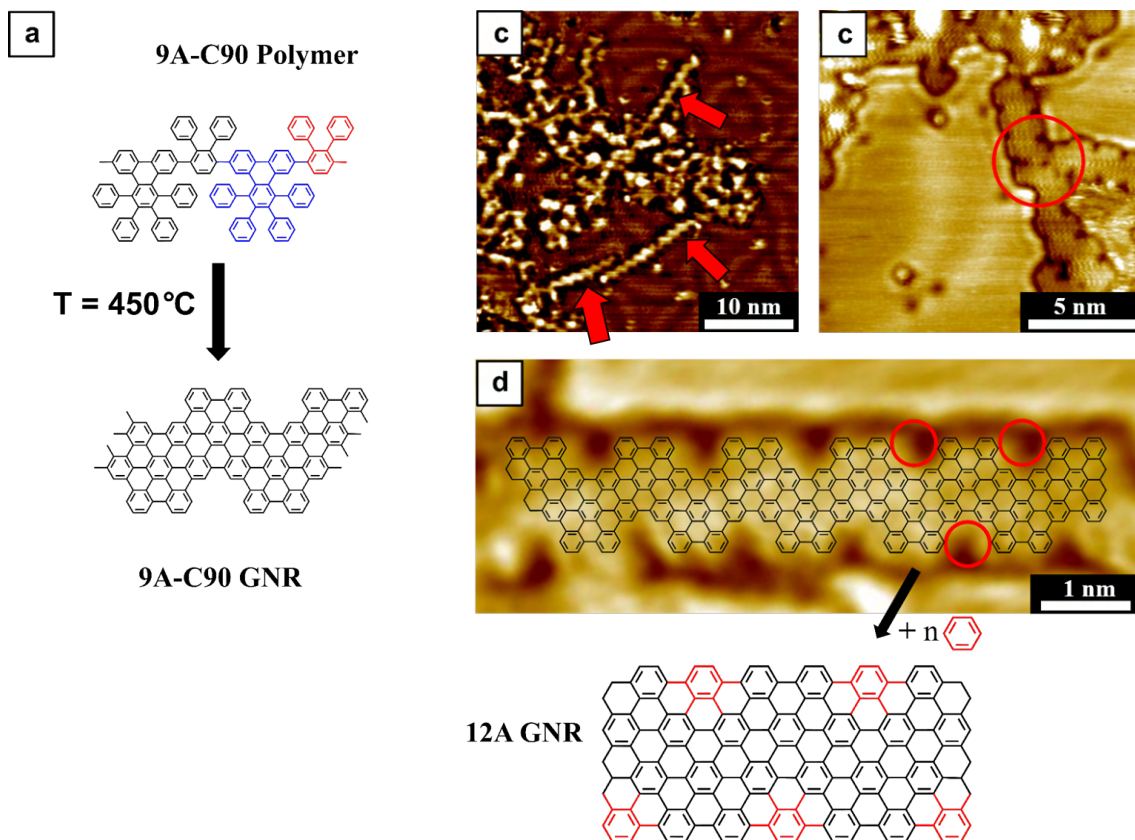


Abbildung 4.17: **a:** Strukturmodell 9A-C90 Polymer, das bei 450°C zu 9A-C90 GNR reagiert. **b:** STM-Übersichtsbild, rote Pfeile kennzeichnen GNRs von einer Länge von bis zu über 20 nm. **c:** STM-Aufnahme, das die Verschmelzung von drei GNRs an der gekennzeichneten Position zeigt. **d:** STM-Detailaufnahme des 9A-C90 GNRs mit darübergelegtem Strukturmodell. Rote Kreise kennzeichnen den Unterschied zu einem 12A GNR, dessen Strukturmodell unter der STM-Aufnahme platziert ist.

Kohlenstoffatomen beibehält (analog zum T90-terphenyl GNR im Vergleich zum 9A GNR). Der primäre Unterschied zum 12A GNR besteht darin, dass im 9A-C90 GNR an den rot markierten Stellen Kohlenstoffatome fehlen. Ein solches GNR kann nicht auf einer Oberfläche erzeugt werden. Das Strukturmodell des 12A GNRs ist zur besseren Visualisierung unter der STM-Aufnahme platziert.

Zusammenfassend zeigt dieses Polymer die Überlegenheit der lösungsbasierten Synthese gegenüber der On-Surface Synthese. Strukturen, die durch Ullmann-Kopplung nicht erzeugt werden können, sind durch die lösungsbasierte Synthese zugänglich, was auf eine zukünftige Ausrichtung der GNR-Synthese in dieser Richtung hindeutet.

4.2.4 Matrix-Assisted Elektrospray-Deposition

In diesem Kapitel wird gezeigt wie sich die Zugabe von kleineren Polymeren auf die Anordnung der Moleküle auf dem Substrat auswirkt. Bei dem in Kapitel 2.4 vorgestellte Matrix-Assisted Direct Transfer werden die zu untersuchenden Polymere mit kleinen Pyren-Molekülen vermischt, die verhindern, dass die Polymere Verschlaufungen ausbilden.^[191] Dieses Konzept soll hier auf das Elektrospray-Verfahren übertragen werden, weshalb ich hier die Methode als Matrix-Assisted

Elektrospray-Deposition bezeichne.

Dafür wird eine Mischung aus zwei in Lösung synthetisierten Polymeren in Aceton gegeben, die dann auf dem Au(111) mit Hilfe des Elektrosprays abgelegt wird. Diese Mischung besteht aus **C30 Polymeren** und **C30 Triangle Polymeren**. Die Strukturmodelle beider Moleküle werden in Abb. 4.18 **a** gezeigt. Das C30 Polymer setzt sich aus einer Kette von C30 Monomeren zusammen, wobei eine Monomer-Einheit im Modell rot markiert ist. Das C30 Triangle Polymer besteht ebenfalls aus diesen Monomeren, jedoch schließen sich hier jeweils drei Monomere zu einem Trimer zusammen. Die C30 Triangle Polymere können gut an die C30 Polymere binden, wodurch Verschlaufungen zwischen den Polymerketten vermieden werden.

Bei einer Temperatur von 450°C beginnt bei beiden Polymeren die Zyklodehydrierung. Das resultierende C30 Triangle Polymer bildet ein GNR, das aus drei zyklisierten Chevron-Monomeren besteht, die so angeordnet sind, dass in ihrer Mitte ein Loch in der Größe einer Phenylgruppe entsteht. Das C30 Polymer bildet bei der Zyklodehydrierung ebenfalls Poren. Das Ergebnis ist eine Graphenstruktur mit einem delokalisierten π -Elektronensystem und regelmäßigen Poren, also ein 1-dimensionales C30 PNG.

Abb. 4.18 **d** zeigt eine Detailaufnahme eines C30 PNGs. Mithilfe der Matrix-assisted Elektrospray-Deposition kann eine hohe Auflösung realisiert werden, sodass sogar einzelne kovalente Bindungen deutlich abgebildet werden können. Für die Experimente wird eine Lösung mit einer Konzentration von 0,06 mg/l hergestellt. Bei der Herstellung der Lösung fällt auf, dass das Pulver im Gegensatz zu den bereits vorgestellten Polymeren gut löslich ist. Durch die Zugabe der C30 Triangle Polymere wird der Zusammenhalt der Agglomerate also geschwächt, sodass Lösemittelmoleküle diese leichter aufbrechen können. Die Lösung wird mittels Elektrospray für 13 Minuten bei einer Vorschubrate von 3 μ l/min auf ein Au(111)-Substrat aufgebracht. Nach dem Erhitzen der Probe auf 450°C wird die Oberfläche mit dem STM untersucht.

In Abb. 4.18 **b** zeigt eine Übersichtsmessung, die eine hohe Bedeckung aufweist. Trotz dieser hohen Bedeckung sind kaum Kreuzungen der GNRs zu erkennen, die sich zu ungeordneten Netzwerken verbinden. Dies bestätigt die Annahme, dass die Zugabe von kleineren Polymeren die Anordnung der größeren Polymere verbessert und unerwünschtes Zusammenschmelzen verhindert. Generell entstehen durch diese Methode weniger Cluster an Molekülen.

In **c** ist ein kleinerer Bildausschnitt mit hoher Auflösung dargestellt. Man erkennt, dass die seitliche Verbindung zwischen den C30 Monomereinheiten der C30 PNGs an einigen rot hervorgehobenen Stellen nicht hergestellt worden ist. Dahingegen ist die Zyklodehydrierung innerhalb aller beobachteten Monomereinheiten vollständig abgeschlossen. Daran erkennt man, wie bereits beim T30 Monomer, dass manche C-H-Bindungen leichter aufbrechen als andere. Neben den C30 PNGs sind auch einige C30 Triangle GNRs deutlich zu erkennen. Durch einen zweiten Dehydrierungsschritt können diese sich miteinander verbinden, sofern diese nahe genug beieinander liegen. Zwei dieser Verbindungen sind durch blaue Kreise gekennzeichnet.

Es ist allerdings auch möglich die C30 Precursor (Strukturmodell in Abb. 4.18 links neben **e** zu finden) durch Aufdampfen oder DCT auf der Oberfläche abzulegen. Die STM-Aufnahmen bei **e-g** zeigen ein Au(111)-Substrat, auf dem C30 mittels DCT aufgebracht wurden und diese polymerisiert und zyklodehydriert wurden. Dabei nimmt die Bedeckung von **e** bis **g** zu. Diese Aufnahmen entstammen einer Studie an C30 Monomeren von Christoph Dobner.

Bei einer niedrigen Bedeckung bilden sich fast ausschließlich C30 Triangle GNRs, da sich aufgrund der geringen Anzahl an Precursoren sich diese zu abgeschlossenen Strukturen zusammenfinden und keine Partner für ein Kettenwachstum finden. Das bedeutet, dass man für die Herstellung von PNGs eine höhere Bedeckung wählen muss, um ausreichend Partner zur Verfügung

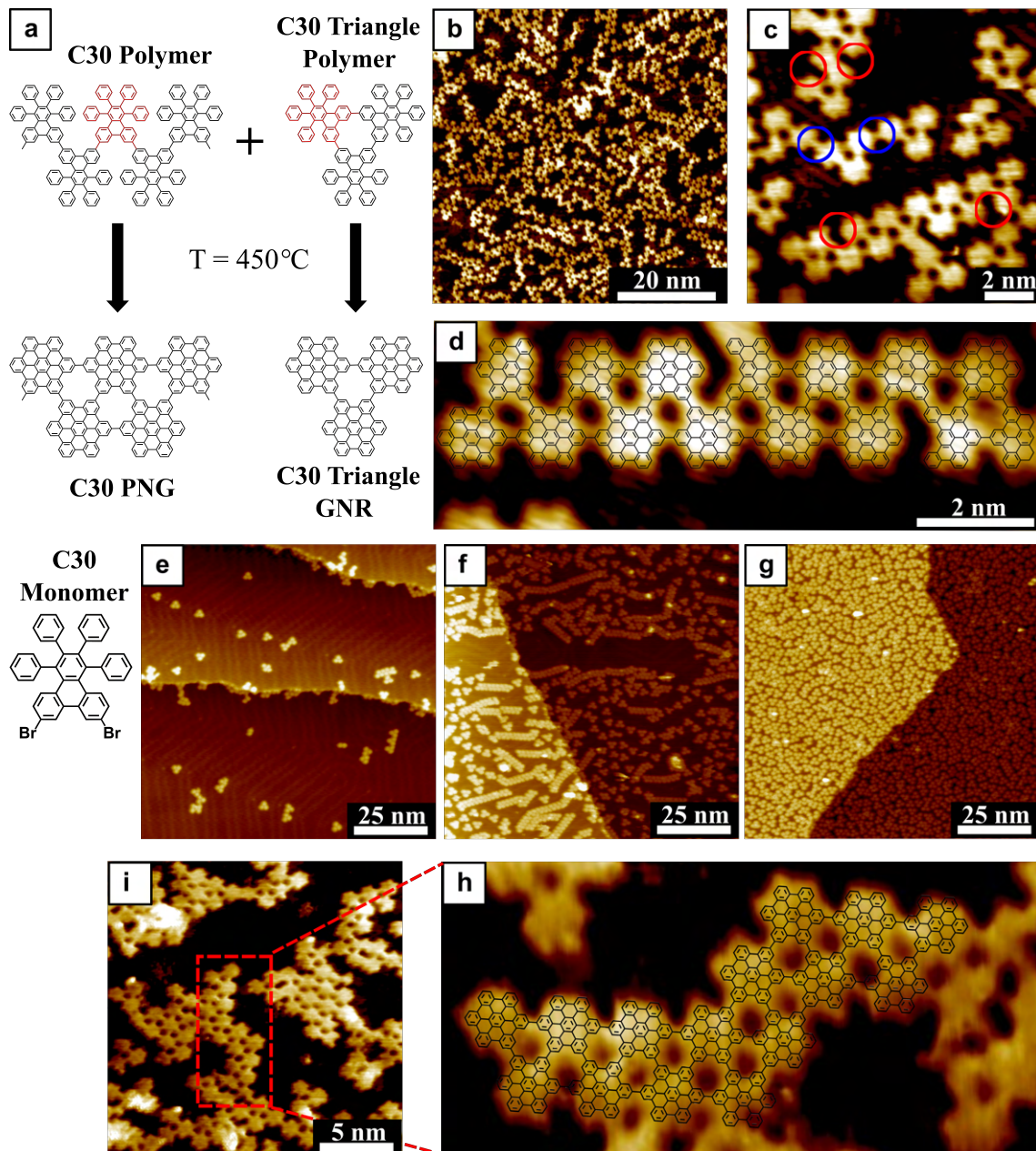


Abbildung 4.18: **a:** Strukturmodell C30 Polymer und C30 Triangle Polymer, die bei 450°C zyklodehydrieren. **b-c:** STM-Übersichtsbild C30 PNGs mit C30 Triangle GNRs auf Au(111). **d:** STM-Detailaufnahme C30 PNG mit überlagertem Strukturmodell **e-g:** STM-Aufnahmen C30 Precursor auf Au(111) bei unterschiedlichen Bedeckungen (aufgenommen von Christoph Dobner). **h:** C30 PNG-Netzwerke nach Aufheizen auf 550°C. **i:** Vergrößerung aus h mit darübergelegtem Strukturmodell des PNG-Netzwerks.

zu stellen. Bei **f** liegt die Bedeckung bei etwa 70%. Man beobachtet sowohl C30 Triangle GNRs als auch C30 PNGs. Ob sich die Precursor nach der Dehalogenierung zu Ketten oder Dreiecken zusammenfinden, kommt darauf an welcher der beiden frei gewordenen Stellen die erste Monomer-Monomer-Bindung geschlossen wird. Bei perfekten Bedingungen sind beide Varianten gleich wahrscheinlich. Bei einer zu hohen Bedeckung wie bei **g** dargestellt, ist die Diffusionslänge der Monomere allerdings zu stark eingeschränkt, dass diese sich mit ihren unmittelbaren Nachbarn verbinden. Da ein Kettenwachstum mehr Platz benötigt, entstehen auch hier vorwiegend C30 Triangle GNRs.

Da aus den Precursoren zwei unterschiedliche GNRs entstehen können, schränkt das die Möglichkeiten der Probenherstellung ein. Zum Beispiel ist es schwierig, eine Probe mit einer sehr hohen Dichte von C30 PNGs zu erzeugen, was jedoch erforderlich wäre, um durch seitliche Fusion von C30 PNGs 2D-PNG-Netzwerke zu erzeugen. Bei der Elektrospray-Deposition von in Lösung synthetisierten C30 Polymeren hat man jedoch die Freiheit, die gewünschte Bedeckungsdichte je nach Anforderung zu wählen.

Abb. 4.18 **i** zeigt die durch Matrix-Assisted Elektrospray-Deposition hergestellte Probe, deren Oberfläche bereits bei **b-d** abgebildet wurde, nach einem weiteren Heizschritt auf 550°C. Man erkennt wie sich mehrere C30 PNGs durch einen weiteren Dehydrierungsprozess lateral miteinander zu größeren PNG-Netzwerken verbinden. Bei **h** wird das Strukturmodell zweier fusionierter C30 PNGs über die STM-Messung gelegt. Um solche Fusionen zu ermöglichen, ist eine hohe Bedeckungsdichte der C30 PNGs erforderlich.

4.2.5 Te/Au(111) als alternatives Substrat für Elektrospray-Deposition

Für eine optimale Nutzung ihrer halbleitenden Eigenschaften ist es notwendig, GNRs auf einem elektrisch isolierenden Substrat abzulegen. Während die On-Surface Synthese von der katalytischen Wirkung bestimmter Substrate, insbesondere Gold, abhängig ist^[180] und somit die Auswahl geeigneter Oberflächen einschränkt, ermöglicht die Elektrospray-Deposition eine substratunabhängige Abscheidung von Makromolekülen, idealerweise auf funktionellen Oberflächen. Dieser Vorteil, den die Elektrospray-Deposition der On-Surface Synthese voraus hat, wird in diesem Abschnitt anhand einer ausgewählten Oberfläche präsentiert.

Für die Charakterisierung mittels STM ist eine elektrisch leitfähige Oberfläche unerlässlich, weshalb die Verwendung eines Isolators nicht in Frage kommt. Es ist daher notwendig, ein geeignetes Substrat zu wählen, das die spezifischen Vorteile der Elektrospray-Deposition gegenüber der On-Surface Synthese hervorhebt.

In Anbetracht des Ziels, Moleküle mittels einer Intermediärschicht vom Goldsubstrat zu isolieren, präsentiert sich Te/Au(111) als ein aussichtsreiches alternatives Substrat für die Elektrospray-Deposition von GNRs. Diese Oberfläche zeichnet sich durch eine unkomplizierte Herstellung im UHV aus und ist strukturell umfassend charakterisiert. Sie weist eine hohe Ordnung und Periodizität auf, ist planar und besitzt halbleitende Eigenschaften. Zudem ermöglicht sie, abhängig vom Telluranteil, die Herstellung verschiedener Phasen. Tellur, das schwerste nicht-radioaktive Element der Chalkogen-Gruppe, weist Halbleiter-Eigenschaften auf,^[240] wobei sich die Bandlücke invers proportional zur Schichtdicke verhält.^[241] Aufgrund dieser Eigenschaften wurde die Abscheidung von Telluratomen auf Au(111) bereits umfassend mittels diverser Techniken erforscht.^[242-245] Des Weiteren diente eine Tellurschicht als Pufferschicht, um Phosphorfilme von einem Goldsubstrat zu entkoppeln.^[246] Untersuchungen der Forschungsgruppe von Prof. Alexander Schneider an der FAU Erlangen, die sich intensiv mit Tellurid-Legierungen auseinandersetzt, zeigten eine minimale

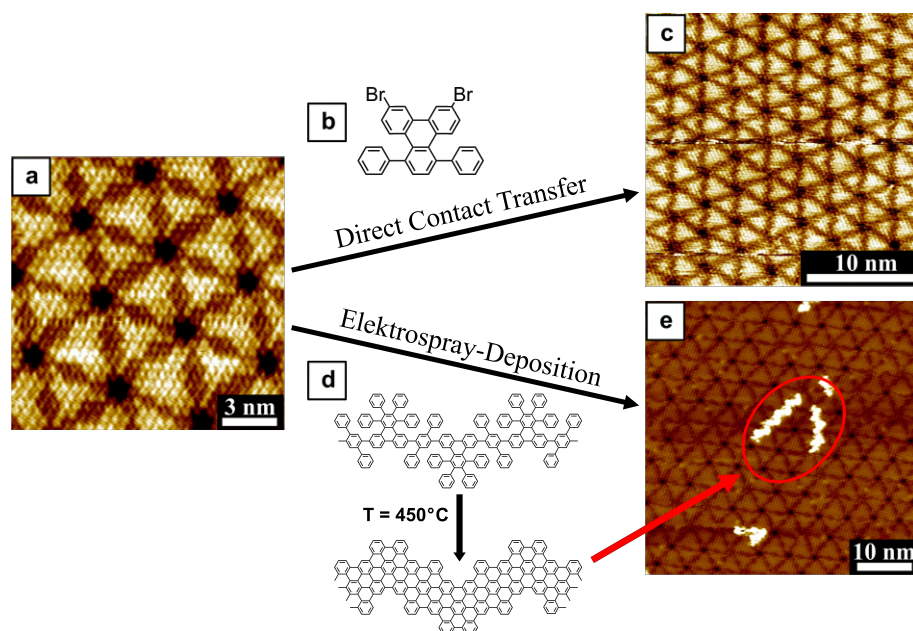


Abbildung 4.19: **a:** STM-Aufnahme Te/Au(111) mit 0,33 ML Te **b:** Strukturmodell T30 GNR Precursor **c:** Te/Au(111)-Substrat nach der Deposition der T30 Precursor mittels DCT und Aufheizen auf 200°C. **d:** Strukturmodell C90-terphenyl Polymer und GNR. **e:** C90-terphenyl GNR auf Te/Au(111) nach Elektrospray Deposition des Polymers und Heizen auf 450°C.

Interaktion zwischen der Te/Au(111)-Oberfläche und Adsorbaten. Dies führt dazu, dass sowohl Kontaminationen als auch gezielt deponierte kleinmolekulare Verbindungen durch thermische Behandlung desorbiert werden können.

Bei der Deposition von Tellur auf Gold manifestieren sich unterschiedliche Phasen, abhängig von der aufgetragenen Menge. Diese Phasen wurden von Guan et. al.^[247] und Bouaziz et. al.^[248] mit verschiedenen Analysetechniken, wie STM, Niederenergie-Elektronenbeugung (LEED) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), detailliert charakterisiert. In ihren Arbeiten bieten sie präzise Beschreibungen der atomaren Anordnungen innerhalb der jeweiligen Phasen.

Abb. 4.19 **a** zeigt das STM-Bild des Au(111)-Kristalls, auf den 0,33 Monolagen Tellur aufgedampft wurde. Das resultierende Muster weist Strukturen auf, die an diamantförmige Dreiecke erinnern, die sich in hexagonalen Formationen anordnen. Für die Erzeugung dieser Legierung wird der Au(111)-Kristall zunächst durch mehrere Sputter-Zyklen gereinigt und anschließend mit Tellur bedampft. Das Tellur, das sich im Verdampfer befindet, sublimiert bei einer Temperatur von 330°C. Nach einer Depositionsdauer von 2:30 Minuten wird der Kristall für 5 Minuten auf 450°C erhitzt, wodurch die Telluratome sich auf der Oberfläche anordnen. Außerdem ist diese Temperatur für den Zyklodehydrierungsprozess der GNRs erforderlich, sodass die Legierung bis 450°C stabil bleiben muss.

Nachdem die erfolgreiche Herstellung des Te/Au(111)-Substrats im STM verifiziert wurde, wird mit Hilfe des Direct Contact Transfers (DCT) T30 Precursor (Abb. 4.19 **b**) auf der Oberfläche abgelegt. Hier wird DCT als Depositionsmethode verwendet, da es in jedem Fall genügend Moleküle ablegt und die Methode unkompliziert und schnell durchzuführen ist. Im Anschluss daran wird das Substrat auf eine Temperatur von 250°C erhitzt. Ab einer Temperatur von etwa 150°C lässt sich beobachten, dass das aufgetragene Material auf der Oberfläche zu schmelzen beginnt.

In dieser thermischen Umgebung beginnen die Monomere typischerweise auf einem Au(111)-Substrat zu diffundieren, und der Polymerisationsprozess wird initiiert. Eine nachfolgende STM-Messung, dargestellt in Abbildung 4.19 c, zeigt jedoch, dass die Te/Au(111)-Phase unverändert ist, wohingegen keine Anzeichen von T30-Monomeren oder resultierenden Polymeren auf dem Substrat festgestellt werden können. Diese spezifische Legierung zeichnet sich durch ihre Inertheit aus, wodurch jegliche Kontaminationen durch Erhitzung desorbiert werden. Dies gilt insbesondere für die kleineren GNR Precursor-Moleküle. Obwohl eine große Menge aufgetragen wurde, sind nach thermischer Behandlung keine Moleküle mehr zu finden, da ihre Interaktion mit der Oberfläche so gering ist, dass sie das Substrat verlassen, bevor sie durch Polymerisation zu größeren Strukturen fusionieren können. Daraus folgt, dass die On-Surface Synthese auf dieser speziellen Legierung für die Herstellung von GNRs nicht möglich ist.

Die These ist, dass die in Lösung synthetisierte Polymere erst bei höheren Temperaturen desorbieren, da sie wesentlich größer als die Monomere sind. Dabei wird das C90-terphenyl Polymer (Abb. 4.19 d) in Aceton mit Konzentration 0,125 g/l gelöst und mittels Elektrospray-Deposition auf die Te/Au(111)-Oberfläche abgelegt. Die Depositionszeit beträgt 20 Minuten, was verglichen mit den Experimenten auf Au(111) (9-15 Minuten) deutlich länger ist. Nach der Deposition wird das Substrat auf eine Temperatur von 450°C erhitzt, wodurch die Reaktion der Polymere zu GNRs induziert wird. Abb. 4.19 e präsentiert eine Rastertunnelmikroskopie-Aufnahme der behandelten Oberfläche. Im Unterschied zur Deposition von Precursoren sind auf diesem Substrat tatsächlich GNRs detektierbar. Allerdings ist die Bedeckung sehr gering, da trotz der erhöhten thermischen Stabilität der Makromoleküle viele Polymere aufgrund der abweisenden Eigenschaften des Substrats sublimiert wurden.

Dieses Experiment unterstreicht die Herausforderungen bei der Deposition von Makromolekülen, wobei deren erfolgreiche Anwendung den Zugang zu alternativen Substraten ermöglicht. Auf vielen dieser Oberflächen ist die On-Surface Synthese nicht durchführbar, da der katalytische Effekt des Substrats notwendig für die Synthese ist. Dagegen erweist sich die Elektrospray-Deposition als geeignete Methode, um die spezifischen Vorteile diverser Substrate zu nutzen, unabhängig davon, ob sie elektrisch nicht-leitend oder, wie im vorliegenden Fall, besonders abweisend sind.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die in dieser Dissertation vorgestellten experimentellen Untersuchungen stellen einen signifikante Weiterentwicklung in der Herstellung von Nanostrukturen dar. Insbesondere konnten dadurch wesentliche Fortschritte in den Bereichen GNRs und SCO-Verbindungen auf Oberflächen erzielt werden.

Das primäre Ergebnis dieser Forschungsarbeit ist die Entwicklung und Etablierung einer Depositionstechnik, die eine präzise Platzierung von Makromolekülen auf Substraten ermöglicht, wobei UHV-kompatible Reinheitsstandards eingehalten werden. In diesem Zusammenhang wurde die Elektrospray-Deposition entwickelt und intensiv charakterisiert. Es gelang, ein tiefgehendes Verständnis für die Beeinflussungsfaktoren wie Vorschubgeschwindigkeit, elektrische Feldstärke und Lösungsmittelcharakteristika auf Tröpfchengröße, -geschwindigkeit und -ladung zu erlangen. Da die Elektrospray-Deposition unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt wird, wird eine minimale Kontamination während des Depositionsprozesses sichergestellt. Dies erleichtert die nachfolgende Analyse der deponierten Nanostrukturen mittels STM.

Zum einen konnten dadurch SCO-Verbindungen auf Au(111) abgelegt werden. Es besteht ein wachsendes Interesse an der Untersuchung des Spin-Crossover-Verhaltens von (Sub-)Monolagen, da dieses häufig von dem Verhalten im Volumenmaterial abweicht. Dieses Verständnis ist nicht nur aus grundlagenwissenschaftlicher Perspektive von Bedeutung, sondern hat auch potenzielle Anwendungen, beispielsweise in der Datenspeicherung. Zudem kann durch eine gezielte Auswahl des Substrats das SCO-Verhalten beeinflusst werden. Trotz des Interesses gibt es nur wenige Studien zu diesem Thema, hauptsächlich aufgrund der Temperaturinstabilität vieler SCO-Komplexe, die die Deposition von Monolagen auf Oberflächen erschwert. Mit der Elektrospray-Technik konnte dieses Hindernis jedoch überwunden werden, wobei die STM-Analyse eine hohe Ordnungsstruktur der deponierten Moleküle zeigte.

Außerdem konnte die Elektrospray-Deposition zu wesentlichen Fortschritten im Forschungsreich GNRs beitragen. Der Ansatz der Synthese von GNRs in Lösung hat klare Vorteile gegenüber der On-Surface Synthese. Dazu zählen die Skalierbarkeit des Prozesses, die Unabhängigkeit vom verwendeten Substrat und die erweiterte Bandbreite an verfügbaren Synthesemechanismen. Dies führt dazu, dass bestimmte GNRs ausschließlich durch den lösungsbasierten Ansatz hergestellt werden können. Obwohl verschiedene Methoden zur Deposition von in Lösung synthetisierten GNRs existieren, haben viele von ihnen praktische Probleme. Einige sind kosten- und arbeitsintensiv (ESI), andere resultieren in Proben von suboptimaler Bildqualität (Drop Casting) oder erzeugen inhomogene Beschichtungen (MAD-Transfer). Die in dieser Arbeit präsentierte Elektrospray-Depositionstechnik ermöglicht sowohl die Deposition von GNR-Precursoren für die On-Surface Synthese als auch die Deposition von in Lösung synthetisierten Polymeren, die anschließend auf der Oberfläche zu GNRs reagieren. Mit dieser Methode konnten fünf neue, innovative GNRs auf Au(111)-Substraten deponiert und mittels STM analysiert werden, deren Synthese lediglich in Lösung realisierbar ist. Zudem erlaubt die Elektrospray-Deposition die Abscheidung von Makromolekülen auf diversen Substraten, wie am Beispiel von Te/Au(111) demonstriert wurde.

Die zentralen wissenschaftlichen Errungenschaften dieser Arbeit umfassen:

- Es wird ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem SCO-Verhalten und der Anordnung der $[\text{Fe}(\text{L}^x)_2]$ in Monolagen auf Au(111) beobachtet. Während reine high-spin-Komplexe nanoskalige Kettenstrukturen bilden, aggregieren die Komplexe, die einen SCO-Übergang aufweisen, zu Dimeren. Es wird postuliert, dass die Elektronegativität der Ligandenreste hierfür verantwortlich ist
- Es wurde empirisch belegt, dass während der Zyklodehydrierungsphase von GNRs die Stärke der C-H-Bindungen stark von der lokalen Umgebung beeinflusst wird. Wasserstoffatome, die durch zahlreiche benachbarte Atome einem erhöhten Stress ausgesetzt sind, können leichter abgespalten werden als solche in energetisch günstigeren Umgebungen. Eine laterale Fusion von GNRs ist demnach nur bei unmittelbarer räumlicher Nähe realisierbar.
- Die erfolgreiche Synthese von PNGs durch laterale Fusion von T90-biphenyl GNRs wurde demonstriert, vorausgesetzt, die Probenoberfläche weist eine hohe Bedeckungsdichte auf.
- Es wurde nachgewiesen, dass die Synthese von qualitativ hochwertigen Heterostrukturen (>20 nm), bestehend aus zwei alternierenden unterschiedlichen Precursoren, in Lösung realisierbar ist. Dies eröffnet Möglichkeiten für die Entwicklung einer Vielzahl neuer GNRs.
- Es konnten PNGs aus C30 Polymeren hergestellt werden, in dem sie mittels Elektrospray-Deposition mit einer hohen Bedeckung auf Au(111) abgelegt wurden. Da die Bedeckung bei der Abscheidung von C30 Monomeren erheblichen Einfluss auf die entstehenden Nanostrukturen hat, kann man dies nicht durch das Ablegen von Precursoren erreichen. Durch die Deposition von C30 Polymeren wird dieser Effekt umgangen, sodass ausgedehnte C30-PNG-Netzwerke erzeugt werden können.
- Es wurde festgestellt, dass Te/Au(111) ein besonders inertes Substrat darstellt, auf dem Verunreinigungen und kleinere Moleküle nur schwach adsorbieren. Trotz dieser Inertheit war es durch die Deposition von Polymeren möglich, GNRs erfolgreich auf dem Te/Au(111)-Substrat zu erzeugen.

Diese Studie legt die Grundlage für eine vertiefte Untersuchung der spezifizierten Teilaspekte. Es wäre denkbar, die experimentell beobachteten SCO-Strukturen durch theoretische Modellierungsansätze zu validieren. Des Weiteren könnten Röntgendiffraktions-Messungen (XMCD) eingesetzt werden, um den Spinzustand der identifizierten Ketten- und Dimerstrukturen präzise zu bestimmen und somit eine tiefer gehende Analyse der Komplexe zu ermöglichen.

Zusätzlich könnten die neu identifizierten Polymere durch weiterführende Techniken, wie Rastertunnelspektroskopie, detaillierter charakterisiert werden. Aufgrund der Durchführung der Experimente bei Raumtemperatur war es im Kontext dieser Arbeit nicht machbar, solche Messungen durchzuführen.

Angesichts der vorgestellten innovativen Ansätze zur Erzeugung von PNGs könnte zukünftig das Augenmerk darauf gerichtet werden, mithilfe der Elektrospray-Deposition ausgedehnte PNG-Netzwerke zu synthetisieren. Solche Netzwerke könnten potenziell für diverse elektronische Applikationen von Bedeutung sein.

Literaturverzeichnis

- [1] Thomas N. Theis and Paul M. Solomon. It's time to reinvent the transistor! *Science (New York, N.Y.)*, 327(5973):1600–1601, 2010.
- [2] Fangqing Xie, Andreas Peukert, Thorsten Bender, Christian Obermair, Florian Wertz, Philipp Schmieder, and Thomas Schimmel. Quasi-solid-state single-atom transistors. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 30(31):e1801225, 2018.
- [3] Sanna Lone, Anil Bhardwaj, Amit Kant Pandit, Sumeet Gupta, and Shubham Mahajan. A review of graphene nanoribbon field-effect transistor structures. *Journal of Electronic Materials*, 50(6):3169–3186, 2021.
- [4] Motohiko Ezawa. Peculiar width dependence of the electronic properties of carbon nanoribbons. *Physical Review B*, 73(4):167, 2006.
- [5] Young-Woo Son, Marvin L. Cohen, and Steven G. Louie. Energy gaps in graphene nanoribbons. *Physical review letters*, 97(21):216803, 2006.
- [6] Melinda Y. Han, Barbaros Ozyilmaz, Yuanbo Zhang, and Philip Kim. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Physical review letters*, 98(20):206805, 2007.
- [7] Xiaolin Li, Xinran Wang, Li Zhang, Sangwon Lee, and Hongjie Dai. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors. *Science (New York, N.Y.)*, 319(5867):1229–1232, 2008.
- [8] Kyeong Min Cho, Soo-Yeon Cho, Sanggyu Chong, Hyeong-Jun Koh, Dae Woo Kim, Jihan Kim, and Hee-Tae Jung. Edge-functionalized graphene nanoribbon chemical sensor: Comparison with carbon nanotube and graphene. *ACS applied materials & interfaces*, 10(49):42905–42914, 2018.
- [9] H. Santos, L. Chico, and L. Brey. Carbon nanoelectronics: unzipping tubes into graphene ribbons. *Physical review letters*, 103(8):086801, 2009.
- [10] M. Saiz-Bretín, F. Domínguez-Adame, and A. V. Malyshev. Twisted graphene nanoribbons as nonlinear nanoelectronic devices. *Carbon*, 149:587–593, 2019.
- [11] Leonardo Martini, Zongping Chen, Neeraj Mishra, Gabriela Borin Barin, Paolo Fantuzzi, Pascal Ruffieux, Roman Fasel, Xinliang Feng, Akimitsu Narita, Camilla Coletti, Klaus Müllen, and Andrea Candini. Structure-dependent electrical properties of graphene nanoribbon devices with graphene electrodes. *Carbon*, 146(14):36–43, 2019.
- [12] Tahereh Radsar, Hassan Khalesi, and Vahid Ghods. Improving the performance of graphene nanoribbon field-effect transistors by using lanthanum aluminate as the gate dielectric. *Journal of Computational Electronics*, 19(4):1507–1515, 2020.

- [13] Haomin Wang, Hui Shan Wang, Chuanxu Ma, Lingxiu Chen, Chengxin Jiang, Chen Chen, Xiaoming Xie, An-Ping Li, and Xinran Wang. Graphene nanoribbons for quantum electronics. *Nature Reviews Physics*, 3(12):791–802, 2021.
- [14] Wentao Xu and Tae-Woo Lee. Recent progress in fabrication techniques of graphene nanoribbons. *Materials Horizons*, 3(3):186–207, 2016.
- [15] Jinming Cai, Pascal Ruffieux, Rached Jaafar, Marco Bieri, Thomas Braun, Stephan Blankenburg, Matthias Muoth, Ari P. Seitsonen, Moussa Saleh, Xinliang Feng, Klaus Müllen, and Roman Fasel. Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. *Nature*, 466(7305):470–473, 2010.
- [16] Verónica Barone, Oded Hod, and Gustavo E. Scuseria. Electronic structure and stability of semiconducting graphene nanoribbons. *Nano letters*, 6(12):2748–2754, 2006.
- [17] Zhihong Chen, Yu-Ming Lin, Michael J. Rooks, and Phaedon Avouris. Graphene nano-ribbon electronics. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 40(2):228–232, 2007.
- [18] Pascal Ruffieux, Jinming Cai, Nicholas C. Plumb, Luc Patthey, Deborah Prezzi, Andrea Ferretti, Elisa Molinari, Xinliang Feng, Klaus Müllen, Carlo A. Pignedoli, and Roman Fasel. Electronic structure of atomically precise graphene nanoribbons. *ACS nano*, 6(8):6930–6935, 2012.
- [19] Yen-Chia Chen, Dimas G. de Oteyza, Zahra Pedramrazi, Chen Chen, Felix R. Fischer, and Michael F. Crommie. Tuning the band gap of graphene nanoribbons synthesized from molecular precursors. *ACS nano*, 7(7):6123–6128, 2013.
- [20] Shigeki Kawai, Shohei Saito, Shinichiro Osumi, Shigehiro Yamaguchi, Adam S. Foster, Peter Spijker, and Ernst Meyer. Atomically controlled substitutional boron-doping of graphene nanoribbons. *Nature communications*, 6:8098, 2015.
- [21] Mikhail Shekhirev and Alexander Sinitskii. Solution synthesis of atomically precise graphene nanoribbons. *Physical Sciences Reviews*, 2(5):6894, 2017.
- [22] Ximeng Liu, Gang Li, Alexey Lipatov, Tao Sun, Mohammad Mehdi Pour, Narayana R. Aluru, Joseph W. Lyding, and Alexander Sinitskii. Chevron-type graphene nanoribbons with a reduced energy band gap: Solution synthesis, scanning tunneling microscopy and electrical characterization. *Nano Research*, 13(6):1713–1722, 2020.
- [23] Sebastian Scherb, Antoine Hinaut, Xuelin Yao, Alicia Götz, Samir H. Al-Hilfi, Xiao-Ye Wang, Yunbin Hu, Zijie Qiu, Yiming Song, Klaus Müllen, Thilo Glatzel, Akimitsu Narita, and Ernst Meyer. Solution-synthesized extended graphene nanoribbons deposited by high-vacuum electro spray deposition. *ACS nano*, 17(1):597–605, 2023.
- [24] Lukas Dössel, Lileta Gherghel, Xinliang Feng, and Klaus Müllen. Graphene nanoribbons by chemists: nanometer-sized, soluble, and defect-free. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 50(11):2540–2543, 2011.
- [25] E. König, G. Ritter, J. Waigel, and H. A. Goodwin. The effect of pressure on the thermal hysteresis of the first-order spin transition in bis(1,10-phenanthroline-2-carbaldehyde phenylhydrazone) iron (ii) complexes. *The Journal of Chemical Physics*, 83(6):3055–3061, 1985.

- [26] Thierry Granier, Bernard Gallois, Jacques Gaultier, Jose Antonio Real, and Jacqueline Zarembowitch. High-pressure single-crystal x-ray diffraction study of two spin-crossover iron(ii) complexes: $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{ncs})_2$ and $\text{Fe}(\text{btz})_2(\text{ncs})_2$. *Inorganic Chemistry*, 32(23):5305–5312, 1993.
- [27] V. Ksenofontov, H. Spiering, A. Schreiner, G. Levchenko, H.A Goodwin, and P. Gütllich. The influence of hydrostatic pressure on hysteresis phase transition in spin crossover compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 60(3):393–399, 1999.
- [28] V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, G. Levchenko, B. Fitzsimmons, and P. Gütllich. Pressure effect on spin crossover in $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{ncs})_2]$ and $[\text{Cr}_2(\text{depe})_2]$. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(23):7723–7727, 2004.
- [29] John J. McGravey and Ian Lawthers. Photochemically-induced perturbation of the $1 a_1 \rightleftharpoons 5 t_1$ equilibrium in Fe^{II} complexes by pulsed laser irradiation in the metal-to-ligand charge-transfer absorption band. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (16):906–907, 1982.
- [30] S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H. Spiering, and A. Hauser. Light-induced excited spin state trapping in a transition-metal complex: The hexa-1-propyltetrazole-iron (ii) tetrafluoroborate spin-crossover system. *Chemical Physics Letters*, 105(1):1–4, 1984.
- [31] Cecile Roux, Jacqueline Zarembowitch, Bernard Gallois, Thierry Granier, and Renee Claude. Toward ligand-driven light-induced spin changing. influence of the configuration of 4 styrylpyridine (stpy) on the magnetic properties of $\text{Fe}^{II}(\text{stpy})_4(\text{ncs})_2$ complexes. crystal structures of the spin-crossover species $\text{Fe}(\text{trans-stpy})_4(\text{ncs})_2$ and of the high-spin species $\text{Fe}(\text{cis-stpy})_4(\text{ncs})_2$. *Inorganic Chemistry*, 33(10):2273–2279, 1994.
- [32] Franz Renz, Hiroki Oshio, Vadim Ksenofontov, Markus Waldeck, Hartmut Spiering, and Philipp Gütllich. Strong field iron(ii) complex converted by light into a long-lived high-spin state. *Angewandte Chemie*, 39(20):3699–3700, 2000.
- [33] Philipp Gütllich and Harold A Goodwin. *Spin crossover in transition metal compounds I*, volume 1. Springer Science & Business Media, 2004.
- [34] Malcolm A Halcrow. *Spin-crossover materials: properties and applications*. John Wiley & Sons, 2013.
- [35] Olivier Kahn, Jonas Kröber, and Charlotte Jay. Spin transition molecular materials for displays and data recording. *Advanced Materials*, 4(11):718–728, 1992.
- [36] Alejandro Lapresta-Fernández, Manuel Pegalajar Cuéllar, Juan Manuel Herrera, Alfonso Salinas-Castillo, María del Carmen Pegalajar, Silvia Titos-Padilla, Enrique Colacio, and Luis Fermín Capitán-Vallvey. Particle tuning and modulation of the magnetic/colour synergy in Fe^{II} spin crossover-polymer nanocomposites in a thermochromic sensor array. *J. Mater. Chem. C*, 2(35):7292–7303, 2014.
- [37] Martin B. Duriska, Suzanne M. Neville, Boujemaa Moubaraki, John D. Cashion, Gregory J. Halder, Karena W. Chapman, Chérif Balde, Jean-François Létard, Keith S. Murray, Cameron J. Kepert, and Stuart R. Batten. A nanoscale molecular switch triggered by thermal, light, and guest perturbation. *Angewandte Chemie*, 121(14):2587–2590, 2009.

- [38] Quentin Dumont and Richard B. Cole. Jean-antoine nollet: The father of experimental electrospray. *Mass Spectrometry Reviews*, 33(6):418–423, 2014.
- [39] Rayleigh. Xx. on the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 14(87):184–186, 1882.
- [40] John Zeleny. The electrical discharge from liquid points, and a hydrostatic method of measuring the electric intensity at their surfaces. *Physical Review*, 3(2):69–91, 1914.
- [41] Geoffrey Taylor. Disintegration of water drops in an electric field. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 280(1382):383–397, 1964.
- [42] C. H. Chen, M.H.J. Emond, E. M. Kelder, B. Meester, and J. Schoonman. Electrostatic sol-spray deposition of nanostructured ceramic thin films. *Journal of Aerosol Science*, 30(7):959–967, 1999.
- [43] R. A. Dorey and R. W. Whatmore. Electroceramic thick film fabrication for mems. *Journal of Electroceramics*, 12(1/2):19–32, 2004.
- [44] Dylan A. Kovacevich, Lin Lei, Daehoon Han, Christianna Kuznetsova, Steven E. Kooi, Howon Lee, and Jonathan P. Singer. Self-limiting electrospray deposition for the surface modification of additively manufactured parts. *ACS applied materials & interfaces*, 12(18):20901–20911, 2020.
- [45] C. H. Chen, F. L. Yuan, and J. Schoonman. Spray pyrolysis routes to electroceramic powders and thin films. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 35(2):189–196, 1998.
- [46] C. H. Chen, E. M. Kelder, and J. Schoonman. Electrostatic sol-spray deposition (essd) and characterisation of nanostructured tio₂ thin films. *Thin Solid Films*, 342(1-2):35–41, 1999.
- [47] K.L Choy. Processing–structure–property of nanocrystalline materials produced using novel and cost-effective esavd-based methods. *Materials Science and Engineering: C*, 16(1-2):139–145, 2001.
- [48] Xianghui Hou and Kwang-Leong Choy. Deposition mechanism and structural characterization of tio₂ films produced using esavd method. *Surface and Coatings Technology*, 180-181:15–19, 2004.
- [49] Choon Kun Ryu and Kyekyoon Kim. Fabrication of zno thin films using charged liquid cluster beam technique. *Applied Physics Letters*, 67(22):3337–3339, 1995.
- [50] P. Miao, W. Balachandran, and J. L. Wang. Electrostatic generation and theoretical modelling of ultra fine spray of ceramic suspensions for thin film preparation. *Journal of Electrostatics*, 51-52:43–49, 2001.
- [51] P. Miao, W. Balachandran, and P. Xiao. Characterization of zro₂ and sic ceramic thin films prepared by electrostatic atomization. *Journal of Materials Science*, 36(12):2925–2930, 2001.

- [52] D. Zaouk, Y. Zaatar, A. Khoury, C. Llinares, J.-P Charles, and J. Bechara. Fabrication of tin oxide (sno₂) thin film by electrostatic spray pyrolysis. *Microelectronic Engineering*, 51-52(6):627–631, 2000.
- [53] R. Chandrasekhar and K. L. Choy. Electrostatic spray assisted vapour deposition of fluorine doped tin oxide. *Journal of Crystal Growth*, 231(1-2):215–221, 2001.
- [54] S. N. Jayasinghe, M. J. Edirisinghe, and T. de Wilde. A novel ceramic printing technique based on electrostatic atomization of a suspension. *Materials Research Innovations*, 6(3):92–95, 2002.
- [55] S. N. Jayasinghe, M. J. Edirisinghe, and P. G. Kippax. Relic and droplet sizes produced by electrostatic atomisation of ceramic suspensions. *Applied Physics A*, 78(3):343–347, 2004.
- [56] W. Balachandran, P. Miao, and P. Xiao. Electro spray of fine droplets of ceramic suspensions for thin-film preparation. *Journal of Electrostatics*, 50(4):249–263, 2001.
- [57] D. A. Grigoriev, M. J. Edirisinghe, and X. Bao. Deposition of fine silicon carbide relics by electrostatic atomization of a polymeric precursor. *Journal of Materials Research*, 17(2):487–491, 2002.
- [58] A. Ye. Turetsky. Production of semiconductor films by means of electro spray with pyrolysis. *Journal of Aerosol Science*, 30:S689–S690, 1999.
- [59] B. Su and K.L Choy. Microstructure and properties of the cds thin films prepared by electrostatic spray assisted vapour deposition (esavd) method. *Thin Solid Films*, 359(2):160–164, 2000.
- [60] B. Su and K. L. Choy. Electrostatic assisted aerosol jet deposition of cds, cdse and zns thin films. *Thin Solid Films*, 361-362(7):102–106, 2000.
- [61] K.L Choy and B. Su. Growth behavior and microstructure of cds thin films deposited by an electrostatic spray assisted vapor deposition (esavd) process. *Thin Solid Films*, 388(1-2):9–14, 2001.
- [62] Gargi S. Jagdale, Myung-Hoon Choi, Natasha P. Siepser, Soojin Jeong, Yi Wang, Rebecca X. Skalla, Kaixiang Huang, Xingchen Ye, and Lane A. Baker. Electro spray deposition for single nanoparticle studies. *Analytical methods : advancing methods and applications*, 13(36):4105–4113, 2021.
- [63] Antoine Hinaut, Tobias Meier, Rémy Pawlak, Sara Feund, Res Jöhr, Shigeki Kawai, Thilo Glatzel, Silvio Decurtins, Klaus Müllen, Akimitsu Narita, Shi-Xia Liu, and Ernst Meyer. Electro spray deposition of structurally complex molecules revealed by atomic force microscopy. *Nanoscale*, 10(3):1337–1344, 2018.
- [64] Lin Lei, Arielle R. Gamboa, Christianna Kuznetsova, Sunshine Littlecreek, Jingren Wang, Qingze Zou, Jeffrey D. Zahn, and Jonathan P. Singer. Self-limiting electro spray deposition on polymer templates. *Scientific reports*, 10(1):17290, 2020.
- [65] Jingwei Xie, Alireza Rezvanpour, Chi-Hwa Wang, and Jinsong Hua. Electric field controlled electro spray deposition for precise particle pattern and cell pattern formation. *AIChE Journal*, 56(10):2607–2621, 2010.

- [66] H. Gourari, M. Lumbreras, R. van Landschoot, and J. Schoonman. Elaboration and characterization of $\text{SnO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$ thin layers prepared by electrostatic spray deposition. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 47(1-3):189–193, 1998.
- [67] H. Gourari, M. Lumbreras, R. van Landschoot, and J. Schoonman. Electrode nature effects on stannic oxide type layers prepared by electrostatic spray deposition. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 58(1-3):365–369, 1999.
- [68] El Hadj Algaphe Diagne and M. Lumbreras. Elaboration and characterization of tin oxide–lanthanum oxide mixed layers prepared by the electrostatic spray pyrolysis technique. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 78(1-3):98–105, 2001.
- [69] Yuta Matsushima, Yukie Nemoto, Tsutomu Yamazaki, Kazuyuki Maeda, and Takeyuki Suzuki. Fabrication of SnO_2 particle-layer on the glass substrate using electrospray pyrolysis method and the gas sensitivity for H_2 . *Sensors and Actuators B: Chemical*, 96(1-2):133–138, 2003.
- [70] Anthony P. Taylor and Luis F. Velásquez-García. Electrospray-printed nanostructured graphene oxide gas sensors. *Nanotechnology*, 26(50):505301, 2015.
- [71] Xiangxiang Fan, Yajuan Xu, Chenyan Ma, and Wuming He. In-situ growth of Co_3O_4 nanoparticles based on electrospray for an acetone gas sensor. *Journal of Alloys and Compounds*, 854:157234, 2021.
- [72] Spencer Novak, Danvers E. Johnston, Cheng Li, Weiwei Deng, and Kathleen Richardson. Deposition of $\text{Ge}_2\text{Sb}_7\text{S}_{70}$ chalcogenide glass films by electrospray. *Thin Solid Films*, 588(20):56–60, 2015.
- [73] Takeshi Fukuda, Takashi Suzuki, Ryohei Kobayashi, Zentaro Honda, and Norihiko Kamata. Organic photoconductive device fabricated by electrospray deposition method. *Thin Solid Films*, 518(2):575–578, 2009.
- [74] Quim Tarrés, Roberto Aguado, M. Àngels Pèlach, Pere Mutjé, and Marc Delgado-Aguilar. Electrospray deposition of cellulose nanofibers on paper: Overcoming the limitations of conventional coating. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, 12(1), 2021.
- [75] Stephan Boehringer, Paulius Ruzgys, Luca Tamò, Saulius Šatkauskas, Thomas Geiser, Amiq Gazdhar, and David Hradetzky. A new electrospray method for targeted gene delivery. *Scientific reports*, 8(1):4031, 2018.
- [76] V. N. Morozov and T. Y. Morozova. Electrospray deposition as a method to fabricate functionally active protein films. *Analytical chemistry*, 71(7):1415–1420, 1999.
- [77] V. N. Morozov and T.Ya Morozova. Electrospray deposition as a method for mass fabrication of mono- and multicomponent microarrays of biological and biologically active substances. *Analytical chemistry*, 71(15):3110–3117, 1999.
- [78] Natalya V. Avseenko, Tamara Ya Morozova, Fasoil I. Ataulakhanov, and Victor N. Morozov. Immunoassay with multicomponent protein microarrays fabricated by electrospray deposition. *Analytical chemistry*, 74(5):927–933, 2002.

- [79] Hanqiong Hu, Jonathan P. Singer, and Chinedum O. Osuji. Morphology development in thin films of a lamellar block copolymer deposited by electrospray. *Macromolecules*, 47(16):5703–5710, 2014.
- [80] T. M. Pang, P. D. Prewett, and L. Gowland. Properties of silicon films produced by field emission deposition. *Thin Solid Films*, 88(3):219–224, 1982.
- [81] K. L. Choy and B. Su. Titanium dioxide anatase thin films produced by electrostatic spray assisted vapor deposition (esavd) technique. *Journal of Materials Science Letters*, 18(12):943–945, 1999.
- [82] B. Su, M. Wei, and K.L Choy. Microstructure of nanocrystalline cds powders and thin films by electrostatic assisted aerosol jet decomposition/deposition method. *Materials Letters*, 47(1-2):83–88, 2001.
- [83] B. Su and K. L. Choy. Microstructure and optical properties of cdse thin films by electrostatic assisted aerosol jet deposition method. *Journal of Materials Science Letters*, 19(20):1859–1861, 2000.
- [84] Yuanyuan Jiang, Congcong Wu, Liurui Li, Kai Wang, Zui Tao, Fan Gao, Weifeng Cheng, Jiangtao Cheng, Xin-Yan Zhao, Shashank Priya, and Weiwei Deng. All electrospray printed perovskite solar cells. *Nano Energy*, 53:440–448, 2018.
- [85] Seung Chan Hong, Gunhee Lee, Kyungyeon Ha, Jungjin Yoon, Namyoun Ahn, Woohyung Cho, Mincheol Park, and Mansoo Choi. Precise morphology control and continuous fabrication of perovskite solar cells using droplet-controllable electrospray coating system. *ACS applied materials & interfaces*, 9(9):7879–7884, 2017.
- [86] Pei-Ying Lin, Yueh-Ying Chen, Tzung-Fang Guo, Yaw-Shyan Fu, Li-Chung Lai, and Chung-Kwang Lee. Electrospray technique in fabricating perovskite-based hybrid solar cells under ambient conditions. *RSC Advances*, 7(18):10985–10991, 2017.
- [87] Congcong Wu, Kai Wang, Yuanyuan Jiang, Dong Yang, Yuchen Hou, Tao Ye, Chan Su Han, Bo Chi, Li Zhao, Shimin Wang, Weiwei Deng, and Shashank Priya. All electrospray printing of carbon-based cost-effective perovskite solar cells. *Advanced Functional Materials*, 31(6):2006803, 2021.
- [88] M. Cloupeau and B. Prunet-Foch. Electrostatic spraying of liquids: Main functioning modes. *Journal of Electrostatics*, 25(2):165–184, 1990.
- [89] Michel Cloupeau and Bernard Prunet-Foch. Electrohydrodynamic spraying functioning modes: a critical review. *Journal of Aerosol Science*, 25(6):1021–1036, 1994.
- [90] A. Jaworek and A. Krupa. Classification of the modes of ehd spraying. *Journal of Aerosol Science*, 30(7):873–893, 1999.
- [91] Hyun-Ha Kim, Jong-Ho Kim, and Atsushi Ogata. Time-resolved high-speed camera observation of electrospray. *Journal of Aerosol Science*, 42(4):249–263, 2011.
- [92] David P. H. Smith. The electrohydrodynamic atomization of liquids. *IEEE Transactions on Industry Applications*, IA-22(3):527–535, 1986.

- [93] A. R. Jones and K. C. Thong. The production of charged monodisperse fuel droplets by electrical dispersion. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 4(8):1159–1166, 1971.
- [94] L. B. Loeb, A. F. Kip, G. G. Hudson, and W. H. Bennett. Pulses in negative point-to-plane corona. *Physical Review*, 60(10):714–722, 1941.
- [95] A. L. Yarin, S. Koombhongse, and D. H. Reneker. Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers. *Journal of Aerosol Science*, 90(9):4836–4846, 2001.
- [96] A. L. Yarin and D. A. Weiss. Impact of drops on solid surfaces: self-similar capillary waves, and splashing as a new type of kinematic discontinuity. *Journal of Fluid Mechanics*, 283:141–173, 1995.
- [97] Matthias Wilm. Principles of electrospray ionization. *Molecular & cellular proteomics : MCP*, 10(7):M111.009407, 2011.
- [98] J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, and C. M. Whitehouse. Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules. *Science (New York, N.Y.)*, 246(4926):64–71, 1989.
- [99] James N. Smith, Richard C. Flagan, and J. L. Beauchamp. Droplet evaporation and discharge dynamics in electrospray ionization. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(42):9957–9967, 2002.
- [100] Wolters Kluwer. Technische Regeln für Gefahrstoffe Vermeidung von Zündgefahren infolge elektrostatischer Aufladungen (TRGS 727). <https://www.arbeitssicherheit.de/schriften/dokument/0%3A7532922%2C24.html>. [Online; zuletzt geprüft: 21.06.2023].
- [101] Xin-Yan Zhao, Xizu Wang, Siew Lay Lim, Dongchen Qi, Rui Wang, ZhiQiang Gao, BaoXiu Mi, Zhi-Kuan Chen, Wei Huang, and Weiwei Deng. Enhancement of the performance of organic solar cells by electrospray deposition with optimal solvent system. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 121:119–125, 2014.
- [102] Konrad Koszinowski and Petra Böhrer. Aggregation and reactivity of organozincate anions probed by electrospray mass spectrometry. *Organometallics*, 28(1):100–110, 2009.
- [103] W. A. Hammad, N. H. El-Hammamy, M. H. Morshidy, Kholood Alkamis, and M. A. Darweesh. Electrical conductivity and thermodynamic studies on sodium dimethyldithiocarbamate in non aqueous solvents dimethylformamide (dmf), at different temperatures. *Scientific reports*, 12(1):15634, 2022.
- [104] Ma'an H. Amad, Nadja B. Cech, George S. Jackson, and Christie G. Enke. Importance of gas-phase proton affinities in determining the electrospray ionization response for analytes and solvents. *Journal of Mass Spectrometry*, 35(7):784–789, 2000.
- [105] P. T. Szabó and Z. Kele. Electrospray mass spectrometry of hydrophobic compounds using dimethyl sulfoxide and dimethylformamide as solvents. *Rapid communications in mass spectrometry : RCM*, 15(24):2415–2419, 2001.

- [106] Branislav Pongráč, Hyun-Ha Kim, Nobuaki Negishi, and Zdenko Machala. Influence of water conductivity on particular electrospray modes with dc corona discharge — optical visualization approach. *The European Physical Journal D*, 68(8):1, 2014.
- [107] R. M. Pashley, M. Rzechowicz, L. R. Pashley, and M. J. Francis. De-gassed water is a better cleaning agent. *The journal of physical chemistry. B*, 109(3):1231–1238, 2005.
- [108] Lilla Molnárné Guricza and Wolfgang Schrader. Electrospray ionization for determination of non-polar polyaromatic hydrocarbons and polyaromatic heterocycles in heavy crude oil asphaltenes. *Journal of mass spectrometry : JMS*, 50(3):549–557, 2015.
- [109] Agnieszka Boruń and Adam Bald. Ionic association and conductance of ionic liquids in dichloromethane at temperatures from 278.15 to 303.15 k. *Ionics*, 22(6):859–867, 2016.
- [110] Stephen R. Wilson and Yunhui Wu. Detection of methoxylated anions of fullerenes by electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of the American Chemical Society*, 115(22):10334–10337, 1993.
- [111] Arian Yazdekhashti, Ahamadreza Pishevar, and Afsaneh Valipouri. Investigating the effect of electrical conductivity on electrospray modes. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 100(6):328–336, 2019.
- [112] Carl L. Yaws. *Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons*. Gulf Professional Publishing, Oxford, England, second edition edition, 2014.
- [113] Charles D. Hodgman. *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*. CRC Press, Boca Raton, 85. ed. edition, 2004.
- [114] Matthew A. Henderson and J. Scott McIndoe. Ionic liquids enable electrospray ionisation mass spectrometry in hexane. *Chem. Commun.*, pages 2872–2874, 2006.
- [115] Ji Yeop Kim, Sang Ji Lee, Gwang Yeol Baik, and Jung Goo Hong. Viscosity effect on the electrospray characteristics of droplet size and distribution. *ACS omega*, 6(44):29724–29734, 2021.
- [116] M. G. Ikonomidou, A. T. Blades, and P. Kebarle. Electrospray mass spectrometry of methanol and water solutions suppression of electric discharge with sf6 gas. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2(6):497–505, 1991.
- [117] Richard B. Cole, editor. *Electrospray ionization mass spectrometry: Fundamentals, instrumentation, and applications*. A Wiley-Interscience publication. Wiley, New York, NY, 1997.
- [118] Chunhua Chen, Erik M. Kelder, Paul J. J. M. van der Put, and Joop Schoonman. Morphology control of thin licoo2 films fabricated using the electrostatic spray deposition (esd) technique. *Journal of Materials Chemistry*, 6(5):765, 1996.
- [119] Hiroshi Murata, Toshifumi Takao, Yasutsugu Shimonishi, and Takekiyo Matsuo. Optimization of skimmer voltages of an electrospray ion source coupled with a magnetic sector instrument. *Rapid communications in mass spectrometry : RCM*, 8(2):205–210, 1994.

- [120] SF Wong, CK Meng, and JB Fenn. Multiple charging in electrospray ionization of poly (ethylene glycols). *The Journal of Physical Chemistry*, 92(2):546–550, 1988.
- [121] Kenneth Chang. John B. Fenn, Nobel Winner Who Studied Large Molecules, Dies at 93. <https://www.nytimes.com/2010/12/13/science/13fenn.html>. [Online; zuletzt geprüft: 23.06.2023].
- [122] Stephan Rauschenbach, Gordon Rinke, Nikola Malinowski, R. Thomas Weitz, Robert Dinnebier, Nicha Thontasen, Zhitao Deng, Theresa Lutz, Pedro Martins de Almeida Rollo, Giovanni Costantini, Ludger Harnau, and Klaus Kern. Crystalline inverted membranes grown on surfaces by electrospray ion beam deposition in vacuum. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 24(20):2761–2767, 2012.
- [123] Dmitry V. Kondratuk, Luis M. A. Perdigao, Melanie C. O’Sullivan, Simon Svatek, Gareth Smith, James N. O’Shea, Peter H. Beton, and Harry L. Anderson. Two vernier-templated routes to a 24-porphyrin nanoring. *Angewandte Chemie*, 124(27):6800–6803, 2012.
- [124] Nadine Hauptmann, Christian Hamann, Hao Tang, and Richard Berndt. Soft-landing electrospray deposition of the ruthenium dye n3 on au(111). *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(19):9734–9738, 2013.
- [125] Wei Ran, Andreas Walz, Karolina Stoiber, Peter Knecht, Hongxiang Xu, Anthoula C. Papageorgiou, Annette Huettig, Diego Cortizo-Lacalle, Juan P. Mora-Fuentes, Aurelio Mateo-Alonso, Hartmut Schlichting, Joachim Reichert, and Johannes V. Barth. Depositing molecular graphene nanoribbons on ag(111) by electrospray controlled ion beam deposition: Self-assembly and on-surface transformations. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 61(14):e202111816, 2022.
- [126] THE NOBELPRIZE. The Nobel Prize in Physics 1986. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1986/summary/>. [Online; zuletzt geprüft: 26.06.2023].
- [127] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. Tunneling through a controllable vacuum gap. *Applied Physics Letters*, 40(2):178–180, 1982.
- [128] T. Zambelli, J. Wintterlin, J. Trost, and G. Ertl. Identification of the "active sites" of a surface-catalyzed reaction. *Science (New York, N.Y.)*, 273(5282):1688–1690, 1996.
- [129] E. Charles H. Sykes, Patrick Han, S. Alex Kandel, Kevin F. Kelly, Gregory S. McCarty, and Paul S. Weiss. Substrate-mediated interactions and intermolecular forces between molecules adsorbed on surfaces. *Accounts of chemical research*, 36(12):945–953, 2003.
- [130] S. Horch, H. T. Lorensen, S. Helveg, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, and F. Besenbacher. Enhancement of surface self-diffusion of platinum atoms by adsorbed hydrogen. *Nature*, 398(6723):134–136, 1999.
- [131] Donald M Eigler and Erhard K Schweizer. Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope. *Nature*, 344:524–526, 1990.
- [132] G. Meyer, B. Neu, and K.-H. Rieder. Controlled lateral manipulation of single molecules with the scanning tunneling microscope. *Applied Physics A*, 60(3):343–345, 1995.

- [133] T. A. Jung, R. R. Schlittler, J. K. Gimzewski, H. Tang, and C. Joachim. Controlled room-temperature positioning of individual molecules: Molecular flexure and motion. *Science (New York, N.Y.)*, 271(5246):181–184, 1996.
- [134] L. Bartels, G. Meyer, and K.-H. Rieder. Basic steps of lateral manipulation of single atoms and diatomic clusters with a scanning tunneling microscope tip. *Physical Review Letters*, 79(4):697–700, 1997.
- [135] F. Moresco, G. Meyer, K. H. Rieder, H. Tang, A. Gourdon, and C. Joachim. Conformational changes of single molecules induced by scanning tunneling microscopy manipulation: a route to molecular switching. *Physical Review Letters*, 86(4):672–675, 2001.
- [136] K.-F. Braun. Force, current and field effects in single atom manipulation. In *AIP Conference Proceedings*, pages 109–116. AIP, 21-25 July 2003.
- [137] C. Julian Chen. *Introduction to scanning tunneling microscopy*, volume 64 of *Monographs on the physics and chemistry of materials*. Oxford Univ. Press, Oxford, 2. ed., repr. 2013 (with corrections) edition, 2013.
- [138] J. Tersoff and Hamann. Theory of the scanning tunneling microscope. *Physical review. B, Condensed matter*, 31(2):805–813, 1985.
- [139] Richard M. Martin. Piezoelectricity. *Physical Review B*, 5(4):1607–1613, 1972.
- [140] S. Vieira. The behavior and calibration of some piezoelectric ceramics used in the stm. *IBM Journal of Research and Development*, 30(5):553–556, 1986.
- [141] Francesca Moresco, Gerhard Meyer, Karl-Heinz Rieder, Hao Tang, André Gourdon, and Christian Joachim. Low temperature manipulation of big molecules in constant height mode. *Applied Physics Letters*, 78(3):306–308, 2001.
- [142] Prof. K.W. Hipps. Molecules on Surfaces. https://psec.uchicago.edu/getters/kwhipps_wsu_outgassing_class_notes.pdf. [Online; zuletzt geprüft: 21.11.2023].
- [143] J. P. Ibe, P. P. Bey, S. L. Brandow, R. A. Brizzolara, N. A. Burnham, D. P. DiLella, K. P. Lee, C. R. K. Marrian, and R. J. Colton. On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 8(4):3570–3575, 1990.
- [144] Claire Berger, Zhimin Song, Tianbo Li, Xuebin Li, Asmerom Y. Ogbazghi, Rui Feng, Zhenting Dai, Alexei N. Marchenkov, Edward H. Conrad, Phillip N. First, and Walt A. de Heer. Ultrathin epitaxial graphite: 2d electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(52):19912–19916, 2004.
- [145] Jens Baringhaus, Ming Ruan, Frederik Edler, Antonio Tejada, Muriel Sicot, Amina Taleb-Ibrahimi, An-Ping Li, Zhigang Jiang, Edward H. Conrad, Claire Berger, Christoph Tegenkamp, and Walt A. de Heer. Exceptional ballistic transport in epitaxial graphene nanoribbons. *Nature*, 506(7488):349–354, 2014.

- [146] Leopold Talirz, Pascal Ruffieux, and Roman Fasel. On–surface synthesis of atomically precise graphene nanoribbons. *Advanced Materials*, 28(29):6222–6231, 2016.
- [147] Akimitsu Narita, Xiao-Ye Wang, Xinliang Feng, and Klaus Müllen. New advances in nanographene chemistry. *Chemical Society reviews*, 44(18):6616–6643, 2015.
- [148] Oleg V. Yazyev. A guide to the design of electronic properties of graphene nanoribbons. *Accounts of Chemical Research*, 46(10):2319–2328, 2013.
- [149] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Physical review. B, Condensed matter*, 54(24):17954–17961, 1996.
- [150] Katsunori Wakabayashi, Mitsutaka Fujita, Hiroshi Ajiki, and Manfred Sigrist. Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons. *Physical review. B, Condensed matter*, 59(12):8271–8282, 1999.
- [151] Néstor Merino-Díez, Aran Garcia-Lekue, Eduard Carbonell-Sanromà, Jingcheng Li, Martina Corso, Luciano Colazzo, Francesco Sedona, Daniel Sánchez-Portal, Jose I. Pascual, and Dimas G. de Oteyza. Width-dependent band gap in armchair graphene nanoribbons reveals fermi level pinning on au(111). *ACS nano*, 11(11):11661–11668, 2017.
- [152] Jinming Cai, Carlo A. Pignedoli, Leopold Talirz, Pascal Ruffieux, Hajo Söde, Liangbo Liang, Vincent Meunier, Reinhard Berger, Rongjin Li, Xinliang Feng, Klaus Müllen, and Roman Fasel. Graphene nanoribbon heterojunctions. *Nature nanotechnology*, 9(11):896–900, 2014.
- [153] Daniel J. Rizzo, Gregory Veber, Ting Cao, Christopher Bronner, Ting Chen, Fangzhou Zhao, Henry Rodriguez, Steven G. Louie, Michael F. Crommie, and Felix R. Fischer. Topological band engineering of graphene nanoribbons. *Nature*, 560(7717):204–208, 2018.
- [154] Oliver Gröning, Shiyong Wang, Xuelin Yao, Carlo A. Pignedoli, Gabriela Borin Barin, Colin Daniels, Andrew Cupo, Vincent Meunier, Xinliang Feng, Akimitsu Narita, Klaus Müllen, Pascal Ruffieux, and Roman Fasel. Engineering of robust topological quantum phases in graphene nanoribbons. *Nature*, 560(7717):209–213, 2018.
- [155] Oleg V. Yazyev. Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures. *Reports on Progress in Physics*, 73(5):056501, 2010.
- [156] Andrea Candini, Svetlana Klyatskaya, Mario Ruben, Wolfgang Wernsdorfer, and Marco Affronte. Graphene spintronic devices with molecular nanomagnets. *Nano letters*, 11(7):2634–2639, 2011.
- [157] Wei L. Wang, Sheng Meng, and Efthimios Kaxiras. Graphene nanoflakes with large spin. *Nano letters*, 8(1):241–245, 2008.
- [158] H. Şahin, R. T. Senger, and S. Ciraci. Spintronic properties of zigzag-edged triangular graphene flakes. *Journal of Applied Physics*, 108(7):074301, 2010.
- [159] Bing Huang, Zuanyi Li, Zhirong Liu, Gang Zhou, Shaogang Hao, Jian Wu, Bing-Lin Gu, and Wenhui Duan. Adsorption of gas molecules on graphene nanoribbons and its implication for nanoscale molecule sensor. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(35):13442–13446, 2008.

- [160] Jing Wang, Mengting Cheng, Zhen Zhang, Liangqia Guo, Qian Liu, and Guibin Jiang. An antibody-graphene oxide nanoribbon conjugate as a surface enhanced laser desorption/ionization probe with high sensitivity and selectivity. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 51(22):4619–4622, 2015.
- [161] Airong Fei, Qian Liu, Juan Huan, Jing Qian, Xiaoya Dong, Baijing Qiu, Hanping Mao, and Kun Wang. Label-free impedimetric aptasensor for detection of femtomole level acetamiprid using gold nanoparticles decorated multiwalled carbon nanotube-reduced graphene oxide nanoribbon composites. *Biosensors & bioelectronics*, 70:122–129, 2015.
- [162] Qian Liu, Airong Fei, Juan Huan, Hanping Mao, and Kun Wang. Effective amperometric biosensor for carbaryl detection based on covalent immobilization acetylcholinesterase on multiwall carbon nanotubes/graphene oxide nanoribbons nanostructure. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 740:8–13, 2015.
- [163] Mikhail Shekhirev, Alexey Lipatov, Angel Torres, Nataliia S. Vorobeva, Ashley Harkleroad, Andrey Lashkov, Victor Sysoev, and Alexander Sinitskii. Highly selective gas sensors based on graphene nanoribbons grown by chemical vapor deposition. *ACS applied materials & interfaces*, 12(6):7392–7402, 2020.
- [164] Wanda Andreoni and Sidney Yip, editors. *Handbook of Materials Modeling*. Springer International Publishing, Cham, 2020.
- [165] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, and P. Ordejón. Tight-binding description of graphene. *Physical review. B, Condensed matter*, 66(3):2794, 2002.
- [166] Mitsutaka Fujita, Katsunori Wakabayashi, Kyoko Nakada, and Koichi Kusakabe. Peculiar localized state at zigzag graphite edge. *Journal of the Physical Society of Japan*, 65(7):1920–1923, 1996.
- [167] Pascal Ruffieux, Shiyong Wang, Bo Yang, Carlos Sánchez-Sánchez, Jia Liu, Thomas Dienel, Leopold Talirz, Prashant Shinde, Carlo A. Pignedoli, Daniele Passerone, Tim Dumslaff, Xinliang Feng, Klaus Müllen, and Roman Fasel. On-surface synthesis of graphene nanoribbons with zigzag edge topology. *Nature*, 531(7595):489–492, 2016.
- [168] Raymond E. Blackwell, Fangzhou Zhao, Erin Brooks, Junmian Zhu, Ilya Piskun, Shenkai Wang, Aidan Delgado, Yea-Lee Lee, Steven G. Louie, and Felix R. Fischer. Spin splitting of dopant edge state in magnetic zigzag graphene nanoribbons. *Nature*, 600(7890):647–652, 2021.
- [169] Ahmad N. Abbas, Gang Liu, Bilu Liu, Luyao Zhang, He Liu, Douglas Ohlberg, Wei Wu, and Chongwu Zhou. Patterning, characterization, and chemical sensing applications of graphene nanoribbon arrays down to 5 nm using helium ion beam lithography. *ACS nano*, 8(2):1538–1546, 2014.
- [170] Dmitry V. Kosynkin, Amanda L. Higginbotham, Alexander Sinitskii, Jay R. Lomeda, Ayrat Dimiev, B. Katherine Price, and James M. Tour. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, 458(7240):872–876, 2009.

- [171] Reinhard Brückner. *Reaktionsmechanismen: Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*. Spektrum Akad. Verl., Berlin and Heidelberg, 3. Aufl., aktualisiert und überarb., 3. nachdr edition, 2011.
- [172] Rebecca A. Durr, Danny Haberer, Yea-Lee Lee, Raymond Blackwell, Alin Miksi Kalayjian, Tomas Marangoni, Jisoon Ihm, Steven G. Louie, and Felix R. Fischer. Orbitally matched edge-doping in graphene nanoribbons. *Journal of the American Chemical Society*, 140(2):807–813, 2018.
- [173] Thomas Laue and Andreas Plagens. *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der organischen Chemie*. Studium. Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 5., durchges. Aufl., unveränd. nachdr edition, 2009.
- [174] Kyung Tae Kim, Jae Woong Jung, and Won Ho Jo. Synthesis of graphene nanoribbons with various widths and its application to thin-film transistor. *Carbon*, 63(1):202–209, 2013.
- [175] Ute Zschieschang, Hagen Klauk, Imke B. Müller, Andrew J. Strudwick, Tobias Hintermann, Matthias G. Schwab, Akimitsu Narita, Xinliang Feng, Klaus Müllen, and R. Thomas Weitz. Electrical characteristics of field-effect transistors based on chemically synthesized graphene nanoribbons. *Advanced Electronic Materials*, 1(3):1400010, 2015.
- [176] Matthias Georg Schwab, Akimitsu Narita, Silvio Osella, Yunbin Hu, Ali Maghsoumi, Alexey Mavrinsky, Wojciech Pisula, Chiara Castiglioni, Matteo Tommasini, David Beljonne, Xinliang Feng, and Klaus Müllen. Bottom-up synthesis of necklace-like graphene nanoribbons. *Chemistry, an Asian journal*, 10(10):2134–2138, 2015.
- [177] Timothy H. Vo, Mikhail Shekhirev, Donna A. Kunkel, Martha D. Morton, Eric Berglund, Lingmei Kong, Peter M. Wilson, Peter A. Dowben, Axel Enders, and Alexander Sinitskii. Large-scale solution synthesis of narrow graphene nanoribbons. *Nature communications*, 5:3189, 2014.
- [178] Matthias Georg Schwab, Akimitsu Narita, Yenny Hernandez, Tatyana Balandina, Kunal S. Mali, Steven de Feyter, Xinliang Feng, and Klaus Müllen. Structurally defined graphene nanoribbons with high lateral extension. *Journal of the American Chemical Society*, 134(44):18169–18172, 2012.
- [179] Akimitsu Narita, Xinliang Feng, Yenny Hernandez, Søren A. Jensen, Mischa Bonn, Huafeng Yang, Ivan A. Verzhbitskiy, Cinzia Casiraghi, Michael Ryan Hansen, Amelie H. R. Koch, George Fytas, Oleksandr Ivasenko, Bing Li, Kunal S. Mali, Tatyana Balandina, Sankarapillai Mahesh, Steven de Feyter, and Klaus Müllen. Synthesis of structurally well-defined and liquid-phase-processable graphene nanoribbons. *Nature chemistry*, 6(2):126–132, 2014.
- [180] Andrea Basagni, Francesco Sedona, Carlo A. Pignedoli, Mattia Cattelan, Louis Nicolas, Maurizio Casarin, and Mauro Sambi. Molecules-oligomers-nanowires-graphene nanoribbons: a bottom-up stepwise on-surface covalent synthesis preserving long-range order. *Journal of the American Chemical Society*, 137(5):1802–1808, 2015.
- [181] Haiming Zhang, Haiping Lin, Kewei Sun, Long Chen, Yulian Zagranyski, Nabi Aghdassi, Steffen Duhm, Qing Li, Dingyong Zhong, Youyong Li, Klaus Müllen, Harald Fuchs, and Lifeng Chi. On-surface synthesis of rylene-type graphene nanoribbons. *Journal of the American Chemical Society*, 137(12):4022–4025, 2015.

- [182] Patrick Han, Kazuto Akagi, Filippo Federici Canova, Hirotaka Mutoh, Susumu Shiraki, Katsuya Iwaya, Paul S. Weiss, Naoki Asao, and Taro Hitosugi. Bottom-up graphene-nanoribbon fabrication reveals chiral edges and enantioselectivity. *ACS nano*, 8(9):9181–9187, 2014.
- [183] Carlos Sánchez-Sánchez, Thomas Dienel, Okan Deniz, Pascal Ruffieux, Reinhard Berger, Xinliang Feng, Klaus Müllen, and Roman Fasel. Purely armchair or partially chiral: Non-contact atomic force microscopy characterization of dibromo-bianthryl-based graphene nanoribbons grown on cu(111). *ACS nano*, 10(8):8006–8011, 2016.
- [184] Jacob D. Teeter, Paulo S. Costa, Mohammad Mehdi Pour, Daniel P. Miller, Eva Zurek, Axel Enders, and Alexander Sinitskii. Epitaxial growth of aligned atomically precise chevron graphene nanoribbons on cu(111). *Chemical communications (Cambridge, England)*, 53(60):8463–8466, 2017.
- [185] Yen-Chia Chen, Ting Cao, Chen Chen, Zahra Pedramrazi, Danny Haberer, Dimas G. de Oteyza, Felix R. Fischer, Steven G. Louie, and Michael F. Crommie. Molecular bandgap engineering of bottom-up synthesized graphene nanoribbon heterojunctions. *Nature nanotechnology*, 10(2):156–160, 2015.
- [186] P. H. Jacobse, A. Kimouche, T. Gebraad, M. M. Ervasti, J. M. Thijssen, P. Liljeroth, and I. Swart. Electronic components embedded in a single graphene nanoribbon. *Nature communications*, 8(1):119, 2017.
- [187] Daniel J. Rizzo, Meng Wu, Hsin-Zon Tsai, Tomas Marangoni, Rebecca A. Durr, Arash A. Omrani, Franklin Liou, Christopher Bronner, Trinity Joshi, Giang D. Nguyen, Griffin F. Rodgers, Won-Woo Choi, Jakob H. Jørgensen, Felix R. Fischer, Steven G. Louie, and Michael F. Crommie. Length-dependent evolution of type ii heterojunctions in bottom-up-synthesized graphene nanoribbons. *Nano letters*, 19(5):3221–3228, 2019.
- [188] Eduards Bailitis. über die bestimmung des effektiven effusionsquerschnittes einer knudsenzelle. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 78(3_4):118–123, 1972.
- [189] Jacob D. Teeter, Paulo S. Costa, Percy Zahl, Timothy H. Vo, Mikhail Shekhirev, Wenwu Xu, Xiao Cheng Zeng, Axel Enders, and Alexander Sinitskii. Dense monolayer films of atomically precise graphene nanoribbons on metallic substrates enabled by direct contact transfer of molecular precursors. *Nanoscale*, 9(47):18835–18844, 2017.
- [190] Christoph Dobner, Gang Li, Mamun Sarker, Alexander Sinitskii, and Axel Enders. Diffusion-controlled on-surface synthesis of graphene nanoribbon heterojunctions. *RSC advances*, 12(11):6615–6618, 2022.
- [191] Ryan D. McCurdy, Peter H. Jacobse, Ilya Piskun, Gregory C. Veber, Daniel J. Rizzo, Rafal Zuzak, Zafer Mutlu, Jeffrey Bokor, Michael F. Crommie, and Felix R. Fischer. Synergetic bottom-up synthesis of graphene nanoribbons by matrix-assisted direct transfer. *Journal of the American Chemical Society*, 143(11):4174–4178, 2021.
- [192] Timothy H. Vo, U. Gayani E. Perera, Mikhail Shekhirev, Mohammad Mehdi Pour, Donna A. Kunkel, Haidong Lu, Alexei Gruverman, Eli Sutter, Mircea Cotlet, Dmytro Nykypanchuk,

- Percy Zahl, Axel Enders, Alexander Sinitskii, and Peter Sutter. Nitrogen-doping induced self-assembly of graphene nanoribbon-based two-dimensional and three-dimensional metamaterials. *Nano letters*, 15(9):5770–5777, 2015.
- [193] Toyo Kazu Yamada, Hideto Fukuda, Taizo Fujiwara, Polin Liu, Kohji Nakamura, Seiya Kasai, Amadeo L. Vazquez de Parga, and Hirofumi Tanaka. Energy gap opening by crossing drop cast single-layer graphene nanoribbons. *Nanotechnology*, 29(31):315705, 2018.
- [194] Kim R. Dunbar and Robert A. Heintz. Chemistry of transition metal cyanide compounds: Modern perspectives. In Kenneth D. Karlin, editor, *Progress in Inorganic Chemistry*, volume 6 of *Progress in Inorganic Chemistry*, pages 283–391. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, 1996.
- [195] M. F. PERUTZ, M. G. ROSSMANN, A. F. CULLIS, H. MUIRHEAD, G. WILL, and A. C. NORTH. Structure of haemoglobin: a three-dimensional fourier synthesis at 5.5-Å resolution, obtained by x-ray analysis. *Nature*, 185(4711):416–422, 1960.
- [196] Birgit Weber. *Koordinationschemie: Grundlagen und aktuelle Trends*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2. Aufl. 2021 edition, 2021.
- [197] James E. Huheey, Ellen A. Keiter, and Richard Keiter. *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*. De Gruyter, Berlin and Boston, 3. durchges. Aufl. reprint 2020 edition, 2020.
- [198] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 5. Aufl. 2016 edition, 2016.
- [199] Lutz H. Gade. *Koordinationschemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- [200] L. Cambi and L. Szegö. Über die magnetische susceptibilität der komplexen verbindungen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 64(10):2591–2598, 1931.
- [201] WA Baker Jr and HM Bobonich. Magnetic properties of some high-spin complexes of iron (ii). *Inorganic Chemistry*, 3(8):1184–1188, 1964.
- [202] P. Mounaix, E. Freysz, J. Degert, N. Daro, J.-F. Létard, P. Kužel, V. Vigneras, and L. Oyenhart. One-dimensional tunable photonic crystals with spin crossover material for the terahertz range. *Applied Physics Letters*, 89(17):174105, 2006.
- [203] W. Hellel, A. Ould Hamouda, J. Degert, J. F. Létard, and E. Freysz. Switching of spin-state complexes induced by the interaction of a laser beam with their host matrix. *Applied Physics Letters*, 103(14):143304, 2013.
- [204] Masaki Matsuda, Hikaru Isozaki, and Hiroyuki Tajima. Electroluminescence quenching caused by a spin-crossover transition. *Chemistry Letters*, 37(3):374–375, 2008.
- [205] Matias Urdampilleta, Cedric Ayela, Pierre-Henri Ducrot, Daniel Rosario-Amorin, Abhishake Mondal, Mathieu Rouzières, Pierre Dechambenoit, Corine Mathonière, Fabrice Mathieu, Isabelle Dufour, and Rodolphe Clérac. Molecule-based microelectromechanical sensors. *Scientific reports*, 8(1):8016, 2018.

- [206] Karthik V. Raman, Alexander M. Kamerbeek, Arup Mukherjee, Nicolae Atodiresei, Tamal K. Sen, Predrag Lazić, Vasile Caciuc, Reent Michel, Dietmar Stalke, Swadhin K. Mandal, Stefan Blügel, Markus Münzenberg, and Jagadeesh S. Moodera. Interface-engineered templates for molecular spin memory devices. *Nature*, 493(7433):509–513, 2013.
- [207] Lalminthang Kipgen, Matthias Bernien, Felix Tucek, and Wolfgang Kuch. Spin-crossover molecules on surfaces: From isolated molecules to ultrathin films. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 33(24):e2008141, 2021.
- [208] Yongfeng Tong, Massine Kelaï, Kaushik Bairagi, Vincent Repain, Jérôme Lagoute, Yann Girard, Sylvie Rousset, Marie-Laure Boillot, Talal Mallah, Cristian Enachescu, and Amandine Bellec. Voltage-induced bistability of single spin-crossover molecules in a two-dimensional monolayer. *The journal of physical chemistry letters*, 12(45):11029–11034, 2021.
- [209] S. Beniwal, X. Zhang, S. Mu, A. Naim, P. Rosa, G. Chastanet, J-F Létard, J. Liu, G. E. Sterbinsky, D. A. Arena, P. A. Dowben, and A. Enders. Surface-induced spin state locking of the $\text{Fe}(\text{h}2\text{b}(\text{pz})_2)_2(\text{bipy})$ spin crossover complex. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, 28(20):206002, 2016.
- [210] Manuel Gruber, Toshio Miyamachi, Vincent Davesne, Martin Bowen, Samy Boukari, Wulf Wulfhekel, Mebarek Alouani, and Eric Beaurepaire. Spin crossover in $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{ncs})_2$ complexes on metallic surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 146(9):3313, 2017.
- [211] Alex Pronschinske, Yifeng Chen, Geoffrey F. Lewis, David A. Shultz, Arrigo Calzolari, Marco Buongiorno Nardelli, and Daniel B. Dougherty. Modification of molecular spin crossover in ultrathin films. *Nano letters*, 13(4):1429–1434, 2013.
- [212] Alex Pronschinske, Robert C. Bruce, Geoff Lewis, Yifeng Chen, Arrigo Calzolari, Marco Buongiorno-Nardelli, David A. Shultz, Wei You, and Daniel B. Dougherty. Iron(ii) spin crossover films on $\text{Au}(111)$: scanning probe microscopy and photoelectron spectroscopy. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 49(89):10446–10452, 2013.
- [213] Mike Seidel. Accelerator vacuum.
- [214] thyssenkrupp AG. Stainless steel melting points. <https://www.thyssenkrupp-materials.co.uk/stainless-steel-melting-points.html>. [Online; zuletzt geprüft: 24.07.2023].
- [215] Scienta Omicron. VT SPM Lab. <https://scientaomicron.com/en/products-solutions/SPM/VT-SPM-Lab#more-information>. [Online; zuletzt geprüft: 19.07.2023].
- [216] Xinyan Zhao and Weiwei Deng. Printing photovoltaics by electrospray. *Opto-Electronic Advances*, 3(6):190038, 2020.
- [217] R.P.A. Hartman, D. J. Brunner, D.M.A. Camelot, J.C.M. Marijnissen, and B. Scarlett. Jet break-up in electrohydrodynamic atomization in the cone-jet mode. *Journal of Aerosol Science*, 31(1):65–95, 2000.

- [218] Alfonso M. Gañán-Calvo. Cone-jet analytical extension of Taylor's electrostatic solution and the asymptotic universal scaling laws in electro spraying. *Physical review letters*, 79(2):217–220, 1997.
- [219] Alvaro G. Marín, Ignacio G. Loscertales, and Antonio Barrero. Surface tension effects on submerged electrosprays. *Biomicrofluidics*, 6(4):44104, 2012.
- [220] E.-G. Jger, E. Hussler, M. Rudolph, and A. Schneider. Struktur-reaktivitäts-beziehungen bei koordinativ-ungesttigten chelatkomplexen. vi. synthese, adduktbildung, redoxpotentiale und photochrome loderivate von eisen(ii)-komplexen schiffscher basen mit elektronenziehenden substituenten. *Zeitschrift fr anorganische und allgemeine Chemie*, 525(6):67–85, 1985.
- [221] Sophie Schönfeld. *Wege zur Multifunktionalität - TTF-basierte Eisen(II)-Komplexe mit Spin-Crossover-Eigenschaften*. PhD thesis, University of Bayreuth, 2021.
- [222] Sophie Schönfeld, Wolfgang Bauer, Sebastian Thallmair, Gerald Hörner, and Birgit Weber. Running in the family: Molecular factors controlling spin crossover of iron(ii) complexes with schiff-base like ligands. *Zeitschrift fr anorganische und allgemeine Chemie*, 647(8):905–914, 2021.
- [223] Andreas Dürrmann, Gerald Hörner, and Birgit Weber. Remote h/f tuning of cooperativity in (nno) 2 -coordinate iron(ii) complexes: Dynamic, hysteretic, and continuous spin crossover. *Crystal Growth & Design*, 23(3):1743–1754, 2023.
- [224] Katja Dankhoff, Sandra Schneider, René Nowak, and Birgit Weber. Iron(ii) and iron(iii) complexes of tridentate nno schiff base-like ligands - x-ray structures and magnetic properties. *Zeitschrift fr anorganische und allgemeine Chemie*, 644(24):1839–1848, 2018.
- [225] Asymmetric design of spin-crossover complexes to increase the volatility for surface deposition. *Journal of the American Chemical Society*, 143(36):14563–14572, 2021.
- [226] GESTIS-Stoffdatenbank. Methanol. <https://gestis.dguv.de/data?name=011240>. [Online; zuletzt geprüft: 18.09.2023].
- [227] GESTIS-Stoffdatenbank. Aceton. <https://gestis.dguv.de/data?name=011230>. [Online; zuletzt geprüft: 19.09.2023].
- [228] Uliana Beser, Marcel Kastler, Ali Maghsoumi, Manfred Wagner, Chiara Castiglioni, Matteo Tommasini, Akimitsu Narita, Xinliang Feng, and Klaus Müllen. A c216-nanographene molecule with defined cavity as extended coronoid. *Journal of the American Chemical Society*, 138(13):4322–4325, 2016.
- [229] Lisi He, Chun-Fai Ng, Yuke Li, Zhifeng Liu, Dietmar Kuck, and Hak-Fun Chow. Trefoil-shaped porous nanographenes bearing a tribenzotriquinacene core by three-fold scholl macrocyclization. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 57(41):13635–13639, 2018.
- [230] Koki Ikemoto, Ryo Kobayashi, Sota Sato, and Hiroyuki Isobe. Synthesis and bowl-in-bowl assembly of a geodesic phenylene bowl. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 56(23):6511–6514, 2017.

- [231] Jonathan C. Buttrick and Benjamin T. King. Kekulenes, cycloarenes, and heterocycloarenes: addressing electronic structure and aromaticity through experiments and calculations. *Chemical Society reviews*, 46(1):7–20, 2017.
- [232] Rafal Zuzak, Iago Pozo, Mads Englund, Aran Garcia-Lekue, Manuel Vilas-Varela, José M. Alonso, Marek Szymonski, Enrique Guitián, Dolores Pérez, Szymon Godlewski, and Diego Peña. Synthesis and reactivity of a trigonal porous nanographene on a gold surface. *Chemical science*, 10(43):10143–10148, 2019.
- [233] Christoph Dobner. *Synthesis and electronic characterization of bottom-up synthesized graphene nanoribbons and porous nanographenes*. PhD thesis, University of Bayreuth, 2023.
- [234] Rengin Peköz and Davide Donadio. Selective adsorption of a supramolecular structure on flat and stepped gold surfaces. *Surface Science*, 670(15):44–50, 2018.
- [235] J. Merikoski and S. C. Ying. Collective diffusion on a stepped substrate. *Surface Science*, 381(2-3):L623–L627, 1997.
- [236] Martin Setvin, Xianfeng Hao, Benjamin Daniel, Jiri Pavelec, Zbynek Novotny, Gareth S. Parkinson, Michael Schmid, Georg Kresse, Cesare Franchini, and Ulrike Diebold. Charge trapping at the step edges of tio₂ anatase (101). 2018.
- [237] E. Mete, I. Demiroglu, E. Albayrak, G. Bracco, S. Ellialtioglu, and M. F. Danisman. Influence of steps on the tilting and adsorption dynamics of ordered pn films on vicinal ag(111) surfaces. 2012.
- [238] Paulo S. Costa, Jacob D. Teeter, Axel Enders, and Alexander Sinitskii. Chevron-based graphene nanoribbon heterojunctions: Localized effects of lateral extension and structural defects on electronic properties. *Carbon*, 134:310–315, 2018.
- [239] Hierarchical on-surface synthesis of graphene nanoribbon heterojunctions. *ACS nano*, 12(3):2193–2200, 2018.
- [240] Harry H. Binder. *Lexikon der chemischen Elemente: Das Periodensystem in Fakten, Zahlen und Daten; mit 96 Abbildungen und vielen tabellarischen Zusammenstellungen*. Hirzel, Stuttgart and Leipzig, 1999.
- [241] Xiaochun Huang, Jiaqi Guan, Zijian Lin, Bing Liu, Shuya Xing, Weihua Wang, and Jiandong Guo. Epitaxial growth and band structure of te film on graphene. *Nano letters*, 17(8):4619–4623, 2017.
- [242] D Wayne Suggs and John L Stickney. Characterization of atomic layers of tellurium electrodeposited on the low-index planes of gold. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(24):10056–10064, 1991.
- [243] Norihito Ikemiya, Daisuke Iwai, Koji Yamada, Ruxandra Vidu, and Shigeta Hara. Atomic structures and growth morphologies of electrodeposited te film on au(100) and au(111) observed by in situ atomic force microscopy. *Surface Science*, 369(1-3):199–208, 1996.

- [244] W. Zhu, J. Y. Yang, D. X. Zhou, S. Q. Bao, X. A. Fan, and X. K. Duan. Electrochemical characterization of the underpotential deposition of tellurium on au electrode. *Electrochimica Acta*, 52(11):3660–3666, 2007.
- [245] Remigiusz Kowalik, Dawid Kutyla, Krzysztof Mech, and Piotr Żabiński. Analysis of tellurium thin films electrodeposition from acidic citric bath. *Applied Surface Science*, 388:817–824, 2016.
- [246] Chengding Gu, Songtao Zhao, Jia Lin Zhang, Shuo Sun, Kaidi Yuan, Zehua Hu, Cheng Han, Zhirui Ma, Li Wang, Fengwei Huo, Wei Huang, Zhenyu Li, and Wei Chen. Growth of quasi-free-standing single-layer blue phosphorus on tellurium monolayer functionalized au(111). *ACS nano*, 11(5):4943–4949, 2017.
- [247] Jiaqi Guan, Xiaochun Huang, Xiaofeng Xu, Shuyuan Zhang, Xun Jia, Xuetao Zhu, Weihua Wang, and Jiandong Guo. Superstructures at te/au(111) interface evolving upon increasing te coverage. *Surface Science*, 669:198–203, 2018.
- [248] Meryem Bouaziz, Wei Zhang, Yongfeng Tong, Hamid Oughaddou, Hanna Enriquez, Rym Mlika, Hafsa Korri-Youssoufi, Zhesheng Chen, Heqi Xiong, Yingchun Cheng, and Azzedine Bendounan. Phase transition from au–te surface alloy towards tellurene-like monolayer. *2D Materials*, 8(1):015029, 2021.

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Weiterhin erkläre ich, dass ich die Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. -vermittlern oder ähnlichen Dienstleistern weder bisher in Anspruch genommen habe, noch künftig in Anspruch nehmen werde.

Zusätzlich erkläre ich hiermit, dass ich keinerlei frühere Promotionsversuche unternommen habe.

Bayreuth, den

Felix Baier