

# Low Temperature STM Investigation of Molecular Manipulation, Decoupling, and Switching

im Fachbereich Physik  
der  
Freien Universität Berlin



eingereichte Dissertation

vorgelegt von

Micol Alemani

18 December 2006

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2002 bis Oktober 2006 unter der Aufsicht von Frau Priv. Doz. Dr. F. Moresco am Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin durchgeführt.

**Erstgutachter: Priv. Doz. Dr. F. Moresco**  
**Zweitgutachter: Prof. Dr. K. Horn**  
**Disputationstermin: 18 Dezember 2006**

## Abstract

In this thesis, large organic molecules are investigated on metal and oxide surfaces by means of a low temperature scanning tunneling microscope (LT-STM) working at 5 K. All the studied systems are of particular interest for the development of molecular electronics, which is based on the application of single molecules for electrical devices.

This work begins with the study of the lateral manipulation in constant tip height of the Lander molecule, a specially designed molecular wire, on Cu(211). The exact molecular conformations of the molecule on Cu(211) were determined with the help of theoretical calculations and allow a first understanding of the modifications induced to the molecule upon manipulation. A statistical analysis of the manipulation experiments was done demonstrating the effect of the substrate atomic corrugation on the manipulation direction. Furthermore, by studying the current signal recorded during the manipulation and comparing it with theoretical calculations, information on the molecular deformations during its movement on the surface were extracted.

In the second part of the thesis, the study of the formation of thin vanadium oxide films grown on Cu<sub>3</sub>Au(100) is presented. New oxide phases have been formed that exhibit novel, non-bulk-like structures. The thin vanadium oxide films have been used to decouple pentacene molecules from the metallic substrate. The adsorption of the pentacene molecule was investigated firstly on Cu<sub>3</sub>Au(100), then on the oxidized Cu<sub>3</sub>Au(100), and finally on thin vanadium oxides films. The decoupling effect of the oxide film has allowed the imaging of the unperturbed molecular HOMO (highest occupied molecular orbital).

Finally, an azobenzene derivative is studied on Au(111). The molecular conformation upon adsorption was exactly determined. Azobenzene is a very well known molecular switch in the gas phase and in solution, based on a *trans-cis* isomerization. By applying voltage pulses with the STM tip, the reversible isomerization of the molecules from the *trans* to the *cis* configuration was realized. The switching process was studied in detail by changing the STM parameters thus successful selecting diverse driving mechanisms of the isomerization process. It turned out that the reversible isomerization is induced by the electric field in the STM junction. Furthermore, in the case of the *cis*→*trans* switching, the role of tunneling electrons in the process was investigated.

Moreover, a part of the work is dedicated to the construction of a LT-STM capable of

molecular imaging and manipulation, which has been used for the experiments described in this thesis.

## Kurzfassung

In dieser Arbeit werden grosse organische Moleküle auf Metall- und Oxydoberflächen mit einem Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop (TT-RTM) bei 5 K untersucht. Die betrachteten Systeme sind alle von grossem Interesse für die Entwicklung der molekularen Elektronik, welche auf der Anwendung einzelner Moleküle für elektrische Baugruppen basiert.

Die Arbeit beginnt mit der lateralen Manipulation eines sogenannten "Lander- Moleküls", als Beispiel eines molekularen Leiters ("molecular wire") auf einer Cu(211) Oberfläche, mit dem RTM bei konstanter Spitzenhöhe. Die detaillierten molekularen Konformationen dieses Moleküls auf Cu(211) wurden mit Hilfe theoretischer Rechnungen bestimmt. Sie erlauben weiterhin ein erstes Verständnis der spitzeninduzierten Modifikationen bei der Manipulation. Der Einfluss der Substratkorrugation auf die Manipulationsrichtung wurde durch eine statistische Analyse verifiziert. Aus einem Vergleich des gemessenen Manipulationstunnelstroms mit Rechnungen erhält man Informationen über die Deformation der Moleküle während der Bewegung auf der Oberfläche.

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit dem Wachstum dünner Vanadiumoxydfilme auf Cu<sub>3</sub>Au(100). Oxydphasen mit neuen nicht "bulk"-ähnlichen Strukturen wurden hergestellt. Diese dünnen Filme wurden benutzt um Pentacenmoleküle von der metallischen Oberfläche zu entkoppeln. Die Adsorption der Pentacenmoleküle wurde systematisch in allen Präparationsschritten des Vanadiumoxydfilms untersucht; zuerst auf reinem Cu<sub>3</sub>Au(100), dann auf oxydiertem Cu<sub>3</sub>Au(100) und schliesslich auf den Vanadiumoxydfilmen. Der Oxydfilm entkoppelte das Molekül von der metallischen Oberfläche, so dass das molekulare HOMO ("highest occupied molecular orbital") im RTM-Bild ungestört dargestellt werden konnte.

Schliesslich wird im letzten Teil der Arbeit ein Azobenzolderivat auf Au(111) untersucht. Das Molekül präsentiert einen bekannten molekularen Schalter in der Gasphase und in Lösung, basierend auf einer *trans-cis* Isomerisierung. Die Konformation der adsorbierten Moleküle wurde untersucht. Die reversible Isomerisierung des Moleküls auf der Oberfläche von *trans* nach *cis* wurde durch Spannungspulse mit der RTM- Spitze induziert. Die zugrundeliegenden Mechanismen dieses Schaltprozesses wurden in einer systematischen Studie durch Änderung der RTM Parameter erforscht. Die reversible Iso-

merisierung von *trans* nach *cis* wird durch das elektrische Feld unter der RTM- Spitze induziert. Weiterhin wurde die Rolle der Tunnelelektronen im Prozess der *cis*→*trans* Isomerisierung untersucht.

Ein Teil der Arbeit behandelt den Aufbau des Tieftemperatur- Rastertunnelmikroskops zur Abbildung und Manipulation von Molekülen auf Oberflächen, das in dieser Arbeit benutzt wurde.

# Contents

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Basic principles</b>	<b>5</b>
2.1	Scanning Tunneling Microscopy . . . . .	5
2.2	Scanning Tunneling Microscopy: theoretical description . . . . .	6
2.3	Scanning Tunneling Spectroscopy . . . . .	10
2.4	Elastic Scattering Quantum Chemistry . . . . .	12
2.5	Manipulation of atoms and molecules by STM . . . . .	15
2.5.1	Atomic forces . . . . .	15
2.5.2	Tunneling electrons . . . . .	18
2.5.3	Electric field . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Experimental setup of the low temperature STM</b>	<b>23</b>
3.1	Vacuum system . . . . .	23
3.2	The preparation chamber . . . . .	24
3.3	Cryostat . . . . .	28
3.4	Scanner . . . . .	30
3.5	STM-Tip . . . . .	33
3.6	Wiring system . . . . .	34
3.7	Electronics . . . . .	34
3.8	Isolation . . . . .	35
3.8.1	Mechanical noise . . . . .	35
3.8.2	Electronic noise . . . . .	36
3.9	Performance of the LT-STM . . . . .	37

---

<b>4</b>	<b>Manipulation of Lander molecules on Cu(211)</b>	<b>39</b>
4.1	The Cu(211) surface . . . . .	40
4.2	Lander molecule . . . . .	40
4.3	Adsorption . . . . .	41
4.4	Constant height manipulation on Cu(211) . . . . .	46
4.5	Manipulation signal . . . . .	51
4.5.1	Manipulation parallel to the Cu(211) steps . . . . .	51
4.5.2	Manipulation perpendicular to the Cu(211) steps . . . . .	56
4.6	Conclusion . . . . .	57
<b>5</b>	<b>Growth of thin vanadium oxide films and adsorption of pentacene</b>	<b>59</b>
5.1	Pentacene molecule . . . . .	61
5.2	Preparation of thin vanadium oxide films on Cu <sub>3</sub> Au(100) . . . . .	62
5.3	Cu <sub>3</sub> Au(100) and adsorption of Pentacene . . . . .	65
5.4	Oxygen on Cu <sub>3</sub> Au(100) and adsorption of Pentacene . . . . .	68
5.5	Thin V <sub>x</sub> O <sub>y</sub> films and adsorption of Pentacene . . . . .	71
5.6	Conclusion . . . . .	76
<b>6</b>	<b>Tip-induced isomerization of an azobenzene derivative on Au(111)</b>	<b>79</b>
6.1	A molecular switch: azobenzene molecule . . . . .	80
6.2	The Au(111) surface . . . . .	82
6.3	TBA molecule . . . . .	83
6.4	Adsorption of TBA on Au(111) . . . . .	84
6.4.1	Isolated molecules . . . . .	86
6.4.2	Islands . . . . .	89
6.5	Tip-induced isomerization of TBA . . . . .	91
6.6	Model for the <i>cis</i> -isomer . . . . .	95
6.7	Study of the isomerization mechanism . . . . .	97
6.7.1	Dependence of the isomerization process on the sample voltage and on the tip height . . . . .	97
6.7.2	Lateral distribution of the switching process . . . . .	100
6.7.3	Switching by electric field in the STM junction . . . . .	100



---

6.7.4	cis→trans isomerization for small tip heights . . . . .	103
6.7.5	Scanning tunneling spectroscopy . . . . .	107
6.8	Conclusion . . . . .	110
<b>7</b>	<b>Conclusions and outlook</b>	<b>113</b>
	<b>Bibliography</b>	<b>117</b>
	<b>Appendix</b>	<b>133</b>
	<b>Curriculum vitae</b>	<b>136</b>
	<b>Publications</b>	<b>138</b>
	<b>Acknowledgments</b>	<b>139</b>

## List of Figures

2.1	Tunnel effect . . . . .	6
2.2	Principle of Scanning Tunneling Spectroscopy . . . . .	11
2.3	ESQC . . . . .	13
2.4	Manipulation with chemical forces . . . . .	16
2.5	Manipulation modes: pulling, pushing, sliding . . . . .	17
2.6	Manipulation with tunneling electrons . . . . .	18
2.7	Electric field in the STM junction . . . . .	19
3.1	The pumping system . . . . .	24
3.2	The UHV chamber . . . . .	25
3.3	The manipulator . . . . .	26
3.4	The evaporator of molecules . . . . .	27
3.5	The cryostat . . . . .	29
3.6	The STM scanner . . . . .	31
3.7	The STM coarse approach . . . . .	32
3.8	Test measurement 1 . . . . .	37
3.9	Test measurement 2 . . . . .	38
4.1	Cu(211) . . . . .	40
4.2	Lander molecule . . . . .	41
4.3	Lander adsorption on Cu(211) at low temperature . . . . .	42
4.4	Legs conformations of Lander molecule on copper . . . . .	43
4.5	Models calculated of the adsorption of Lander molecular board on Cu(211) . . . . .	44
4.6	Conformations of Lander molecule on Cu(211) . . . . .	44
4.7	Lander adsorption on Cu(211) at room temperature . . . . .	46
4.8	Constant height manipulation mode . . . . .	47

---

4.9	Formation of a molecular chain by means of STM manipulation . . . . .	48
4.10	Manipulations of Lander on Cu(211) . . . . .	49
4.11	Signal of manipulation parallel to the intrinsic steps of Cu(211) . . . . .	51
4.12	Calculated signal for manipulation parallel to the intrinsic Cu(211) steps .	54
4.13	Signal of the manipulation perpendicular to the intrinsic steps of Cu(211)	56
5.1	Pentacene molecule . . . . .	61
5.2	Bulk phases of vanadium oxide . . . . .	62
5.3	Preparation of thin vanadium oxide film . . . . .	64
5.4	Cu <sub>3</sub> Au(100) . . . . .	65
5.5	Overview of pentacene adsorbed on Cu <sub>3</sub> Au(100) . . . . .	66
5.6	Pentacene adsorbed on Cu <sub>3</sub> Au(100) . . . . .	67
5.7	Cu <sub>3</sub> Au(100)+O . . . . .	68
5.8	Pentacene adsorbed on Cu <sub>3</sub> Au(100)+O . . . . .	70
5.9	Thin vanadium oxide films with low vanadium coverage (1/12 MLE) and annealing at 700 K for three minutes . . . . .	72
5.10	Manipulation of atoms of vanadium oxide . . . . .	73
5.11	Thin vanadium oxide films with high vanadium coverage (1/3 MLE) and annealing at 700 K for three minutes . . . . .	74
5.12	Thin vanadium oxide films with low vanadium coverage (1/12 MLE) and annealing at 600 K for three minutes . . . . .	75
5.13	Adsorption of pentacene on vanadium oxide . . . . .	76
6.1	Azobenzene molecule . . . . .	79
6.2	Photo-isomerization . . . . .	81
6.3	Au(111) . . . . .	83
6.4	TBA molecule . . . . .	84
6.5	Photo- and thermal- isomerization of TBA in solution . . . . .	85
6.6	Adsorption of TBA on Au(111) . . . . .	86
6.7	Isolated molecules on Au(111) . . . . .	87
6.8	Model of TBA on Au(111) in the <i>trans</i> - form . . . . .	87
6.9	Adsorption of isolated molecules on Au(111) . . . . .	88

---

6.10	Ordering of molecular islands . . . . .	89
6.11	Structure of molecular islands . . . . .	90
6.12	Isomerization experiment . . . . .	92
6.13	<i>cis</i> -isomer . . . . .	93
6.14	Manipulation with chemical forces . . . . .	94
6.15	Isolated <i>cis</i> - isomer . . . . .	95
6.16	Model of the <i>cis</i> - isomer of TBA . . . . .	96
6.17	Dependence of the threshold voltage on the tip height for the <i>trans</i> → <i>cis</i> isomerization . . . . .	98
6.18	Dependence of the threshold voltage on the tip height for the <i>cis</i> → <i>trans</i> isomerization . . . . .	99
6.19	Calculations of TBA isomerization by electric field . . . . .	102
6.20	Manipulation signal for small tip height: current versus time . . . . .	103
6.21	Time distribution of the switching process for small tip height . . . . .	104
6.22	Rate of the switching process for small tip height . . . . .	105
6.23	Schematic of isomerization by inelastic tunneling (vibrational excitation)	106
6.24	Schematic of the isomerization by electronic-excitation mechanism . . . .	106
6.25	dI/dV spectra of TBA for positive sample voltages . . . . .	107
6.26	dI/dV spectra of TBA for negative sample voltages . . . . .	109
7.1	Complete sequence of a switching experiment . . . . .	135

## List of Tables

4.1 Statistics of the manipulation experiments. . . . .	50
---	----

## Abbreviations

A/D - Analog to Digital

D/A - Digital to Analog

DSP - Digital Signal Processor

ESQC - Elastic Scattering Quantum Chemistry

fcc - face centered cubic

FWHM - Full Width at Half Maximum hcp - hexagonal close packed

HOMO - Highest Occupied Molecular Orbital

LDOS - Local Density of States

LT - Low Temperature

LUMO - Lowest Unoccupied Molecular Orbital

ML - Monolayer

MLE - Monolayer Equivalent

MM - Molecular Mechanics

STM - Scanning Tunneling Microscope

STS - Scanning Tunneling Spectroscopy

TAS - Tip apex Adsorbate Substrate

TBA - 3,3',5,5'-tetra-*Tert*-Butyl-Azobenzene

TBP - 3,5-di-*Tert*-Butyl-Phenyl

TBPP - Cu-tetra-3,5 di-*Ter*-Butyl-Phenyl Porphyrin

UHV - Ultra High Vacuum

