

Untersuchung organischer Adsorbate auf kristallinen Substraten mit dem Raster-Tunnel-Mikroskop

von der Fakultät für Naturwissenschaften
der Technischen Universität Chemnitz
genehmigte Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Dipl.-Ing. (FH) Markus Lackinger
geboren am 22. August 1976 in München
eingereicht am 10. Juli 2003

Gutachter: Prof. Dr. Michael Hietschold
Prof. Dr. Dietrich R.T. Zahn
Prof. Dr. Wolfgang M. Heckl

Tag der Verteidigung: 16. Oktober 2003
<http://archiv.tu-chemnitz.de/production-stable/pub/2003/0139>

Bibliographische Beschreibung

Markus Lackinger

„Untersuchung organischer Adsorbate auf kristallinen
Substraten mit dem Raster-Tunnel-Mikroskop“

Technische Universität Chemnitz, Dissertation, 2003

Referat

Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind ultradünne Filme organischer Moleküle auf anorganischen Substraten. Adsorbate wurden in Bedeckungen von Submonolagen bis hin zu Multilagen mittels Raster-Tunnel-Mikroskopie und Spektroskopie untersucht. Ergänzt wurde die Strukturaufklärung durch die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED). Im Mittelpunkt stehen in-situ Untersuchungen von im UHV aufgedampften Schichten. Darüberhinaus werden Experimente zur Erzeugung, Abbildung und Manipulation selbst-assemblierter Monolagen an der flüssig-fest Grenzfläche beschrieben.

Als Modell-Substanzen wurden Coronen, Zinn- und Palladium-Phthalocyanin, Naphthalocyanin sowie Trimesinsäure ausgewählt. Auf Ag(111) konnte bei geringer Bedeckung des planaren Coronens die Wechselwirkung mit dem Oberflächenzustand anhand von stehenden Elektronenwellen nachgewiesen werden. Sowohl auf Ag(111) als auch auf Graphit(0001) konnten für Coronen Monolagen kommensurable Überstrukturen gefunden werden. Für Palladium- und Zinn-Phthalocyanin offenbarte sich auf Ag(111) die Koexistenz von geordneten und ungeordneten Phasen. Wobei es für Palladium-Pc sowohl in der kristallinen als auch in der ungeordneten Phase Indizien für eine höhere Mobilität der Moleküle gibt. Im Fall des nicht planaren Zinn-Pc konnten zwei verschiedene Adsorptionsgeometrien des Moleküls mit dem STM eindeutig unterschieden werden.

Die etwas größere Molekülstruktur des Naphthalocyanins bedingt eine Herauf-Skalierung der Einheitszelle, wie sie typischerweise bei Phthalocyaninen beobachtet wird. Ferner ließ sich eine eindeutige Abhängigkeit des intramolekularen Kontrastes vom Vorzeichen der Tunnelspannung durch zweimaligen Wechsel der Polarität im selben Bild zweifelsfrei belegen. Hierbei konnten die submolekularen Strukturen mit simulierten Molekülorbitalen isolierter Moleküle interpretiert werden.

Bei den durch Wasserstoffbrücken-Bindungen stabilisierten offenen Netzwerken der Trimesinsäure (TMA) auf Graphit konnte je nach Lösungsmittel an der flüssig-fest Grenzfläche entweder die „Flower“- oder „Chickenwire“-Struktur eingestellt werden. Zudem konnte die Eignung dieser Schicht als Wirt-Gast-System durch die Einlagerung von C₆₀-Fullerenen und Coronen demonstriert werden. Außerdem gelang die Manipulation einzelner C₆₀ im TMA-Templat mit der STM-Spitze in flüssiger Umgebung bei Raumtemperatur.

Schlagwörter

Adsorbat, Buckminsterfulleren, Coronen, Graphit, LEED, Naphthalocyanine, Oberflächenphysik, Oberflächenzustand, Phthalocyanin, Rastertunnelmikroskopie, STM, STS, Selbstassemblierung, Strukturaufklärung, Trimesinsäure, Tunnelspektroskopie

Verwendete Abkürzungen

AO:	Atom-Orbital
ARUPS:	Angle Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
DFT:	Dichte-Funktional-Theorie
EC-STM:	Electrochemical-STM
EHT:	Extended Hückel Theory
ESCQ:	Electron Scattering Quantum Chemistry
fcc:	face centered cubic
FFT:	Fast Fourier Transformation
hcp:	hexagonal close packed
HOMO:	Highest Occupied Molecular Orbital
HOPG:	Highly Oriented Pyrolytic Graphite
IETS:	Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy
LDOS:	Local Density of States
LEED:	Low Energy Electron Diffraction
LUMO:	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MBA:	Modified Bardeen Approach
MBE:	Molecular Beam Epitaxy
MO:	Molekülorbital
Nc:	Naphthalocyanin
Pc:	Phthalocyanin
QMS:	Quadrupol-Massenspektrometer
RHEED:	Reflective High Energy Electron Diffraction
RHF:	Restricted-Hartree-Fock
SAM:	Self Assembled Monolayer
SEV:	Sekundärelektronen-Vervielfacher
SPA-LEED:	Spot Profile Analysis LEED
STM:	Scanning Tunneling Microscopy
STS:	Scanning Tunneling Spectroscopy
TDS:	Thermo-Desorptions-Spektroskopie
TEM:	Transmissions-Elektronen-Mikroskop
TMA:	Trimesic Acid
UHV:	Ultra-Hoch-Vakuum
VT:	Variable Temperature
WKB:	Wenzels-Kramer-Brillioun

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	6
1 Theoretische Behandlung des STM	8
1.1 Eindimensionale Tunneltheorie	8
1.2 Tersoff-Hamann-Modell	11
1.3 Abbildung von Molekülen mit dem STM	12
1.3.1 Berechnung isolierter Molekülorbitale	12
1.3.2 Hückeltheorie	13
1.3.3 Electron Scattering Quantum Chemistry (ESQC)	14
2 Low Energy Electron Diffraction (LEED)	15
2.1 Prinzip und Möglichkeiten	15
2.2 Simulation von LEED-Daten	16
2.3 Kalibrierung des Adsorbats am Substrat	17
3 Beschreibung der Experimente	20
3.1 UHV-System	20
3.2 Scanning Tunneling Microscope (STM)	21
3.3 Präparation der Spitzen	22
3.4 Präparation der Proben	24
3.4.1 Vorbehandlung der Substrate	24
3.4.2 Deposition der Schichten	25
4 Coronen	28
4.1 Coronen auf Ag(111)	29
4.1.1 LEED	29
4.1.2 STM	30
4.2 Coronen auf Graphit(0001)	38
4.2.1 LEED	38
4.2.2 STM	39
4.2.3 STS	42
5 Phthalocyanine (Pc)	44
5.1 Zinn Phthalocyanin (SnPc)	46

5.1.1	SnPc auf Graphit(0001)	46
5.1.2	SnPc auf Ag(111)	54
5.2	Palladium Phthalocyanin (PdPc)	66
5.2.1	PdPc auf Graphit(0001)	66
5.2.2	PdPc auf Ag(111)	70
6	Naphthalocyanin (Nc)	73
6.1	STM an Nc-Monolagen	73
6.1.1	Geometrie der Einheitszelle	75
6.1.2	Modulation des Kontrasts durch das Substrat	76
6.1.3	Polaritätsabhängigkeit des Kontrasts	77
6.1.4	Vergleich des STM-Kontrasts mit den MO	80
6.2	STS an Nc-Monolagen	82
7	STM an der flüssig-fest Grenzfläche	85
7.1	Überblick und Experimentelles	85
7.2	Trimesinsäure (TMA)	87
7.3	Inkorporation von Gästen	95
7.3.1	C ₆₀ -Fulleren	95
7.3.2	Coronen	97
	Zusammenfassung	99

Einleitung

Gegenstand dieser Dissertation sind organische Adsorbate auf kristallinen Festkörperoberflächen. Anhand von Studien mit dem vor etwas mehr als zwei Jahrzehnten entwickelten Raster-Tunnel-Mikroskop sollen Erkenntnisse nicht nur für die Grundlagenforschung, sondern auch mit Bezug zu Anwendungen der organischen Schichten gewonnen werden. Fachlich ist die Forschung an organischen Dünnschichten im interdisziplinären Grenzgebiet von Physik, Chemie und Materialwissenschaften einzuordnen.

Seit der mit dem Nobelpreis für Chemie im Jahr 2000 honorierten Entdeckung elektrischer Leitfähigkeit von Polymeren haben organische Halbleiter eine rasante Entwicklung bis hin zu ihrem kommerziellen Einsatz durchlaufen. Das Anwendungspotential halbleitender organischer Dünnschichten ist nicht zuletzt wegen der Vielfalt organischer Moleküle äußerst groß [For97]. So ist die Verwendung organischer Schichtsysteme in Leuchtdioden, photovoltaischen Elementen und Farbdisplays schon jetzt längst mehr als nur eine Vision. Einvernehmen besteht auch darüber, daß organische Halbleiter nicht in Konkurrenz zu den über mehrere Jahrzehnte mit großem personellen und finanziellen Einsatz weiterentwickelten anorganischen Halbleitern treten können. Dennoch werden die Vorteile der „nachwachsenden“ Halbleiter, wie ihre geringen Kosten und hohe Flexibilität, zur Forcierung dieser Technologie in ausgewählten Anwendungen beitragen. Gleichwohl steht die Forschung in diesem Gebiet, trotz vieler errungener Erfolge, noch an ihrem Anfang. Im Verständnis der Wechselwirkungen zwischen organischen Molekülen und Oberflächen, welche maßgeblich zu ihren physikalischen Eigenschaften beitragen, gibt es noch große Defizite und es besteht ein hoher Bedarf an grundlagenorientierter Forschung.

In Bauelementen kommt neben dem strukturellen Aufbau der aktiven Schicht auch der Kontaktierung zu den Elektroden, also der Grenzfläche, eine wichtige Rolle zu. Weil häufig die Beschaffenheit der Grenzfläche die Leistungsfähigkeit des ganzen Bauteils bestimmt, ist zum Verständnis und zur gezielten Anpassung der physikalischen Eigenschaften ein grundlegendes mikroskopisches Verständnis von Nöten. Ein weiterer Grund für die herausragende Bedeutung der Schnittstelle zwischen Organik und Substrat ist der maßgebliche Einfluß auf das weitere Wachstum der Schicht.

Ein probates Werkzeug zur Charakterisierung molekularer Adsorbate ist das 1986 mit der Verleihung des Nobelpreises für Physik an Gerd Binnig und Heinrich Rohrer gewürdigte Raster-Tunnel-Mikroskop. Mit dem experimentellen Nachweis von stabilem Vakuumtunneln 1982 [Bin82a] stand der Weg zu einem bildgebenden Instrument offen und es konnte bald darauf das erste Raster-Tunnel-Mikroskop vorgestellt werden [Bin82b]. Als ersten großen Erfolg hat die neu geborene Nahfeldmikroskopie die Aufklärung der bis dato unverstandenen Si(111)- 7×7 Rekonstruktion verbuchen können [Bin83]. Wenig später ist auch seine Eignung zur Abbildung organischer Adsorbate demonstriert worden [Fos88]. Im Lauf der Zeit konnten durch verschiedene Maßnahmen signifikante Verbesserungen der Auflösung erzielt werden, so daß sogar die Konformation [Jun97] oder die Chiralität [Lop98] einzelner adsorbierter Moleküle in den Bildern identifiziert werden kann. Nun-

mehr sind mit ein und demselben Instrument mit Subnanometer-Auflösung Mikroskopie, Spektroskopie und Manipulation [Gim97] möglich. Erst durch das STM ist die definierte Strukturierung von Materie auf atomarer Skala möglich geworden [Eig90] und konnte bis zum Aufbau artifizierender Nanostrukturen [Cro93b], die weit außerhalb der Fachwelt noch für Aufsehen sorgten, perfektioniert werden. Die Bandbreite der Spektroskopien ist nicht nur auf elektronische Zustände begrenzt, sondern es können auch bei molekularen Adsorbaten durch inelastisch tunnelnde Elektronen angeregte Vibrationen analysiert werden [Sti98, Sti99]. Ferner können, um nur einige Beispiele aufzuführen, gezielt einzelne Moleküle dissoziiert [Sti97] oder alle Einzelschritte einer chemischen Reaktion auf einer katalytisch aktiven Oberfläche durch Kombination verschiedener Manipulationstechniken nachempfunden werden [Hla00].

Mit dem STM als einzigartigem Werkzeug zur Handhabung nanoskopischer Teilchen können Strukturgrößen weit unterhalb des Arbeitsbereichs konventioneller Lithographie-Verfahren erzielt werden. An die Anwendung bistabiler atomarer oder molekularer Konfigurationen als Schalter oder Informationsquantum mit gigantischen theoretischen Speicherdichten kann nun vermöge des STMs gedacht werden [Eig91]. Jedoch, so der allgemeine Tenor, sind Raster-Sonden-Verfahren aufgrund ihrer langsamen seriellen Arbeitsweise für viele technologische Anwendungen uninteressant. Nichtsdestoweniger sollen durch massive Parallelisierung, wie beispielsweise bei den 1024 Cantilevern des „Millipede“ [Vet00], Applikationen z.B. in der Speichertechnologie erschlossen werden. Interessante Experimente der molekularen Elektronik [Joa00] und mit einzelnen Molekülen [Gim99] sind ausschließlich mit Raster-Sonden-Verfahren zu realisieren. Beispielsweise konnten durch molekulare Hopping-Kaskaden mit dem STM angeordneter CO-Moleküle bereits einzelne logische Elemente aufgebaut und miteinander zu komplexeren Schaltungen verknüpft werden [Hei02]. Auch für das bislang ungelöste Problem der „Verdrahtung“ einzelner Baugruppen der molekularen Elektronik halten STM-basierte Techniken Lösungsvorschläge bereit, wie beispielsweise das mit dem STM initiierte Wachstum von Styrol-Ketten auf Si(100) [Lop00] oder die durch Elektronen von der Spitze angeregte Polymerisation von Diacetylenen [Oka01]. Auch kann die Selbstassemblierung gezielt synthetisierter Moleküle zu linearen Strukturen führen, die prinzipiell als „Nano-Wire“ einsetzbar sind [Yok01].

In dieser Arbeit kommen für die Untersuchung molekularer Adsorbate mittels STM zwei Konzepte zum Einsatz. Zum einen sind die Schichten in einer Ultra-Hoch-Vakuum-Umgebung, zum anderen an der flüssig-fest Grenzfläche präpariert und untersucht worden. Während die Experimente im UHV zeitlich, instrumentell und finanziell aufwendig sind, bestechen die Untersuchungen in der flüssigen Phase durch den sehr geringen Aufwand. Mit beiden Techniken konnte submolekulare Auflösung an den ausgewählten Systemen erzielt werden. Im Vakuum wurde die Wechselwirkung des planaren Coronen mit zwei grundsätzlich verschieden wechselwirkenden Oberflächen studiert. Zudem wurden exemplarisch ein planares (PdPc) und ein nicht planares (SnPc) Metall-Phthalocyanin ebenfalls auf einem metallischen und einem van-der-Waals-Substrat untersucht. Weiterhin sind zum Vergleich aufgedampfte Monolagen des etwas größeren strukturell verwandten Naphthalocyanin auf Graphit charakterisiert worden. In der flüssigen Phase hingegen wird die bereits aus früheren UHV-Studien bekannte Trimesinsäure in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. In das selbstassemblierte offene Wasserstoff-Brücken-Netzwerk konnten ebenfalls aus der flüssigen Phase molekulare Gäste eingelagert und mit der STM-Spitze manipuliert werden.

Kapitel 1

Theoretische Behandlung des STM

In vielen Fällen, wie z.B. bei reinen Metalloberflächen, ist der Kontrast atomar aufgelöster STM-Bilder, obwohl ihn elektronische Effekte verursachen, intuitiv zu interpretieren. Topographische Erhebungen sind Orte hoher lokaler elektronischer Zustandsdichte, die durch die Positionen der obersten Atome vorgegeben sind. Das atomare Oberflächengitter wird dann direkt mit dem STM abgebildet.

Doch schon bei der mit dem STM wohl am häufigsten atomar aufgelösten Graphit-Oberfläche ist die Entstehung des Bilds nicht anhand der atomaren Struktur alleine zu verstehen. Vielmehr ist, aufgrund elektronischer Wechselwirkungen mit tiefer liegenden Graphit-Lagen, mit dem STM nur jedes zweite, sogenannte B-Atom sichtbar [Tom88]. Weiterhin erscheinen manche Adsorbate, obwohl sie topographisch erhaben sind, als scheinbare Vertiefungen im STM-Bild, wie z.B. atomarer Sauerstoff auf Pd(111) [Til98]. Allein diese Beispiele verdeutlichen die Unabdingbarkeit einer theoretischen Modellierung der Bildentstehung im STM. Überdies können durch Anpassung der Simulationsergebnisse an die experimentellen Daten zusätzliche Information, wie etwa über die Konformation einzelner organischer Moleküle [Jun97], gewonnen werden. Deswegen sollen im folgenden verschiedene Ansätze zur Simulation von STM-Bildern oder Spektroskopie-Daten kurz erläutert werden.

1.1 Eindimensionale Tunneltheorie

In den 1950er und 60er Jahren wurden Tunnelübergänge mit planaren Metall-Elektroden - sogenannte MIM*-Strukturen - erforscht [Sim63a, Sim63b, Sim64]. Bei der Herstellung wird auf eine metallische Elektrode eine einige nm dicke Oxidschicht als Tunnelbarriere möglichst homogen aufgebracht. Eine zweite, darüber aufgedampfte, metallische Elektrode ist entsprechend strukturiert und komplettiert das Bauteil. Ein solcher Tunnelübergang hat laterale makroskopische Abmessungen mit effektiven Kontaktflächen von der Größenordnung mm^2 .

Vergleichbare Anordnungen sind mit einer zusätzlichen Adsorbatschicht zwischen Oxid und zweiter Elektrode für die sogenannte IETS immer noch von Bedeutung. Dabei regen inelastische Tunnelprozesse elementare elektronische und vibronische Übergänge in der Adsorbatschicht an, die durch Strom-Spannungs-Kurven spektroskopiert werden können

*Metall-Isolator-Metall

[Jak66, Maz99, Hip00]. Erste theoretische Beschreibungen durch eindimensionales Tunneln sollten zum Verständnis gemessener I-V Charakteristika beitragen.

Bei dem einfachen Modell nach Simmons gehen die Anzahl verfügbarer Elektronen, ihr Impuls, eine von ihrer Energie senkrecht zur Barriere und der angelegten Spannung abhängige Transmissionswahrscheinlichkeit, sowie die Besetzungswahrscheinlichkeit nach der Fermi-Dirac-Statistik ein. Den Tunnelstrom von links nach rechts ergeben dann folgende Energie-Integrationen:

$$I_{\rightarrow} \propto \int_0^{\infty} dE_z \cdot T(E_z, V) \int_0^{\infty} dE_{\parallel} \cdot f(E) \quad (1.1)$$

Hierfür ist die kinetische Energie (E) der Elektronen in einen Anteil parallel (E_{\parallel}) und senkrecht (E_z) zur Barriere aufgespalten worden. Dieser Ansatz geht vom Modell freier Elektronen mit konstanter Zustandsdichte im k-Raum aus. $T(E_z, V)$ stellt die Transmissionswahrscheinlichkeit der Tunnelbarriere dar. Näherungsweise kann sie durch die Lösung einer trapezförmigen Barriere mittels der WKB-Näherung unter Berücksichtigung der angelegten Spannung V angegeben werden:

$$T(E_z, V) \approx \exp\left(-\sqrt{\frac{8m}{\hbar^2} \left(\bar{\Phi} - \frac{eV}{2} - E_z\right) \cdot d}\right) \quad (1.2)$$

$\bar{\Phi}$ stellt die mittlere Barrierenhöhe ohne angelegte Spannung und d die Barrierenbreite dar. Schließlich werden die Teilströme in beide Richtungen bilanziert. Für den Nettostrom ergibt sich dann in Abhängigkeit von der angelegten Spannung V :

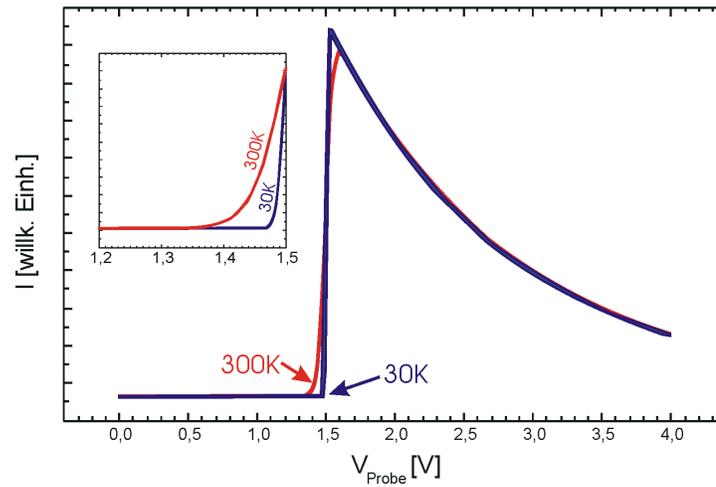
$$I_{\Rightarrow} \propto \int_0^{\infty} dE_z \cdot T(E_z, V) \int_0^{\infty} dE_{\parallel} \cdot \left(f(E) - f(E + eV)\right) \quad (1.3)$$

Wichtig zur Beschreibung der experimentellen Resultate war damals die Deformierung der Barriere durch klassische Bildkraftpotentiale und den Einfluß der Dielektrizitätskonstante der Oxidschicht einzubeziehen. Hierbei handelt es sich um eine strikt eindimensionale Tunneltheorie, die dem dreidimensionalen Problem im STM nicht gerecht werden kann. Dennoch kann für manche STS-Simulationen vorteilhaft von diesem einfachen Modell Gebrauch gemacht werden [Li97, Li98a].

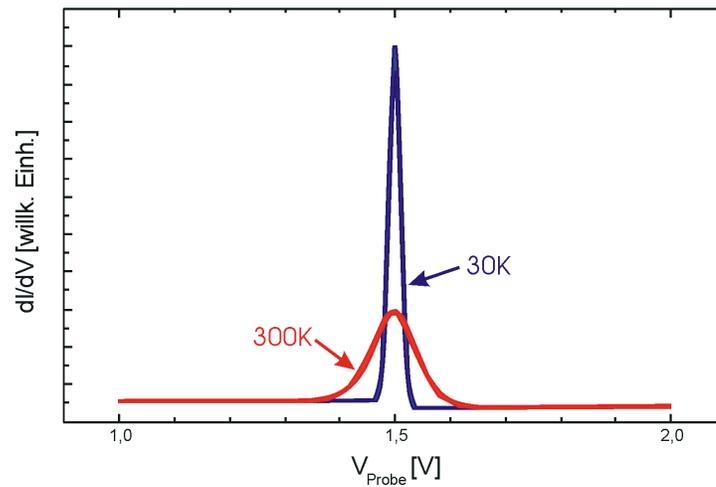
Einfache Simulation durch eindimensionales Tunneln

Im folgenden soll anhand einer simulierten I-V Charakteristik das Potential des eindimensionalen Modells aufgezeigt werden. Das gewählte Beispiel soll die thermische Verbreiterung sowie den Einfluß der Transmissionswahrscheinlichkeit demonstrieren.

Für die Probe sind unbesetzte Zustände mit einer gaußförmigen Verteilung der Zustandsdichte angenommen worden. Ihr Mittelwert liegt 1.5 eV oberhalb des Fermi-Niveaus und die Standardabweichung beträgt 10 meV. Als elektronische Struktur der Spitze ist eine konstante Zustandsdichte im Energieraum zu Grunde gelegt worden, die Besetzungswahrscheinlichkeit wird durch die Fermi-Dirac-Statistik gegeben. Die Barriere ist



(a) I-V Kurven



(b) dI/dV Kurven

Abbildung 1.1: Durch eindimensionale Theorie simulierte Spektroskopie-Daten einer gaußförmigen Zustandsdichte; Für die Spitze sind Temperaturen von sowohl 300 K als auch 30 K angenommen worden.

trapezförmig modelliert und ihre Transmissionswahrscheinlichkeit entsprechend Gl. (1.2) berechnet worden. Für die notwendigen physikalischen Größen ist eine Barrierenbreite $d = 6 \text{ \AA}$ und eine mittlere Barrierenhöhe $\bar{\Phi} = 4.5 \text{ eV}$ eingesetzt worden. Zum Vergleich sind die Strom-Spannungs-Kennlinien für 300 K und 30 K simuliert worden, Abb. 1.1(a) zeigt die I-V Kurven und (b) die zugehörigen Ableitungen.

In Abb. 1.1(a) läßt sich ein Einsetzen des Tunnelstroms beobachten, noch bevor durch die anliegende Potentialdifferenz das Fermi-Niveau der Spitze die Zustände der Probe erreicht. Die Ursache hierfür ist das Tunneln aus höheren, durch thermische Anregung besetzten Niveaus. Erwartungsgemäß ist dieser Effekt umso ausgeprägter, je größer die Temperatur ist, deutlicher zu sehen anhand der in Abb. 1.1(a) eingeschobenen Vergrößerung. Im Grenzfall $T = 0 \text{ K}$ kann erst ein Tunnelstrom fließen, wenn das Fermi-Niveau der Spitze auf Höhe der unbesetzten Zustände kommt. Diese thermische Verbreiterung manifestiert sich auch in den differenzierten Kurven, wie Abb. 1.1(b) bezeugt. Ein zweiter mit diesem einfachen Modell erklärbarer Effekt ist in den I-V Kurven sichtbar. Übersteigt das Fermi-Niveau der Spitze die unbesetzten Zustände der Probe, fällt der Tunnelstrom wieder ab. Der Grund hierfür ist, daß sich die effektive Barriere für Tunnelübergänge in diese Zustände mit wachsender Tunnelspannung erhöht und dadurch der Tunnelstrom wieder sinkt. Ein vergleichbarer Effekt kann auch experimentell z.B. bei der Spektroskopie eines zweidimensionalen Oberflächenzustands beobachtet werden. Trotz der konstanten Zustandsdichte im Energieraum sinkt nach dem Erreichen der unteren Bandkante des Oberflächenzustands das dI/dV -Signal wieder ab [Li97].

1.2 Tersoff-Hamann-Modell

Die erste, für das dreidimensionale Tunnelproblem im STM spezifische Theorie ist von Tersoff und Hamann entwickelt worden und gilt nach wie vor als Standardmodell [Ter83, Ter85]. Obwohl es aufgrund der gemachten Einschränkungen nicht für alle experimentellen Bedingungen geeignet erscheint, lassen sich doch grundlegende Aussagen ableiten.

Der Tunnelstrom ist im Tersoff-Hamann-Modell durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} f(E_{\mu}) \left[1 - f(E_{\nu} + eV) \right] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_{\mu} - E_{\nu}) \quad (1.4)$$

Die Indizierung läuft über die Zustände der Probe, respektive der Spitze, $f(E)$ gibt die Besetzungswahrscheinlichkeiten an. Durch die δ -Funktion werden ausschließlich elastische Tunnelübergänge berücksichtigt, für die $E_{\nu} = E_{\mu}$ gilt. Inelastische Tunnelübergänge tragen nur zu einem kleinen Teil zum Gesamtstrom bei und können in den meisten Fällen vernachlässigt werden, sind aber dennoch zur Spektroskopie z.B. molekularer Vibrationen geeignet [Sti98].

Die Berechnung des Tunnelstroms erfolgt analog zu der aus zeitabhängiger Störungstheorie erster Ordnung gewonnenen Fermi'schen „Goldenen Regel“. Das dabei auftretende Matrixelement $M_{\mu\nu}$ enthält die Übergangswahrscheinlichkeiten für Übergänge zwischen den Zuständen μ und ν . Es wurde von Bardeen als Oberflächenintegral über eine nahezu beliebig liegende Separationsfläche zwischen Probe und Spitze abgeleitet [Bar61] und kann wie folgt berechnet werden:

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \int (\psi_\mu^* \nabla \psi_\nu - \psi_\nu \nabla \psi_\mu^*) d\vec{A} \quad (1.5)$$

Zur Berechnung der Matrixelemente nach Gl. (1.5) ist die Kenntnis der Wellenfunktionen von Spitze und Probe erforderlich. Da über die Spitze nichts bekannt ist, nähern Tersoff und Hamann diese als lokal sphärischen Potentialkasten mit Zentrum bei \vec{r}_0 an. Für die Auswertung des Integrals in Gl. (1.5) werden dann ausschließlich die asymptotischen Wellenfunktionen zum Drehimpuls $l=0$ herangezogen. Zustände mit höheren Drehimpulsen werden vernachlässigt, was, wie die Experimente zeigen, vielfach eine nicht zulässige Vereinfachung darstellt. Häufig ergeben sich größere Korruptionen der Topographie, die nur mit stärker lokalisierten bzw. gerichteten Orbitalen, wie z.B. d_{z^2} -Zuständen in Einklang zu bringen sind. Für die Probe benutzen Tersoff und Hamann als Näherung ungestörte blochartige Wellenfunktionen.

Nach Auswertung von $M_{\mu\nu}$ ergibt sich dann für den Tunnelstrom:

$$I \propto \sum_{\nu} |\psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F) \quad (1.6)$$

Die wesentliche Aussage ist der Zusammenhang des Tunnelstroms mit der lokalen elektronischen Zustandsdichte (LDOS), in diesem Fall genommen am Ort des Zentrums der Spitze.

Eine Weiterführung ist der auf Chen zurückgehende „Modified Bardeen Approach“ (MBA). Er stellt eine Erweiterung des Tersoff-Hamann-Modells dar, in dem die Nachteile des störungstheoretischen Ansatzes beseitigt werden sollen. So arbeiten beispielsweise Tersoff und Hamann mit ungestörten Wellenfunktionen der Spitze und Probe, was unter normalen Bedingungen eine nicht zulässige Vereinfachung ist. Ebenso ist die Gültigkeit von Gl. (1.4) auf kleine Spannungen beschränkt. Zudem berücksichtigt der MBA Zustände der Spitze mit höheren Drehimpulsen.

1.3 Abbildung von Molekülen mit dem STM

Für die Interpretation der Ergebnisse ist es wichtig, wie Moleküle im STM abgebildet werden und inwieweit die Wechselwirkungen der Moleküle mit dem Substrat, die Tunnelparameter oder die atomare Konfiguration des Spitzenapex Einfluß auf den Abbildungsprozeß nehmen können.

1.3.1 Berechnung isolierter Molekülorbitale

Zur Simulation des Bildkontrasts molekularer Adsorbate ist der konzeptionell einfachste Ansatz die Berechnung isolierter, d.h. nicht der Wechselwirkung mit dem Substrat ausgesetzter, Molekülorbitale (MO). Den Tunnelstrom dominieren die beiden an das Fermi-Niveau grenzenden Molekülorbitale, HOMO und LUMO. Signifikante Beiträge weiterer MO sind nur zu erwarten, wenn sie entweder entartet sind oder energetisch hinreichend nahe bei den Grenz-Orbitalen liegen. Energetisch höher liegende unbesetzte MO werden, wenn der Niveauabstand einige eV beträgt, bei üblichen Tunnelspannungen nicht erreicht.

Für tiefer liegende besetzte MO ist die Tunnelwahrscheinlichkeit wegen der höheren effektiven Barriere deutlich kleiner als für das HOMO, so daß kein wesentlicher Einfluß zu erwarten ist.

Häufig wird angenommen, HOMO oder LUMO tragen den Tunnelstrom, welcher dann im Sinne des Tersoff-Hamann-Modells proportional zum Betragsquadrat ihrer Wellenfunktion ist. Allerdings können für diese Art der Bildsimulation die eingesetzten Verfahren zur Berechnung der MO durchaus rechnerisch aufwendig sein, wie beispielsweise die DFT-Tight-Binding Methode zur Berechnung des HOMO und LUMO von Coronen [Wal98].

Die Bildsimulation durch die MO isolierter Moleküle liefert in der Regel brauchbare Resultate für schwach wechselwirkende Substrate wie die (0001)-Oberflächen der Schichtkristalle Graphit und MoS₂ [Str98]. Auf diesen Substraten sind Moleküle physisorbiert und erfahren durch die Wechselwirkung normalerweise kaum eine Veränderung ihrer geometrischen bzw. elektronischen Struktur. Ebenso kann dieser Ansatz für stärker wechselwirkende Substrate wie beispielsweise Metall- bzw. Halbleiteroberflächen gute Übereinstimmung mit dem Experiment ergeben, ist dann aber besonders kritisch zu überprüfen.

Jedoch wird in vielen Fällen auch eine Abhängigkeit der scheinbaren Molekülgestalt vom jeweiligen Adsorptionsplatz gefunden, die bei diesem Vorgehen naturgemäß nicht erfaßt werden kann.

1.3.2 Hückeltheorie

Die Hückeltheorie ist eine semi-empirische quantenchemische Methode zur Berechnung der Energien sowie räumlichen Verteilungen von Molekülorbitalen. In ihrer ersten Fassung ist sie für die Berechnung von π -Elektronenzuständen in Kohlenwasserstoffen konzipiert worden. Die Wechselwirkung der π -Zustände mit den dazu orthogonalen σ -Zuständen wird dabei vernachlässigt.

Bei der Hückeltheorie werden die MO als Linearkombination einzelner Atomorbitale (AO) angesetzt. Entsprechend muß die wahre Wellenfunktion des MO die geringste Energie aufweisen. Mittels Variationsrechnung werden dann die Koeffizienten für die Superposition der AO bestimmt, ohne die Schrödinger-Gleichung zu lösen. Die auszuwertenden Integrale werden durch experimentelle Daten parametrisiert. Zahlreiche Vereinfachungen helfen den Rechenaufwand gering zu halten.

Eine Erweiterung hat diese Theorie dahingehend erfahren, daß manche der Vereinfachungen bei einfacher Hückeltheorie zu Lasten des Rechenaufwands aufgehoben werden. So werden beispielsweise die Überlappungsintegrale eines AO mit allen anderen, statt nur für die nächsten Nachbarn berechnet. „Extended-Hückel-Theory“ (EHT) ist in der Lage die Adsorption von Molekülen zu simulieren, Bindungsenergien abzuschätzen und entsprechend eine Vorauswahl möglicher Adsorptionsplätze zu treffen. Dadurch können die MO der Adsorbate berechnet werden, die aber mit den AO des Substrats mischen. Es tritt in der Regel eine energetische Verbreiterung auf, wie sie auch bei Chemisorption beobachtet wird [Hal95]. EHT kann auch als einfache Methode für Bandstruktur-Berechnungen kristalliner Festkörper angesehen werden.

Dieses Verfahren gestattet die Wechselwirkung mit dem Substrat einzubeziehen. Daher kann es den Einfluß der Adsorption auf die elektronischen Zustände des Moleküls aufzeigen. Nicht enthalten im Hinblick auf eine STM-Simulation ist der Tunnelprozeß selbst, der letztendlich zur Abbildung führt. Vielmehr erfolgt eine Simulation von STM-Bildern

durch die Darstellung von Flächen konstanter lokaler elektronischer Zustandsdichte des kombinierten Molekül-Substrat-Systems. Abhängigkeiten des STM-Bilds von Tunnelparametern und Spitzen-Zuständen können auch mit der EHT nicht wiedergegeben werden.

1.3.3 Electron Scattering Quantum Chemistry (ESQC)

Um auch den Einfluß von der konkret ausgebildeten Spitze, Tunnelstrom und -spannung auf den Kontrast berücksichtigen zu können, muß der Tunnelprozeß selbst simuliert werden.

Ein erfolgreicher Ansatz hierzu stammt von Sautet und Mitarbeitern, bei dem der Tunnelübergang als eindimensionales Streuproblem modelliert wird. Die Wurzeln dieses Vorgehens liegen in der Simulation einer periodischen Kette von Atomen, deren Translations-Symmetrie von einem einzelnen Fremdatom gebrochen wird [Sau88].

Dieser quantenchemische Ansatz ist im Detail in [Sau91] beschrieben und basiert auf einem generalisierten Landauer-Formalismus. Der Tunnelübergang wird als eindimensionaler Streuer betrachtet, dessen Streu- bzw. Transfermatrix vom Ort der Spitze und der Energie abhängt. Sowohl die restliche Spitze als auch die Probe werden als Elektronenreservoirs mit konstantem elektrochemischen Potential behandelt. Selbstredend ist zur Auswertung die elektronische Struktur des Spitze-Probe-Systems erforderlich. Natürlich können damit für die Probe auch Adsorbate berücksichtigt werden, deren elektronische Struktur aus anderen quantenchemischen Methoden wie z.B. der in 1.3.2 beschriebenen EHT stammen kann. Aber auch aufwendigere parameterfreie Verfahren wie DFT werden eingesetzt um die elektronische Struktur der Probe zu erhalten. In dieser Theorie kann der Tunnelstrom in Anteile durch das Molekül und solche direkt zum Substrat zerlegt werden. Allerdings ergibt sich aufgrund auftretender Interferenzen der Gesamtstrom nicht einfach als die Summe aller Teilströme. Für die Spitze können verschiedene Konfigurationen des Spitzen-Apex und die Auswirkung auf den Bildkontrast verglichen werden, wie z.B. Pt₄-Cluster, Pt₃O-Cluster bzw. CO adsorbiert auf einem Pt₄-Cluster [Boc99].

Wichtig ist, daß es für die ESQC keine Beschränkung für den Spitze-Probe-Abstand gibt. Somit sind im Gegensatz zu dem störungstheoretischen Modell von Tersoff und Hamann beliebig kleine Abstände möglich. Wiederum nicht enthalten sind Relaxationen der Spitze, wie sie sehr kleine Spitze-Probe-Abstände durch die starke Wechselwirkung mit sich bringen können. Aufgrund der geschilderten Vorteile findet ESQC vielfach in der Interpretation vor allem submolekular aufgelöster STM-Bilder Anwendung [Jun97, Mor01, Ros02].

Kapitel 2

Low Energy Electron Diffraction (LEED)

2.1 Prinzip und Möglichkeiten

LEED ist ein Beugungs-Experiment mit langsamen Elektronen in Reflexion, anhand dessen die Oberflächenstruktur kristalliner Festkörper bestimmt werden kann. Die Methode eignet sich sowohl zur Qualitätskontrolle präparierter Kristalle als auch zur Strukturaufklärung. Bereits 1924 wurde von Davisson und Kunsman der Grundstein für dieses mittlerweile verbreitete Verfahren der Oberflächenanalytik gelegt. An einem Nickel-Kristall wollten sie die Intensität der Sekundärelektronen in Abhängigkeit vom Winkel bei senkrechtem Einfall des Primärstrahls messen. Der auftretende scharfe Peak konnte mit dem Wellenphänomen der Beugung von Elektronen an Netzebenen des Kristalls erklärt werden. Hierfür erwies sich die von de Broglie postulierte Materiewellenlänge als der richtige Wert.

Generell können aus elastischer Streuung Informationen zur geometrischen Struktur der Probe gewonnen werden, wohingegen inelastische Streuung Aufschluß über elementare Anregungen gibt. Um ausreichend sensitiv für Oberflächen zu sein, ist eine starke Wechselwirkung mit den Projektilen erforderlich, wie es beispielsweise bei langsamen Elektronen, Atomen oder Molekülen der Fall ist. Alternativ wird bei RHEED die Oberflächensensitivität der hochenergetischen Elektronen durch streifenden Einfall erreicht.

In Abb. 2.1 ist eine typische Anordnung für ein gewöhnliches LEED-Experiment skizziert. Eine Elektronenkanone erzeugt einen kollimierten monochromatischen Elektronenstrahl mit einem Durchmesser von etwa 1 mm. Als räumlich auflösender Detektor dient die fluoreszierende Halbkugel in deren Zentrum sich die Probe befindet. Das LEED-Bild wird in diesem Fall von hinten beobachtet und mit einer empfindlichen CCD-Kamera aufgenommen. Die Elektronenoptik besteht aus drei oder vier konzentrischen elektrisch isolierten Draht-Gittern, die sich innen an die Halbkugel anschmiegen. Dabei liegen das erste und letzte Gitter auf Probenpotential, um eine feldfreie Ausbreitung der Elektronen von der Probe zu gewährleisten. Zur Filterung inelastisch gestreuter Elektronen, die zu einem diffusen Hintergrund führen, liegt eines der inneren Gitter auf positivem Potential. Um ausreichende Leuchtkraft auf dem LEED-Schirm zu erhalten, werden die Elektronen noch mit Spannungen von einigen kV nachbeschleunigt. Ein viertes Gitter gestattet den

Betrieb der LEED-Optik als Auger-Spektrometer. Hierfür wird bei konstanter Energie einfallender Elektronen eine Gegenspannung durchgeföhren und mit Hilfe einer Modulationstechnik die Energieverteilung der Elektronen gemessen. Besonders nützlich ist das für die Präparation reiner Substrate, weil Oberflächenkontaminationen in geringer Konzentration elementspezifisch nachgewiesen werden können.

Übliche Elektronen-Energien für LEED sind im Bereich von (5–500) eV und die damit verbundenen Wellenlängen sind in der Größenordnung der Gitterkonstanten. Da die Elektronen in diesem Energiebereich sehr geringe elastische freie Weglängen im Festkörper haben ist das Verfahren äußerst oberflächensensitiv und aus diesem Grund auf UHV-Bedingungen angewiesen.

LEED an organischen Adsorbaten

Insbesondere ist LEED auch zur Strukturaufklärung organischer Adsorbate geeignet [Buc77, Eng94, Sei01, Yim02]. Weil die Einheitszelle dieser Systeme normalerweise größer als die des Substrats ist, treten Adsorbat-Reflexe bei niedrigeren Primärenergien auf. Für die geometrische Simulation ist zu beachten, daß je nach Symmetrie und relativer Orientierung der Elementarzellen von Substrat und Adsorbat mehrere äquivalente Rotationsdomänen möglich sein können. Da im LEED Probenausschnitte von der Größenordnung mm^2 untersucht werden, kann das Beugungsbild aus der Superposition mehrerer verschieden orientierter Domänen bestehen.

Eine neu entwickelte Technik - das sogenannte MBE-LEED - ermöglicht die Beobachtung des Schichtwachstums in Echtzeit [Sei98]. Die Geometrie der Anordnung ist zur simultanen Bedampfung des Substrats und Aufzeichnung von Beugungsbildern ausgelegt. Das Licht und Magnetfeld der im LEED-Schirm untergebrachten Effusionszellen wird entsprechend abgeschirmt.

Weiterhin können als Detektor anstelle des Fluoreszenz-Schirms auch Channelplates* - ein einzelnes oder zwei hintereinander geschaltete - eingesetzt werden. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Channelplates kann der Primärstrom um mehr als drei Größenordnungen auf sub-nA reduziert werden, um auch Isolator-Oberflächen oder empfindliche Adsorbate ohne Aufladungen bzw. Strahlenschäden untersuchen zu können. Eine weitere Variante stellt das SPA-LEED dar. Hierbei wird die Intensitätsverteilung einzelner LEED-Reflexe orts aufgelöst gemessen. Ein hoher dynamischer Meßbereich wird erreicht, indem der LEED-Reflex mittels Elektronen-Linsen, beispielsweise Oktopole, umgelenkt und über einen empfindlichen Detektor gerastert wird. Weil das Maximum des LEED-Reflexes sehr genau lokalisiert werden kann, können Gitterkonstanten besonders präzise vermessen werden. Außerdem können aus der Größe, bzw. Form des LEED-Reflexes zusätzliche Informationen beispielsweise über Domänengrößen oder Defektstrukturen gewonnen werden.

2.2 Simulation von LEED-Daten

Am einfachsten können LEED-Bilder durch die kinematische Näherung, d.h. ausschließliche Betrachtung von elastischer Einfachstreuung, simuliert werden. Für ideale zweidimensionale Gitter treten nur Bragg-Reflexe auf, wenn die Komponente des Streuvektors

*zweidimensionales Array von Sekundärelektronen-Vervielfachern

parallel zur Oberfläche ein Gittervektor des reziproken Oberflächengitters ist. Im Gegensatz zur Röntgendiffraktometrie von Volumenkristallen fällt die dritte Laue-Bedingung weg, da wegen der geringen Eindringtiefe langsamer Elektronen die Translationssymmetrie senkrecht zur Oberfläche weitgehend aufgehoben wird. Analog können die Reflexe im LEED über eine Ewald-Kugel konstruiert werden. Allerdings ist das reziproke Gitter der Oberfläche ein Stangengitter, dessen Stangen senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet sind, vgl. z.B. [Hen94, Lüt95]. Deshalb kann bei ausreichend hoher Energie, bzw. kleiner Wellenlänge der Elektronen auf jeden Fall ein Beugungsbild beobachtet werden, und ist nicht wie bei der Beugung an Volumenkristallen ein singuläres Ereignis.

Bei normalem Einfall des Primärstrahls heben sich die Krümmungen der Ewald-Kugel und des LEED-Schirms gerade auf und es kommt zur maßstäblichen Projektion des reziproken Gitters auf den Schirm. Für diesen experimentell häufig realisierten Fall kann das LEED-Bild geometrisch einfach durch Auftragung des reziproken Gitters simuliert werden. Daraus kann dann auf die Größe und Symmetrie der Elementarzelle geschlossen werden, jedoch ist die Position der Atome bzw. Moleküle hieraus nicht eindeutig zu bestimmen.

Außerdem hängt die Intensität der Reflexe von der Primärenergie ab. Sie kann abhängig von der Beschleunigungsspannung V in sogenannten I-V Kurven gemessen werden. Da der elastische Streuquerschnitt für langsame Elektronen besonders groß ist, spielen auch Mehrfachstreuungen eine Rolle. Zur Berechnung von I-V Kurven ist eine dynamische Simulation notwendig. Eine Möglichkeit besteht darin, die Wellenfunktionen innerhalb und außerhalb des Kristalls einander anzupassen, folglich ist auch die elektronische Struktur der Probe wichtig. Üblicherweise wird bei der Simulation von I-V Kurven eine Realraum-Struktur vorgegeben und solange modifiziert, bis der „Best-Fit“ an die experimentellen I-V Kurven erreicht ist.

2.3 Kalibrierung des Adsorbats am Substrat

Nachfolgend soll gezeigt werden, wie die Reflexe des Adsorbat-Gitters am Substrat-Gitter kalibriert werden können, um auch Absolutwerte für die Gitterkonstanten der Überstruktur zu erhalten. Da die untersuchten Adsorbatschichten im Monolagen-Bereich liegen, können je nach Beschleunigungsspannung entweder Beugungsbilder des Substrats oder des Adsorbats gemessen werden. Bei hinreichend kleinen Emissionsströmen wird die Adsorbat-Schicht nicht beschädigt und es kann reversibel zwischen Substrat und Adsorbat umgeschaltet werden. Organische Moleküle mit konjugiertem π -Elektronensystem können die eingetragene Ladung besonders gut ableiten und erweisen sich als beständig bezüglich des Elektronenbombardements.

Anhand der Skizze in Abb. 2.1 soll die Methode zur Kalibrierung erörtert werden. Die Zeichnung zeigt einen Schnitt durch die Achse der LEED-Anordnung, in der Zeichenebene liegt eine Periodizität der Probe vor, wie im rechten Teilbild illustriert. Wie auch bei den Messungen soll der Elektronenstrahl parallel zur Achse normal auf die Probe einfallen. Ein Reflex, bzw. Intensitätsmaximum für den Ausfallwinkel φ entsteht, wenn gebeugte Elektronenwellen benachbarter Streuzentren konstruktiv interferieren. Die Bedingung dafür lautet:

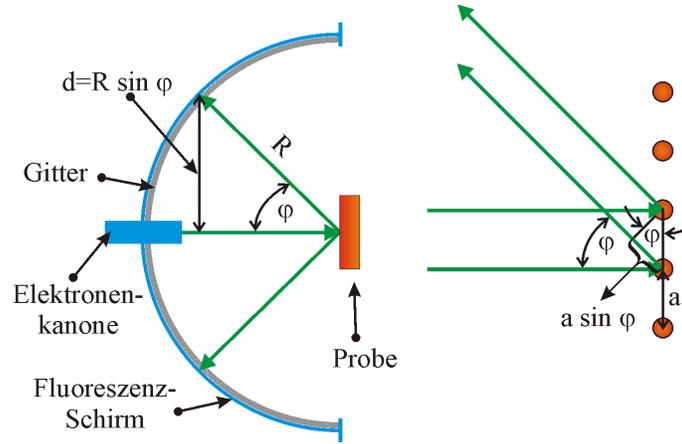


Abbildung 2.1: Prinzipskizze einer LEED-Apparatur; Zusätzlich sind die geometrischen Beziehungen für die beschriebene Kalibrierung eingezeichnet.

$$a \cdot \sin(\varphi) = n \cdot \lambda \quad (2.1)$$

Wobei n ganzzahlig und λ durch die de Broglie Wellenlänge der Elektronen gegeben ist. Für nichtrelativistische Materiewellen ergibt sich die Wellenlänge aus:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad (2.2)$$

es bedeuten: m Ruhemasse, p Impuls und E kinetische Energie des Elektrons, h ist das Planck'sche Wirkungsquantum. Insbesondere gilt dann für Reflexe erster Ordnung ($n = 1$):

$$a \cdot \sin(\varphi) = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad (2.3)$$

Weil die Ebene senkrecht zur Achse aufgezeichnet wird, ist im LEED-Bild die Projektion $d = R \cdot \sin(\varphi)$ meßbar. Kombination von (2.1), (2.2) und (2.3) ergibt:

$$d = \frac{R}{a} \cdot \lambda = \frac{\overbrace{R \cdot h}^g}{a \cdot \sqrt{2m}} \cdot \frac{1}{\sqrt{E}} = g \cdot \frac{1}{\sqrt{E}} \quad (2.4)$$

Entsprechend ergibt die Auftragung des aus mehreren LEED-Bildern für variable Energie E bestimmten Abstands d über $1/\sqrt{E}$ eine Ursprungsgerade, deren Steigung g indirekt proportional zur Gitterkonstante a ist. Diese Auftragung kann auch für unterschiedliche Gitterkonstanten in verschiedenen Richtungen erfolgen. Ermittelt man solche Kurven speziell für das Substrat, dessen Gitterkonstanten bekannt sind, und für das Adsorbat, so kann man aus dem Verhältnis der Steigungen der beiden Ursprungsgeraden auf die Gitterkonstante der Überstruktur schließen:

$$\frac{a_{\text{Adsorbat}}}{a_{\text{Substrat}}} = \frac{g_{\text{Substrat}}}{g_{\text{Adsorbat}}} \quad (2.5)$$

Bei den hier untersuchten Systemen sind die Gitterkonstanten sehr unterschiedlich, demzufolge die vom Substrat respektive Adsorbat herrührenden Reflexe nicht simultan zu beobachten. Aus diesem Grund erfolgt die Kalibrierung anhand zweier Serien von LEED-Bildern, für das Adsorbat und Substrat. Praktisch ist der Energiebereich über den ein bestimmter Reflex zu beobachten ist limitiert. Zum einen hängt seine Intensität von der Energie ab. Dadurch kann es zur Auslöschung kommen und deswegen der Reflex nicht mehr beobachtet werden. Außerdem wird bei höherer Energie ein größerer Ausschnitt des reziproken Gitters abgebildet und die Reflexe rücken dichter zusammen. Schließlich kommt es zur Überlagerung benachbarter Reflexe und eine Unterscheidung ist nicht mehr möglich.

Kapitel 3

Beschreibung der Experimente

3.1 UHV-System

Das Gros der UHV-Experimente ist mit einer Anlage der Firma Omicron Vakuumphysik GmbH an der TU Chemnitz durchgeführt worden. Lediglich die Ergebnisse mit Naphthalocyanin (vgl. Kapitel 6) sind im Rahmen eines DAAD Forschungsaufenthalts an der Columbia University in New York erzielt worden. Bei allen UHV-Experimenten liegt der Restgasdruck im unteren 10^{-10} mbar Bereich. Nachfolgend soll das Chemnitzer UHV-System detailliert beschrieben werden. Die Anlage in New York ist vergleichbar und mit einem thermischen Verdampfer, wie unter 3.4.2 beschrieben, ausgerüstet worden.

Das kommerziell erhältliche UHV-System besteht aus zwei Hauptkammern. In einer Kammer befindet sich die Analytik, d.h. LEED und STM, die andere dient der Proben-Präparation. Desweiteren verfügt das UHV-System über eine Schleuse, die an die Präparationskammer angeflanscht ist. Sie hat eine Kapazität von bis zu drei Proben pro Pumpzyklus. Zur Vorreinigung können neue Proben bereits in der Schleuse mit einer 50 W Halogenlampe während des Evakuierens ausgegast werden. Dadurch wird die bei weiteren Heizvorgängen im UHV freigesetzte Gasmenge reduziert. Gepumpt wird die Schleuse von einer Turbomolekularpumpe mit einem Saugvermögen von 56 l/s . Ein magnetischer Linearmanipulator realisiert den Probentransfer zwischen Schleuse und Präparationskammer.

In beiden Hauptkammern wird das UHV unabhängig jeweils von einer Kombination aus Ionenzerstäuber- und Titansublimationspumpe aufrechterhalten. In jeder Kammer mißt ein Ionisationsvakuummeter den Totaldruck. Analysen- bzw. Präparationskammer werden von einer zweiten, größeren Turbomolekularpumpe mit 230 l/s Saugvermögen vor-evakuiert. Abb. 3.1 zeigt den vollständigen Vakuum-Schaltplan der Anlage. Ausgeheizt wird mit Hilfe eines Ausheizzelts bei 165°C für etwa 24 h.

Spitzen bzw. Proben können in der Präparationskammer gesputtert werden. Als Sputtergas wird Argon bei konstantem Durchfluß und einem Partialdruck zwischen 10^{-6} und 10^{-5} mbar verwendet. Gepumpt wird das Ar von der großen Turbomolekularpumpe, wobei der Durchfluß mit einem Nadelventil eingestellt wird. Die maximal mögliche Energie der Ar^+ -Ionen beträgt 5 keV.

Zur Deposition der organischen Moleküle befinden sich in der Präparationskammer thermische Verdampfer, eine detaillierte Beschreibung enthält 3.4.2. Jeweils gegenüber sind zur Kontrolle der Aufdampftrate Quarz-Waagen installiert. Die Analysenkammer ist

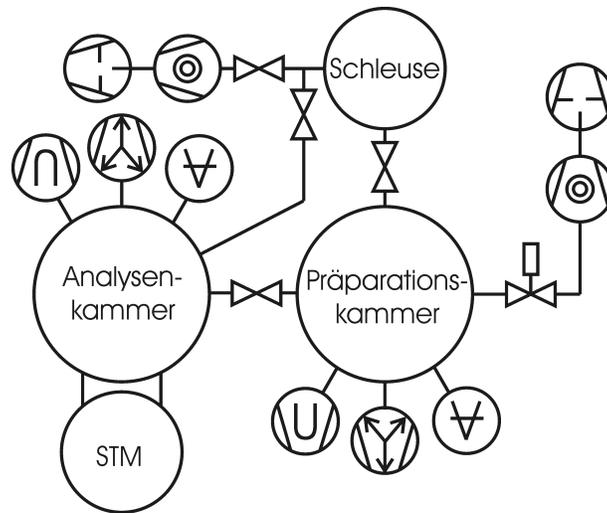


Abbildung 3.1: Vakuum-Schaltplan der UHV-Anlage.

mit einem drehbaren xyz-Manipulator mit darauf montiertem Probenheizer ausgestattet. Er dient dem Probentransfer zum STM, sowie der exakten Positionierung der Proben für LEED-Experimente. Der Heizer arbeitet resistiv mit einem Wolfram-Filament, dabei sind Heizleistungen bis 60 W möglich. Je nach Probenhalter werden damit Temperaturen bis zu 900 °C erreicht. Zur Temperaturmessung ist ein Typ K* Thermoelement in der Nähe der Probenaufnahme angebracht. Der Probenheizer wird durch einen PID-Temperaturregler von Eurotherm angesteuert, die Konzeption des Regelkreises ist in [Sch02] ausführlich beschrieben. Diese Automatisierung gestattet es, auch in Abwesenheit, beliebige Temperatur-Programme ablaufen zu lassen. Zur Aufbewahrung mehrerer Proben unter UHV-Bedingungen befindet sich in der Analysenkammer ein Probenkarusell mit 6 Plätzen.

3.2 Scanning Tunneling Microscope (STM)

Die UHV-Anlage ist mit einem VT-STM der Firma Omicron ausgestattet. Das Mikroskop ist an vier Federn aufgehängt und befindet sich vollständig im UHV. Eine externe Schwingungsdämpfung des Mikroskops wird durch Wirbelströme realisiert. Seine Eigenfrequenz für Vertikalschwingungen liegt bei etwa 2 Hz. Der Scanner ist ein einfacher Röhren-Piezo und ist auf einer, nach dem Slip-Stick-Prinzip arbeitenden xyz Grobpositionier-Einheit montiert. Dadurch ist eine makroskopische Positionierung der Spitze an eine geeignete Probenstelle, sowie die Grobannäherung in z-Richtung realisiert. Gescannt wird die Spitze bei feststehender Probe. Der Piezo erlaubt Scan-Weiten bis zu 15 μm und hat einen Hub in z-Richtung von etwa 1 μm . Die Spitzen können ausgewechselt werden, ohne dabei das System belüften zu müssen. Für ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis befindet sich die erste Stufe des Vorverstärkers im UHV. Der Vorverstärker hat einen Rückkopplungswiderstand von $10^8 \Omega$ mit einer zuschaltbaren 10 fachen Nachverstärkung. Es kann noch mit Tunnelströmen im Bereich von 30 pA gearbeitet werden. Mittels ei-

*Chromel-Alumel

nes flüssig Helium-Durchflußkryostaten kann die Probe auf Oberflächentemperaturen bis etwa 25 K gekühlt werden, allerdings sind für wirtschaftlichen Heliumverbrauch 50 K sinnvoll. Der Wärmetransport von der Probe zum Kryostaten erfolgt über gebündelte Kupferdrähte. Um die Einkopplung von Schwingungen zu minimieren ist dieses Bündel auf der Grundplatte des STM zugentlastet. Mit Si-Dioden wird die Temperatur direkt am Kryostaten und in der Nähe der Probenaufnahme gemessen. Zur Stabilisierung der Probe gegenüber thermischer Drift ist nach dem Einkühlen von Raumtemperatur bis 50 K ca. 1 h nötig. Wobei die Stabilität des STMs weiterhin zunimmt und hohe Auflösung meist erst nach einigen Stunden erzielt werden kann. Zur Stabilisierung der Temperatur gegenüber Schwankungen der Heliumversorgung kann die Probe im STM über einen PID-Regler gegengeheizt werden. Die Tunnelspitze selbst wird in diesem STM nicht gekühlt und bleibt daher annähernd auf Raumtemperatur. Der Probentransfer in das STM erfolgt entweder vom Probenkarusell oder direkt vom Probenmanipulator durch einen Wobblestick. Alle STM-Experimente in dieser Arbeit sind, falls nicht anders vermerkt, bei gekühlter Probe mit einer Oberflächentemperatur von etwa 50 K durchgeführt worden.

3.3 Präparation der Spitzen

Zentrale Bedeutung für den Erfolg und die Qualität von STM-Experimenten hat die Sonde des STM. Der Bildkontrast im STM hängt von der lokalen elektronischen Zustandsdichte (LDOS) sowohl der Probe als auch der Spitze ab. Dabei können aufgrund der Geometrie der Spitze Size-Effekte auftreten und zu deutlichen Abweichungen ihrer LDOS von der elektronischen Struktur des Bulk-Materials führen [Tap98]. Auch können Spitzen funktionalisiert werden und z.B. durch Aufbringen eines SAMs gezielt in ihren Abbildungs-Eigenschaften verändert werden [Osh01].

Für die Herstellung von STM-Spitzen gibt es in der Literatur zahlreiche Rezepte. Am gebräuchlichsten ist elektrochemisches Ätzen, wobei abhängig vom Ausgangsmaterial verschiedene Elektrolyten eingesetzt werden müssen. Es kann sowohl mit Wechsel- als auch mit Gleichspannung geätzt werden und die beschriebenen Anordnungen variieren erheblich. Beispielsweise ergibt das „Lamella-Drop-off“-Verfahren Spitzen mit besonders kleinem Apexradius [Mül99]. In TEM-Untersuchungen so hergestellter Spitzen können sogar die Netzebenen des Wolframs aufgelöst werden. Ausgezeichnete chemische Beständigkeit weisen Platin-Spitzen auf, die Steifigkeit kann durch Legierung mit z.B. Iridium erhöht werden. Allerdings ist das elektrochemische Ätzen von Platin-Legierungen mit deutlich höherem Aufwand verbunden [Lib95, Sør99].

Zusätzlich gibt es zahlreiche Studien, die für den Einsatz der Spitzen im Vakuum verschiedene in-situ Nachbehandlungen vorschlagen [Bie87, Ekv99]. Die Nachpräparation soll die Stabilität der Spitzen erhöhen und wird erforderlich, weil Wolfram-Spitzen zur Oxidation tendieren und sich dann weniger gut eignen. Zur Entfernung des Oxidmantels werden entweder Ionenbombardement, chemische Nachbehandlung z.B. mit Flußsäure, Heizen oder Feldemission vorgeschlagen. Für die STM-Experimente an der flüssig-fest Grenzfläche, bei denen sich die Spitze in Lösung befindet, haben sich mechanisch hergestellte PtIr- bzw. PtRh-Spitzen hervorragend bewährt. Sie werden mit äußerst geringem Aufwand einfach durch mechanisches Abschneiden des Drahtes unter flachem Winkel hergestellt.

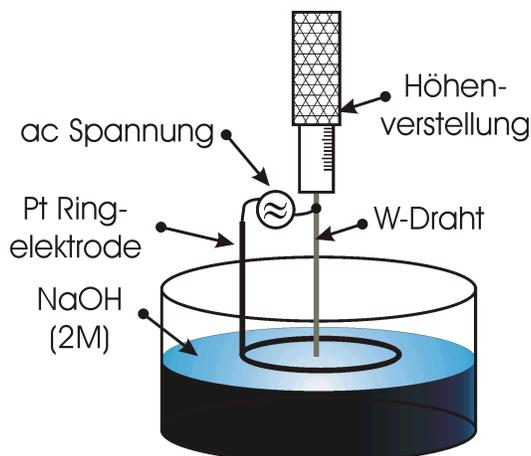


Abbildung 3.2: Anordnung zum elektrochemischen Ätzen der Spitzen.

Für die Experimente an ultradünnen organischen Schichten stellen sich mit Wechselspannung geätzte, makroskopisch relativ stumpfe Wolfram-Spitzen als besonders zuverlässig heraus. Ihr Krümmungsradius wird im TEM auf einige 10 nm bis 100 nm bestimmt. Mikroskopisch bestehen diese Spitzen aus vielen kleinen Spitzen, wobei die vorderste Mini-Spitze den Tunnelstrom trägt. Für ebene Proben hat dann der Rest der Spitze meist keinen Einfluß mehr, dennoch können gelegentlich z.B. Doppelspitzen zu Artefakten führen. Ausgangsmaterial für die Spitzen ist polykristalliner Wolframdraht mit einem Durchmesser von 0.25 mm und einer Reinheit von 99.9999 %. Zum Einsatz kommt ein konzeptionell einfaches Wechselstrom-Ätzverfahren, Abb. 3.2 zeigt eine Skizze der verwendeten Anordnung. Als Ring-Elektrode wird Pt-Draht verwendet, der vorher durch kurzes Eintauchen in HCl gereinigt wird. Die ursprünglich verwendete Ringelektrode aus Cu ist durch das edlere Pt ersetzt worden, da es elektrochemisch beständiger ist. Es wird Wechselspannung zwischen 2 V und 5 V angelegt und der W-Draht mit einer Mikrometerschraube im Zentrum der Ringelektrode so weit in die Lauge eingetaucht, bis ein Anfangsstrom von ca. 100 mA fließt. Ist dann der Strom auf etwa 15 mA abgefallen wird die Spannung abgedreht und die oberhalb der Flüssigkeit entstandene Spitze sofort mit bidestilliertem Wasser gespült. Zusätzlich werden die Spitzen noch mit Ethanol gespült um weitere Oxidation bis zum Einschleusen ins UHV zu verhindern. Die fertigen Spitzen werden dann in einen kleinen Halter geklemmt. Dieser wird von einem Spitzenträger aufgenommen, der mit den Transfermechanismen der UHV-Anlage kompatibel ist. Eine Skizze von Halter und Spitzenträger zeigt Abb. 3.3. Befindet sich dieser Spitzenträger im STM kann der kleine Halter, der die eigentliche Spitze trägt, zum bzw. vom Scanner übergeben werden.

In-situ werden die Spitzen durch Ar^+ -Ionen mit Energien von 0.5 keV bis 2 keV gesputtert und anschließend bis 700 °C geheizt. Zur Bewerkstelligung ist eine Modifizierung des Spitzenträgers erforderlich. Die Fixierung des Spitzenhalters für den Transport innerhalb der Anlage war durch einen in den Spitzenträger geklebten Magneten realisiert. Dabei ist die Klebung nur bis etwa 150 °C temperaturbeständig und selbst für Hochtemperatur-Magnete liegt dann die Obergrenze bei 500 °C. Deswegen ist der Magnet entfernt worden und alternativ wird, wie in Abb. 3.3 skizziert, der Spitzenhalter innerhalb des Trägers durch dünne Drähte für den Transport fixiert. Diese Maßnahme gestattet weit höhere

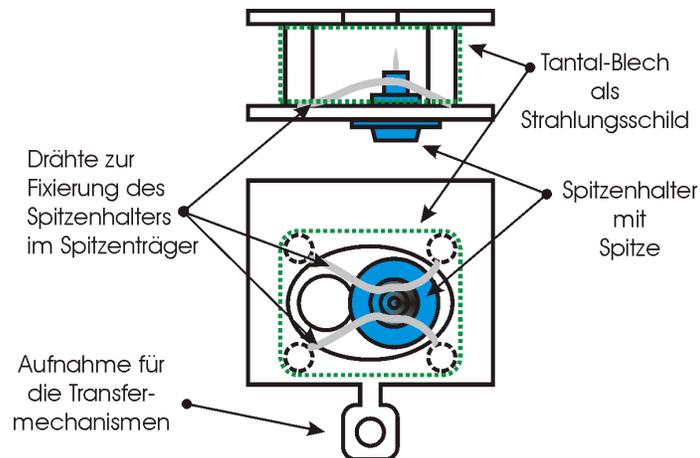


Abbildung 3.3: Skizze des modifizierten Spitzenträger mit eingesetztem Spitzenhalter (oben: Vorderansicht, unten: Draufsicht).

Temperaturen, wodurch deutlich stabilere Spitzen präpariert werden können. Zusätzliche Verkleidung des ansonsten offenen Spitzenträger mit Tantalblech, angedeutet durch die gestrichelte Linie in Abb. 3.3, reduziert Verluste durch Wärmestrahlung und erhöht die Temperatur. Alle Spitzen werden unmittelbar vor jedem neuen Experiment noch einmal geheizt. Gegebenenfalls können instabil gewordene Spitzen durch erneutes Sputtern und Heizen wieder rekonditioniert werden.

3.4 Präparation der Proben

Alle im UHV untersuchten Schichten werden in-situ durch Vakuum-Sublimation der organischen Moleküle präpariert. Die untersuchten Moleküle sind für das Verdampfen ausreichend thermisch beständig.

3.4.1 Vorbehandlung der Substrate

Für eine möglichst gut definierte Ausgangssituation werden alle Substrate unmittelbar vor der Deposition der Moleküle gereinigt. Zur Befestigung werden die Substrate auf den Probenhaltern ausschließlich geklemmt, um Verunreinigungen durch ausgasende Klebstoffe zu vermeiden.

Graphit(0001)

Bei den Graphit-Substraten wird entweder synthetisch hergestellter Hoch Orientierter Pyrolytischer Graphit (HOPG) oder natürlicher Graphit verwendet. Beim HOPG sind die Kristallite deutlich kleiner als der Durchmesser des Primärstrahls im LEED, deswegen können nur überlagerte Beugungsbilder vieler Kristallite gemessen werden. Dabei ist die azimutale Orientierung der Kristallite willkürlich, so daß sich die einzelnen Reflexe zu Beugungsringen überlagern. Für die LEED-Experimente mit Coronen ist natürlicher

Graphit* verwendet worden.

Die Präparation des Graphits beginnt mit dem üblichen ex-situ Spalten des Kristalls entlang einer (0001)-Ebene mit Hilfe eines Klebebands. Danach wird das Graphit möglichst schnell auf einen Probenhalter montiert und in das UHV-System eingeschleust. Im UHV werden dann die unmittelbar nach dem Spalten wieder adsorbierten Kontaminationen durch Heizen bis 550 °C für mehrere Stunden wieder desorbiert. Viele der untersuchten Moleküle konnten thermisch wieder desorbiert werden und damit ein bereits beschichtetes Graphit-Substrat ohne erneutes Abziehen wieder verwendet werden. Allerdings reichen z.B. bei PdPc Temperaturen von 550 °C zur vollständigen Reinigung nicht mehr aus.

Ag(111)

Der Ag-Einkristall wird entsprechend der üblichen Methode durch mehrere Sputter-Heiz-Zyklen präpariert. Im STM konnten atomar flache Terrassen mit bis zu 100 nm Ausdehnung festgestellt werden. Das LEED-Bild zeigt in zweiter und dritter Ordnung noch scharfe Reflexe und bestätigt eine gute Präparation des Kristalls mit großen Terrassen.

Gesputtert wird mit 500 eV Ar⁺-Ionen für jeweils 30–45 min. Leider kann der Kristall während des Sputterns in der Präparationskammer nicht geheizt werden, wodurch eine Verbesserung der Sputterbedingungen erzielt werden könnte. Nach jedem mal Sputtern wird der Kristall auf 550 °C geheizt und innerhalb von 30 min wieder abgekühlt. Lediglich bei der letzten Temper-Behandlung wird im Temperaturbereich zwischen 550 °C und 450 °C innerhalb mehrerer Stunden sehr langsam abgekühlt. Dadurch bleibt der Kristall während der Abkühlung nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht und Defekte können wirksam ausheilen.

3.4.2 Deposition der Schichten

Als Adsorbate werden UHV-kompatible organische Moleküle mit hinreichend niedrigem Dampfdruck bei Raumtemperatur verwendet. Dadurch ist eine Präparation der Moleküllagen durch Vakuum-Sublimation in der Präparationskammer des UHV-Systems möglich. Zur Kontrolle der Aufdampftrate wird eine Quarz-Waage verwendet. Der Schwingquarz ist auf der Achse Verdampfer-Probe angebracht, hat allerdings etwas größeren Abstand zum Verdampfer als die Probe. Abgeschieden wird immer mit sehr kleinen Aufdampfraten, die nominell etwa einer Moleküllage in 5 min entsprechen. Zur Umrechnung der Massenbelegung des Schwingquarzes in eine Schichtdicke muß die Massendichte der Schicht bekannt sein. Da für Monolagen keine sinnvolle Angabe möglich ist, wird die Quarz-Waage durch LEED- und STM-Messungen kalibriert. Außerdem befindet sich der Schwingquarz nicht genau am Ort der Probe, so daß auch zur Berücksichtigung dieses geometrischen Effekts eine Kalibrierung erforderlich wird. Sehr vorteilhaft dafür ist LEED, als ein über größere Probenbereiche mittelndes Verfahren. Langreichweitig geordnete Adsorbatschichten führen zu Reflexen, die aufgrund der Größe der verwendeten Moleküle bei Energien des Primärstrahls von (10–25) eV sichtbar werden. Sind im Beugungsbild der bedampften Probe bereits von der Adsorbatschicht rührende Reflexe sichtbar und sind die zum Substrat gehörenden Reflexe bei höheren Elektronen-Energien noch sichtbar, liegt die

*zur Verfügung gestellt von der AG Prof. Heckl, LMU München

Schichtdicke im Bereich ein bis einige Moleküllagen. Eine Feinkalibrierung kann dann anhand von STM-Bildern erfolgen. Hier kann zwischen Submonolagen und höheren Bedeckungen häufig anhand auftretender Stufen, entweder zwischen Adsorbat und Substrat oder erster und zweiter Adsorbatlage, unterschieden werden. Die beschriebene Methode gestattet wegen des geringen Aufwands von LEED-Messungen eine zügige Bestimmung der Präparationsparameter.

In vielen Fällen hat das unbedeckte Substrat einen deutlich höheren Haftkoeffizienten für die Moleküle als bereits abgeschiedene Moleküllagen. Das hängt qualitativ mit den unterschiedlichen Bindungsenergien zwischen Monolage und Substrat, bzw. zwischen den molekularen Lagen zusammen. Deswegen wächst im Anfangsstadium selbst bei konstanter Aufdampfrate die Schichtdicke nicht linear mit der Zeit. Die Depositionszeit der Monolage ist meist geringer als für Multilagen. Für stark wechselwirkende Substrate kann es durch Abscheidung der Monolage zu einer Passivierung der Oberfläche kommen. Besonders deutlich wird das bei Halbleiteroberflächen, bei denen durch die Monolage Dangling-Bonds abgesättigt werden.

Thermischer Verdampfer

Als thermischer Verdampfer ist für die ersten Experimente ein konstruktiv sehr einfacher Verdampfer mit Quarzglas-Tiegel verwendet worden. Die Tiegel haben eine trichterförmige Öffnung und zur Temperaturmessung wird ein Typ K Thermoelement eingesetzt. Die Heizwendel ist direkt um den Tiegel gewickelt. Tiegel und Heizwendel befinden sich in einer Bohrung in einem Keramikblock. Auch das Thermoelement befindet sich mit in dieser Bohrung, allerdings ist seine Position nicht klar definiert. Es mißt dabei nicht notwendigerweise die Temperatur des Tiegels. Ein weiterer Nachteil dieses konzeptionell sehr einfachen Verdampfers ist, daß der Arbeitspunkt - also die Heizleistung, mit der eine bestimmte Temperatur und eine bestimmte Aufdampfrate erreicht wird - immer nachkorrigiert werden muß. So sind, abhängig vom Füllstand des Tiegels, unterschiedliche Temperaturen bzw. Heizleistungen für konstante Aufdampfrate erforderlich.

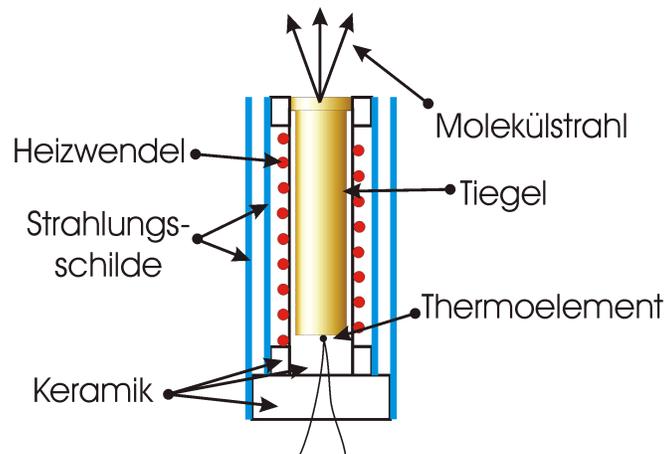


Abbildung 3.4: Schematischer Querschnitt der Knudsen-Zelle.

Wegen der aufgeführten Nachteile ist ein neuer, nach dem Prinzip der Knudsen-Zelle arbeitender Verdampfer konzipiert worden. D.h. die Apertur des Tiegels wird mit einer

Blende verringert. Idealerweise besteht im Tiegel thermisches Gleichgewicht zwischen der zu verdampfenden Substanz und der Gasphase. Da der Blendendurchmesser klein ist, wird dieses Gleichgewicht durch den sich ausbildenden Molekülstrahl kaum gestört. Ein Querschnitt durch die rotationssymmetrische Zelle ist in Abb. 3.4 dargestellt.

Die Vorteile dieses Konzepts sind:

- Eine homogenere Erwärmung des Tiegels, weil er indirekt über eine Keramikhülse geheizt wird. Zusätzlich trägt die gute Wärmeleitfähigkeit des Molybdän-Tiegels zu einer gleichmäßigen Temperaturverteilung bei.
- Die Temperaturmessung ist verlässlich und reproduzierbar, weil der Tiegel direkt auf dem Thermoelement sitzt und guten thermischen Kontakt hat.
- Ein stabiler Arbeitspunkt durch das Prinzip der Knudsen-Zelle. Die Aufdampftrate hängt idealerweise nur noch von der Temperatur ab.
- Eine bessere thermische Abschirmung des Verdampfers durch doppelte Strahlungsschilde. Dadurch verringert sich die benötigte elektrische Heizleistung. Unnötiges Aufheizen der Umgebung und der damit verbundene Anstieg des Totaldrucks werden vermieden.

Für die Heizwendel wird Tantal ausgewählt, weil es bei den benötigten Temperaturen noch über ausreichende mechanische Festigkeit verfügt und deutlich leichter zu verarbeiten ist als Wolfram. Als Thermoelement-Legierung wird Typ K eingesetzt, um zu den Eurotherm-Temperaturreglern kompatibel zu sein. Außerdem decken Typ K Thermoelemente einen großen Temperaturbereich ab. Der thermische Verdampfer ist für Temperaturen bis 700 °C ausgelegt. Höhere Temperaturen sind wegen der verwendeten spanbaren Keramik (Macor) nicht möglich, aber auch für die verwendeten Substanzen nicht erforderlich.

Auf einen CF35-Flansch können bis zu drei dieser Knudsen-Zellen untergebracht werden. Angesteuert werden sie durch einen Eurotherm PID-Temperaturregler. Dies erlaubt eine zügige automatische Aufheizung des Tiegels bis zum Arbeitspunkt. Generell wird die Tiegeltemperatur etwa (50–100) °C unter der Sublimationstemperatur gehalten. Dies erlaubt zum einen für nachfolgende Experimente den Arbeitspunkt schnell anzufahren - zu hohe Heizraten können die Moleküle beschädigen - zum anderen hält die erhöhte Temperatur das Verdampfgut sauber. Außerdem ist das dadurch bedingte permanente Ausgasen eine effektive Methode zur in-situ Nachreinigung der organischen Substanzen [For97]. Verunreinigungen mit niedrigerer Sublimationstemperatur verdampfen kontinuierlich, Verunreinigungen mit höherer Sublimationstemperatur gehen am Arbeitspunkt nicht in die Gasphase über.

Nach einer neuen Befüllung der Tiegel wird die Substanz zu Beginn gründlich ausgegast, indem bis zum Erreichen des Arbeitspunkts die Temperatur sukzessive erhöht wird. Dabei wird nach jeder Temperaturerhöhung gewartet, bis der Totaldruck wieder den 10^{-9} mbar Bereich erreicht hat. Gegebenenfalls wird vor der Deposition durch Temperaturen leicht oberhalb der Sublimationstemperatur das Verdampfgut nochmals gereinigt.

Kapitel 4

Coronen

Coronen ist ein planarer Kohlenwasserstoff mit sechszähliger Rotationssymmetrie, seine Strukturformel ist in Abb. 4.1 dargestellt. Es besteht aus einem zentralen aromatischen Kohlenstoff Sechser-Ring, um den weitere sechs Ringe gruppiert sind. Im Inneren kommt seine Struktur Graphit gleich, nach außen hin sind die Bindungen mit Wasserstoff abgesättigt. Alle C-Atome sind sp^2 hybridisiert, daher verfügt das Molekül über ein ausgedehntes konjugiertes π -Elektronensystem.

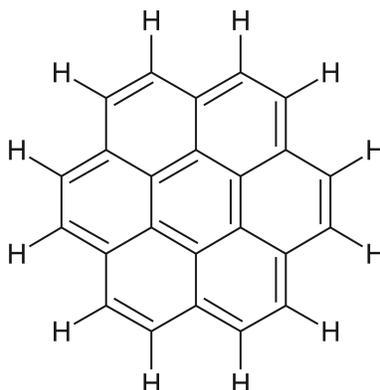


Abbildung 4.1: Strukturformel von Coronen ($C_{24}H_{12}$).

Aufgrund seiner hohen Symmetrie (D_{6h}) ist Coronen besonders geeignet für theoretische Betrachtungen, wie z.B. eine DFT-Tight-Binding Studie der Molekülorbitale [Wal98]. Interessant sind auch von einer Simulation prognostizierte Effekte, die für die Substitution der Wasserstoffe durch Halogene zu erwarten sind [Erk01]. Die Halogenierung verändert die Molekülorbitale. Zusätzlich werden für eine Brom- oder Iod-Terminierung nicht planare Moleküle vorhergesagt. Darüberhinaus ist Coronen eines der komplexesten Moleküle im interstellaren Raum und spielt möglicherweise eine entscheidende Rolle bei der Extinktion [Dul99].

In einer frühen LEED-Studie werden bereits die hexagonalen Adsorbat-Gitter von Coronen auf Graphit und MoS_2 bestimmt [Zim92] und später durch STM-Messungen bestätigt [Wal98, Lac02c]. Auch für das etwas größere Hexa-Peri-Benzocoronen konnten mittels LEED und STM auf Graphit(0001) und Au(111) hexagonale Monolagen gefunden werden [Sch00, Sel01]. Molekulare Auflösung konnte mit dem STM an ca. 100 nm dicken

Coronen-Filmen auf polykristallinen Ag(111) Oberflächen erzielt werden [Kin95]. Anhand von RHEED wird das Wachstum von Coronen auf verschiedenen inerten Substraten bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht [Cho98]. Umfassende LEED-Untersuchungen bestimmen die Strukturen von Coronen und Perylen auf Ag(110), Au(110) und Au(111) in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad [Sei01]. Die bei Au(111) gefundene 4×4 Überstruktur von Coronen konnte mittels EC-STM bestätigt werden [Yos02]. Zudem zeigt der intramolekulare Kontrast von Coronen, ebenfalls auf Au(111), im Zentrum der Moleküle entweder eine scheinbare Erhebung oder Vertiefung [Uem02].

Coronen wird hier sowohl auf Ag(111) als auch auf Graphit(0001) durch LEED und STM charakterisiert. Im Monolagen-Regime ordnen sich in beiden Fällen Coronen-Moleküle jeweils in einer hexagonal dichten Packung an. Auf Graphit existieren zwei äquivalente Domänen, die $\pm 10.9^\circ$ gegen das Substrat verdreht sind, wohingegen auf Ag(111) die Orientierung des Adsorbat- mit der des Substrat-Gitters zusammenfällt.

4.1 Coronen auf Ag(111)

4.1.1 LEED

Für die LEED-Untersuchungen ist die hohe Resistenz der Coronen-Monolagen gegenüber dem Elektronenstrahl von Vorteil. Die elektrische Leitfähigkeit durch das, gut an das Substrat gekoppelte π -Elektronensystem der Coronen-Moleküle, verhindert eine Ladungsakkumulation in der organischen Schicht. Auch nach längeren LEED-Messungen treten an der Probe keine Strahlenschäden auf.

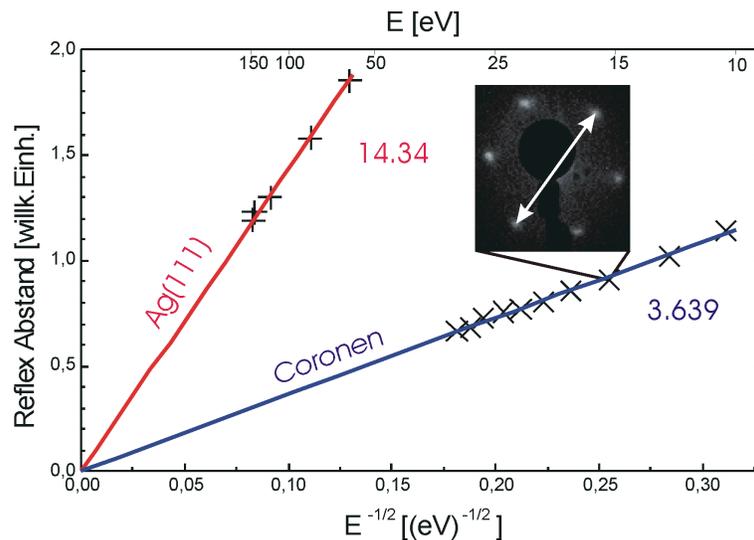


Abbildung 4.2: LEED von Coronen-Monolagen auf Ag(111); Die Regressionsgeraden dienen der Kalibrierung des Adsorbat-Gitters am Substrat. Das eingeschobene LEED-Bild zeigt die Adsorbatschicht bei 15.4 eV, der für die Auswertung verwendete diametrale Reflexabstand ist durch den weißen Pfeil gekennzeichnet.

Zur präzisen Bestimmung der Gitter-Parameter der Coronen-Monolage auf Ag(111) eignet sich die in 2.3 erläuterte Kalibrierung des Adsorbats am Substrat. Wegen ihrer

sehr unterschiedlichen Gitterkonstanten sind die Beugungsbilder des Substrats und des Adsorbats auf dem LEED-Schirm nicht simultan sichtbar. Daher erfolgt die Kalibrierung anhand zweier Serien von LEED-Bildern - für Substrat und Adsorbat - bei variabler Energie des Primärstrahls. Dazu werden für Elektronen-Energien E beim Substrat von (59.4–145.5) eV und beim Adsorbat von (10.3–30.4) eV die diametralen Reflexabstände* über $1/\sqrt{E}$ aufgetragen, wobei jeweils das arithmetische Mittel der drei möglichen Abstände ausgewertet worden ist. In Abb. 4.2 sind beide Meßreihen jeweils durch Ursprungsgeraden approximiert, die aus dem Fit erhaltenen Steigungen sind daneben angegeben. Ihr Quotient beträgt 3.94 und entspricht damit, bei einer Abweichung von nur 1.5 %, dem Wert 4.00.

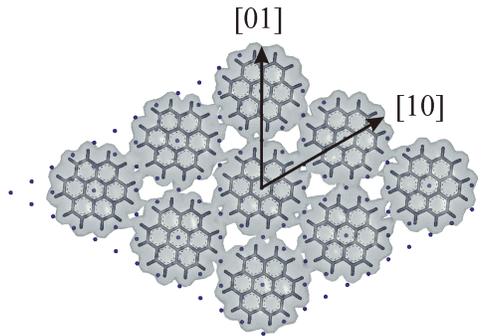


Abbildung 4.3: Modell der 4×4 Überstruktur von Coronen auf Ag(111); Die Moleküle sind mit den van-der-Waals-Radien der Atome dargestellt. Das Zentrum der Coronen-Moleküle ist dabei willkürlich auf ein Ag-Atom gelegt worden.

Mit der Gitterkonstante ($a_{Ag}=4.08 \text{ \AA}$) ergibt sich für die (111)-Oberfläche ein Abstand benachbarter Ag-Atome von 2.88 \AA [PHB57]. Damit wird der nächste Nachbarabstand der Coronen-Moleküle zu $(11.5 \pm 0.2) \text{ \AA}$ bestimmt. Zudem bestätigten die LEED-Messungen die Koinzidenz der dicht gepackten Richtungen der hexagonalen Ag(111) Oberfläche und der ebenfalls hexagonalen Coronen-Monolage. Da, wie die STM-Experimente an Submonolagen aufzeigen, die Adsorbat-Substrat Wechselwirkung sehr stark ist und die Kalibrierung der LEED-Daten eine ziemlich genau vierfach größere Adsorbat-Gitterkonstante ergibt, wird für Coronen-Monolagen auf Ag(111) eine koinzidente 4×4 Überstruktur vorgeschlagen. Abb. 4.3 zeigt ein Modell der Adsorbatschicht, die Punkte entsprechen den Orten der Ag-Atome. Auch auf der kristallographisch sehr ähnlichen Au(111) Oberfläche wächst Coronen koinzident in einer 4×4 Überstruktur auf [Sei01, Uem02, Yos02].

4.1.2 STM

Monolage

Aus den LEED-Messungen ist bereits die Elementarzelle der Coronen-Monolage auf Ag(111) bekannt: die Symmetrie ist direkt aus dem Beugungsbild ersichtlich, die Gitterkonstante respektive der nächste Nachbarabstand ist durch die Kalibrierung am Substrat mit hoher Genauigkeit bestimmt worden.

*Reflexe 1. Ordnung

Die Kenntnis der Elementarzelle kann zur Entzerrung des aufgrund von Piezo-Hysterese und thermischer Drift gestörten STM-Bilds genutzt werden. Die Verzerrung ist evident in Abb. 4.4. Wegen der aus den LEED-Messungen bekannten sechszähligen Symmetrie müßte das, die Positionen der Moleküle angegebende Hexagon regelmäßig sein. Dieses Beispiel führt die Problematik der Winkelbestimmung aus STM-Bildern deutlich vor Augen. Bei der Korrektur wird den Molekülen die hexagonale Einheitszelle aufgeprägt.

Ein weiterer Algorithmus der Bildverarbeitungs-Software SPIP* erlaubt für periodische Strukturen einen frei wählbaren Bildausschnitt über äquivalente Ausschnitte zu mitteln. Dazu wird zuerst die Kreuzkorrelation des Zooms mit dem originären Bild berechnet. An Stellen, die dem gewählten Ausschnitt entsprechen, ist in der Kreuzkorrelation ein Peak zu finden. Die Positionen der Maxima in der Kreuzkorrelation werden dann zur Mittelung herangezogen, zusätzlich wird die Standardabweichung noch ausgegeben. Durch diese Mittelung kann das Signal-Rausch-Verhältnis erheblich gesteigert und die Auflösung signifikant verbessert werden. Selbstredend ist die Anwendbarkeit auf periodische Bilder beschränkt. Bereits einzelne Abweichungen, wie z.B. molekulare Punkt-Defekte, können das Resultat der Mittelung verfälschen. Um durch diese Prozedur induzierte Artefakte auszuschließen, ist darauf zu achten, daß die Mittelung keine „neuen“ Details hervorbringt, die nicht auch schon im Originalbild ersichtlich sind.

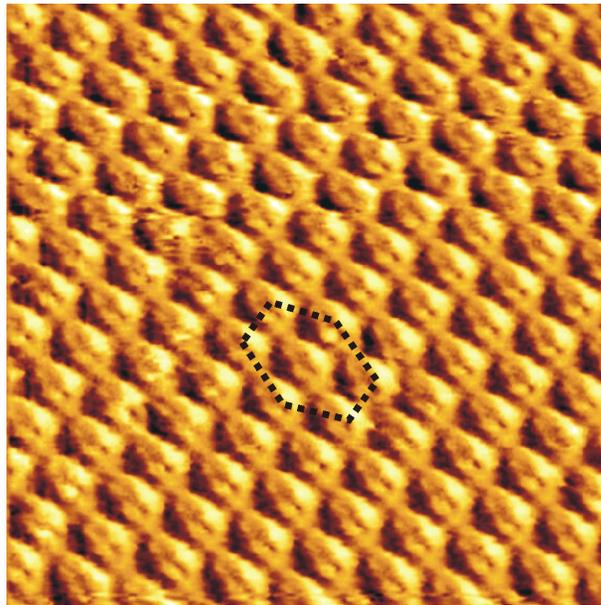


Abbildung 4.4: Coronen auf Ag(111); Rohdaten (Strombild) einer geschlossenen, dicht gepackten Monolage (-600 mV, 120 pA, $12 \times 12 \text{ nm}^2$).

Eine aus dem entzerrten STM-Bild von Abb. 4.4 durch Korrelations-Mittelung gewonnene Vergrößerung zeigt Abb. 4.5. Die Moleküle erscheinen als erhabene Strukturen, wobei der interne Kontrast nur geringe Symmetrie aufweist. An den rechten oberen Seiten aller einzelnen Moleküle wird ein erhöhter Tunnelstrom registriert, in Abb. 4.5 durch den Pfeil markiert.

*Scanning Probe Image Processor, Image Metrology

Die beobachtete interne Struktur der Moleküle mit erhöhtem Tunnelstrom auf einer Seite kann prinzipiell von einem topographischen - also einer Verkipfung der Molekülebene gegen das Substrat - bzw. elektronischen Effekt herrühren. Jedoch ist aus ab-initio Berechnungen isolierter Moleküle bekannt, daß die beiden für die STM-Abbildung relevanten Molekülorbitale - das höchste besetzte MO (HOMO) und das tiefste unbesetzte MO (LUMO) - die sechszählige Symmetrie des Moleküls widerspiegeln [Wal98]. Folglich ist die in den STM-Bildern beobachtete Asymmetrie nicht auf die MO isolierter Moleküle zurückzuführen.

Anhand von NEXAFS-Messungen an Coronen auf Ag(111) wird eine etwas gegen die Oberfläche geneigte Molekülebene gefunden [Yan87]. Zur Bestimmung des Neigungswinkels wird der elektronische $C\ 1s \rightarrow \pi^*$ bzw. $C\ 1s \rightarrow \sigma^*$ Übergang ausgenutzt. Da diese Übergänge von Dipol-Auswahlregeln bestimmt werden, hängt die Übergangswahrscheinlichkeit von der Orientierung des elektrischen Feldes zu den Molekülorbitalen ab. Für den Neigungswinkel zwischen Oberfläche und Molekülebene ergibt sich $16^\circ \pm 10^\circ$, wobei die hohe Unsicherheit in der schwierigen und mehrdeutigen Abschätzung des Untergrunds begründet liegt.

Die NEXAFS-Resultate sind ein weiterer Anhaltspunkt dafür, daß mit dem STM tatsächlich eine Verkipfung der Molekülebene gegenüber dem Substrat beobachtet wird. Jedoch läßt sich als Ursache des Kontrasts auch ein Symmetriebruch der MO infolge der Adsorption durch Hybridisierung mit Zuständen des Substrats nicht ausschließen.

In Abb. 4.5 kann intuitiv der Verkipfung der Moleküle eine Drehachse zugeordnet werden. Sie ist im STM-Bild angedeutet und verläuft entlang einer dicht gepackten [10]-Richtung des hexagonalen Adsorbat-Gitters.

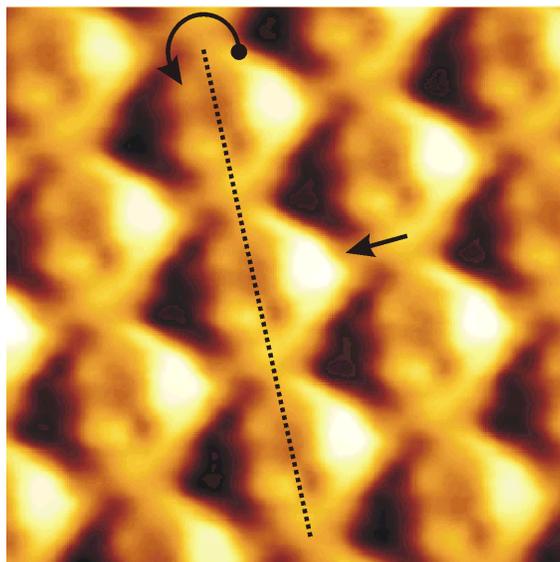


Abbildung 4.5: Coronen Monolage auf Ag(111); Durch Korrelations-Mittelung aus Abb. 4.4 gefilterter Ausschnitt ($3.7 \times 3.7 \text{ nm}^2$).

Zusätzlich wird die dicht gepackte Monolage durch Kraftfeld-Rechnungen mit einem DREIDING II Kraftfeld simuliert*. Diese Methode ist anwendbar, wenn bereits kristal-

*gerechnet von Thomas Markert, LMU München

lographische Daten vorliegen und die Orientierung der Moleküle zum Gitter ermittelt, bzw. zwischen konkurrierenden Strukturvorschlägen diskriminiert werden soll. Die molekularmechanischen Simulationen sind in Kombination mit LEED- und STM-Messungen ein nützliches Werkzeug zur Strukturaufklärung organischer Adsorbate [Fre97, Ede98, Sow98]. Obwohl dieses semi-empirische Verfahren sicher nicht in der Lage ist die starke Wechselwirkung der Coronen-Moleküle mit dem Ag(111) Substrat adäquat zu beschreiben, ist es zur Simulation der intermolekularen Wechselwirkungen durchaus brauchbar.

Für die Kraftfeld-Rechnungen wird die mittels LEED gefundene 4×4 Überstruktur als Randbedingung vorgegeben und dann versucht das Energieminimum durch Variationen in den verbleibenden Freiheitsgraden aufzufinden. Auch bei der Simulation konnte nach einer Relaxation der Struktur die Neigung der Moleküle gegen die Oberfläche festgestellt werden. Das Ergebnis ist in der pseudo-dreidimensionalen Ansicht in Abb. 4.6 dargestellt. Es zeigt sich zwar die Verkippung der Molekülebenen gegen das Substrat, allerdings prägt sich die oben eingeführte Orientierung der Rotationsachse nicht deutlich aus.

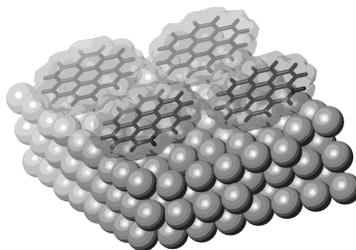


Abbildung 4.6: Coronen auf Ag(111); Ergebnis der Kraftfeld-Simulation mit DREIDING II Kraftfeld.

Submonolagen

Bei sehr geringer Bedeckung tritt kein Inselwachstum auf, stattdessen sind vereinzelte Coronen-Moleküle zu beobachten. Weil in den STM-Bildern vom Oberflächenzustand des Ag(111) Substrats resultierende stehende Elektronenwellen registriert werden, soll vorab ein kurzer Überblick über Oberflächenzustände, sowie deren Untersuchung mittels STM gegeben werden.

Ursprung von Oberflächenzuständen

Jede Oberfläche bricht die Translationssymmetrie des idealen Kristalls, dadurch entsteht ein zweidimensional ausgedehnter Defekt. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung liefert u.a. auch an der Oberfläche lokalisierte Wellenfunktionen, sogenannte intrinsische Oberflächenzustände.

Bei den dicht gepackten (111)-Oberflächen vieler fcc-Metalle, wie beispielsweise Au, Ag und Cu treten elektronische Zustände auf, deren Aufenthaltswahrscheinlichkeit sich unmittelbar an der Oberfläche konzentriert, die zugehörigen Wellenfunktionen fallen sowohl

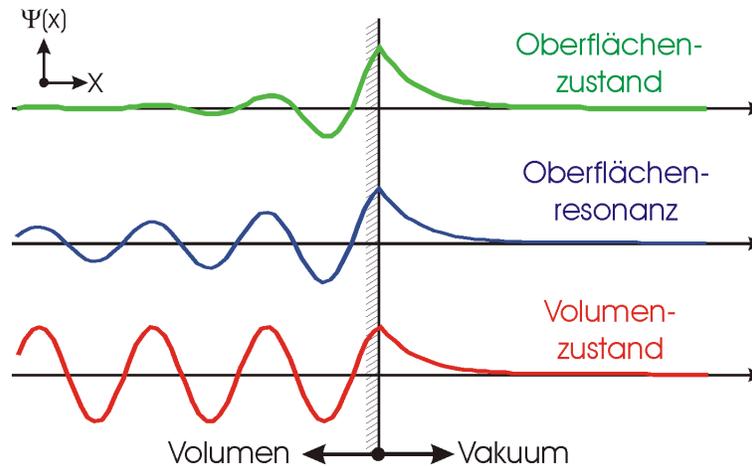


Abbildung 4.7: Skizze der Wellenfunktionen von Oberflächenzuständen, Oberflächenresonanzen und Volumenzuständen. Die Abszisse verläuft in Richtung der Oberflächennormale.

ins Volumen als auch ins Vakuum exponentiell ab. Liegt die Dispersionsrelation dieser Zustände in einer Lücke der, auf die Oberflächenebene projizierten Volumenbandstruktur handelt es sich um Oberflächenzustände. Andernfalls kommt es zu einer erhöhten Amplitude der Wellenfunktion an der Oberfläche mit möglicher Propagation ins Volumen, man spricht dann von Oberflächenresonanzen [Lüt95]. Die korrespondierenden Wellenfunktionen im Vergleich zu Volumenzuständen illustriert Abb. 4.7. Parallel zur Oberfläche sind die Elektronen des Oberflächenzustands beweglich und als nahezu freie Elektronen mit isotroper parabolischer Dispersionsrelation beschreibbar. Experimentell kann die Dispersionsrelation durch winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (ARUPS) gemessen und die freien Parameter Bandkante und effektive Masse bestimmt werden [Kev87].

Untersuchung von Oberflächenzuständen mit dem STM

In ersten STM-Studien konnten bei tiefen Temperaturen auf Cu(111) stehende Wellen abgebildet werden, die aus Streuung der Elektronen des Oberflächenzustands an Defekten resultieren [Cro93a]. Anhand einer spektroskopischen Abbildung, d.h. orts aufgelösten Darstellung von dI/dV , des Interferenzmusters für verschiedene Tunnelspannungen, konnte die Wellenlänge energieabhängig und damit erstmalig die Dispersionsrelation mit dem STM gemessen werden. Allerdings muß man bei der Extraktion von $k_{||}$ aus dI/dV -Mappings den Einfluß der Proben topographie berücksichtigen, um Artefakte auszuschließen [Li97, Li98a]. Auch Streuphasen der kohärenten Streuung an einzelnen Fe-Atomen konnten erstmalig direkt gemessen werden. Dies waren die Grundsteine für die Schaffung des berühmten „Quantum-Corral“, einer geschlossenen kreisförmigen Anordnung von 48 Fe-Atomen auf einer Cu(111) Oberfläche, mittels atomarer Manipulationstechniken [Cro93b]. Aufgrund der experimentell verifizierten starken Streuung der Elektronen an der, aus Fe-Atomen bestehenden Begrenzung kommt es zum Einschluß der Elektronen im Inneren. Als Konsequenz ergibt sich die räumliche und energetische Strukturierung der LDOS innerhalb des Quantum-Corral. Selbst unter der stark vereinfachenden Annahme eines runden Potentialkastens mit unendlich hohen Wänden, stimmen Simulation und Experiment hervorragend überein. Die berechneten Einteilchen-Wellenfunktionen und ihre

Energie-Eigenwerte beschreiben die experimentellen Befunde bereits trefflich.

Confinement von Elektronen des Oberflächenzustands kann auch in „natürlichen“ Nanostrukturen, wie monoatomar hohen hexagonalen Inseln bzw. Vertiefungen auf einer Ag(111) Oberfläche, beobachtet werden [Li98b, Li99]. Die Schaffung von Nukleationszentren durch Sputtern und nachfolgende Bedampfung mit Silber führt zu nahezu regelmäßigen hexagonalen Inseln bzw. Vertiefungen, in denen ebenfalls Elektronen des Oberflächenzustands lokalisiert sind. Auch hier stimmen die Simulationen mit den orts- und energieaufgelösten spektroskopischen Resultaten hervorragend überein. Für das Modell muß der Potentialkasten ein wenig größer als die Topographie der hexagonalen Insel gewählt werden, weil die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen außerhalb der Insel nicht abrupt abfällt. Der Oberflächenzustand ist einige Atomlagen ins Volumen ausgedehnt und spürt dort keine Barriere durch die Stufen der obersten Atomlage.

Eine Untersuchung der kohärenten Reflexionsamplituden und -phasen erlaubt ein aus zwei parallel liegenden Stufenkanten bestehender Resonator [Bür98]. Die Modellierung der LDOS erfolgt in Analogie zum aus der Optik bekannten Fabry-Pérot Interferometer. Dabei wird eine geringere Reflexion, respektive höhere Absorption an Aufwärts-Stufenkanten beobachtet. Als größter Beitrag zur Absorption wird die Streuung in Volumenzustände erkannt. An Aufwärts-Stufenkanten ist geometriebedingt der Überlapp von Oberflächen- mit Volumenzuständen größer und folglich die Streuung in Volumenzustände dort effektiver.

Zwischen Adsorbaten vermittelt der Oberflächenzustand auch eine langreichweitige Wechselwirkung. Die statistische Auswertung der Paarabstände von Cu-Adatom Dimeren auf einer Cu(111) Oberfläche ermöglicht das oszillierende Wechselwirkungspotential experimentell mit Hilfe von 3500 STM-Bildern zu bestimmen [Rep00]. Der Fit des experimentellen Wechselwirkungspotentials mit einer, durch Streutheorie analytisch abgeleiteten Formel [Hyl00] gestattet zusätzlich die Streuphasen und -amplituden zu extrahieren. Darüber hinaus konnten Paarabstände, die Maxima bzw. Minima des Wechselwirkungspotentials repräsentieren, durch laterale Manipulation der Atome eingestellt und die zugehörige Verteilung der LDOS abgebildet werden.

Weiter gehend stellt ein Übersichtsartikel noch den Einfluß eines, von der Au(111) Rekonstruktion gebildeten Supergitters auf das zweidimensionale Elektronengas und den Kondo-Effekt im Fall magnetischer Adsorbate dar [Cro00].

Wechselwirkung des Oberflächenzustands mit Coronen

Um die Wechselwirkung einzelner Coronen-Moleküle mit dem Oberflächenzustand zu untersuchen, wird eine sehr geringe Bedeckung von etwa 1.5% einer Monolage* auf eine hochreine Ag(111) Oberfläche aufgedampft. In dem bei Raumtemperatur aufgenommenen STM-Bild in Abb. 4.8 erscheinen einzelne Moleküle als helle kreisförmige Strukturen, die von konzentrischen Ringen umgeben sind. Für Moleküle, deren Abstand geringer als die Abklinglänge dieser Ringe ist, kommt es zur Ausbildung von Interferenzmustern.

Die beobachteten Ringe sind stehende Elektronenwellen, die sich durch Streuung der Elektronen des Oberflächenzustands an den Coronen-Molekülen ausbilden. Abb. 4.9 demonstriert die Abhängigkeit des Tunnelstroms vom lateralen Abstand zum Zentrum des

*ermittelt durch Auszählen der einzelnen Moleküle und dann bezogen auf die Bedeckung bei dichter Packung

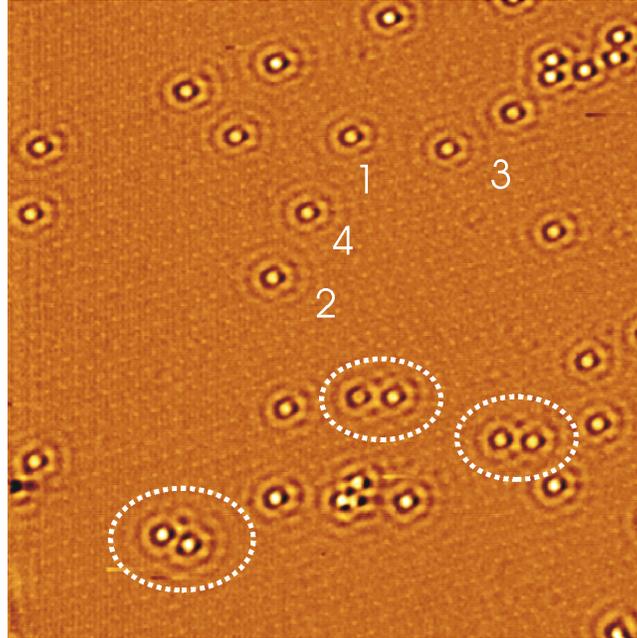


Abbildung 4.8: Constant-Height Bild von Coronen auf Ag(111), aufgenommen bei Raumtemperatur (-774 mV, 408 pA, $50 \times 50 \text{ nm}^2$).

Streuers. Dabei ist, auf der Annahme einer isotropen Verteilung basierend, für jeden Abstand der Tunnelstrom über den vollen Kreisumfang gemittelt worden. Die Nummerierung bezieht sich auf Abb. 4.8. Es sind isoliert liegende Moleküle, deren Interferenzmuster sich nicht mit den Nachbarn überlagern, ausgewählt worden. Bei allen vier Kurven klingt die Oszillation relativ schnell ab. Da der Tunnelstrom von der LDOS bestimmt wird und diese für den jeweiligen Energiebereich die Ladungsverteilung repräsentiert, kann die Tunnelstromverteilung qualitativ mit der Ladungsträgerdichte in Zusammenhang gebracht werden.

Die Oszillation der Ladungsdichte kann auch im Bild der Friedel-Oszillationen verstanden werden [Fri52]. Eine Störladung innerhalb frei beweglicher Ladungsträger wird nicht mit einer monoton abklingenden Ladungswolke abgeschirmt, sondern durch eine oszillierende Ladungsverteilung mit einer Periode der halben Fermi-Wellenlänge $\lambda_F/2$. Die Störladung, von der das Streupotential ausgeht, wird hier durch das π -Elektronensystem des Moleküls gebildet. Es steht senkrecht zur Molekülebene und dringt in das Substrat ein.

Plausibel wird das rasche Abklingen der Tunnelstrom-Oszillation, indem man sich vor Augen führt, daß nicht nur Elektronen einer Wellenlänge gestreut werden, sondern ein ganzes Wellenpaket. Dabei wird für den Tunnelstrom noch jeder Beitrag mit einer, seiner Energie entsprechenden Tunnelwahrscheinlichkeit gewichtet. Durch das breite Spektrum an Wellenlängen kommen die Einzelbeiträge schnell außer Phase und ihre Amplituden addieren sich zu Null. Hingegen in dI/dV -Mappings trägt nur die Zustandsdichte eines schmalen Energiefensters zum Signal bei und es können deutlich weiter ausgedehnte stehende Wellen detektiert werden. Eine Dephasierung durch Streuung an anderen Störstellen spielt auf dieser Längenskala eine untergeordnete Rolle.

Die STM-Abbildung der stehenden Wellen ist ohne Kühlung der Probe bei Raum-

temperatur möglich. Notwendige Voraussetzung dafür ist, daß die einzelnen Coronen-Moleküle ziemlich stark adsorbieren und nicht während der Abbildung diffundieren oder durch Wechselwirkung mit der Tunnelspitze verschoben werden. Belegt wird hier die starke Bindung zum Substrat durch stabile Positionen der Einzelmoleküle in aufeinander folgenden Abbildungen. Ursache für die starke Adsorption ist die Wechselwirkung der Oberfläche mit den π -Elektronenwolken von Coronen. Zusätzlich könnte ein auftretender Ladungstransfer zwischen Molekül und Substrat die Bindung stärken. Für auf Ag(111) adsorbiertes PTCDA, das ebenfalls über ein konjugiertes Elektronensystem verfügt, werden bei thermischer Desorption nur Molekülfragmente detektiert, was auf eine besonders starke Adsorption hindeutet [Glö98].

Außerdem wird durch das nahezu freie Elektronengas eine Wechselwirkung zwischen Adsorbaten vermittelt. Aufgrund dessen kommt es zur Bevorzugung bestimmter Abstände, die Minima im oszillierenden Wechselwirkungspotential repräsentieren. In Abb. 4.8 wird dies durch charakteristische Abstände molekularer Dimere augenscheinlich, Beispiele hierfür sind markiert. Im Mittel ergibt sich für den Paarabstand etwa 2.4 nm, was mehr als dem doppelten Wert für den nächsten Nachbarabstand einer geschlossenen Monolage entspricht. Dieser Abstand ist die Konsequenz der Überlagerung von dem, durch den Oberflächenzustand erzeugten zusätzlichen Potential mit den üblicherweise auftretenden Kräften. In der geschlossenen Monolage ist der Abstand nächster Nachbarn mit 1.15 nm deutlich kleiner als der hier beobachtete Paarabstand. Aufgrund der monoton fallenden Abstandsabhängigkeit der van-der-Waals-Kräfte ist anzunehmen, daß für die gefundenen Dimer-Abstände bereits die vom Oberflächenzustand vermittelte oszillierende Wechselwirkung dominiert.

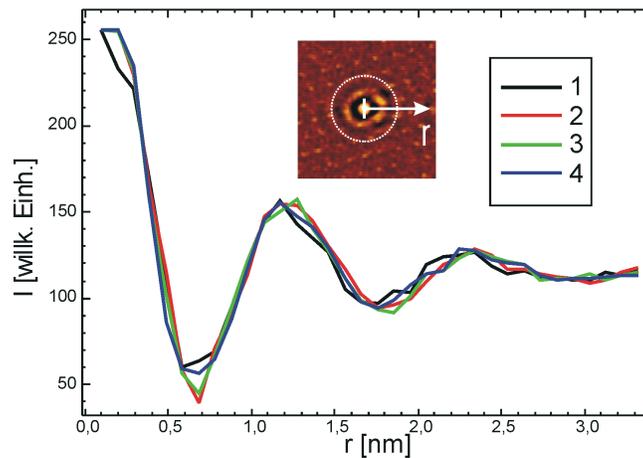


Abbildung 4.9: Tunnelstrom-Verteilung um einzelne Coronen-Moleküle in Abhängigkeit vom Abstand zum Zentrum. Dabei ist, wie im Einschub angedeutet, der Tunnelstrom jeweils um den Kreisumfang arithmetisch gemittelt worden.

4.2 Coronen auf Graphit(0001)

4.2.1 LEED

Für die LEED-Untersuchungen ist natürlicher Graphit verwendet worden. Dabei trägt zum Beugungsbild jeweils nur ein Kristallit bzw. eine bestimmte Orientierung bei, und das Substrat weist im LEED die erwartete sechszählige Symmetrie auf. Die Abb. 4.10 zeigen zwei LEED-Bilder des Adsorbats für unterschiedliche Energien des Primärstrahls. Weil die Schichtdicke des Coronen nur etwa eine Monolage beträgt, sind für höhere Energien die Reflexe des Substrats immer noch sichtbar. In Abb. 4.10(a) ist die erste Ordnung der Adsorbatreflexe zu erkennen. Dazu sind die, bei entsprechenden Energien bestimmten $[\bar{1}\bar{1}20]$ -Richtungen des Graphits mit eingezeichnet, was gestattet, den Winkel zwischen Adsorbat- und Substrat-Gitter zu bestimmen. Für eine etwas größere Elektronen-Energie von 17.5 eV erscheinen in Abb. 4.10(b) Reflexe höherer Ordnung, allerdings mit deutlich geringerer Intensität.

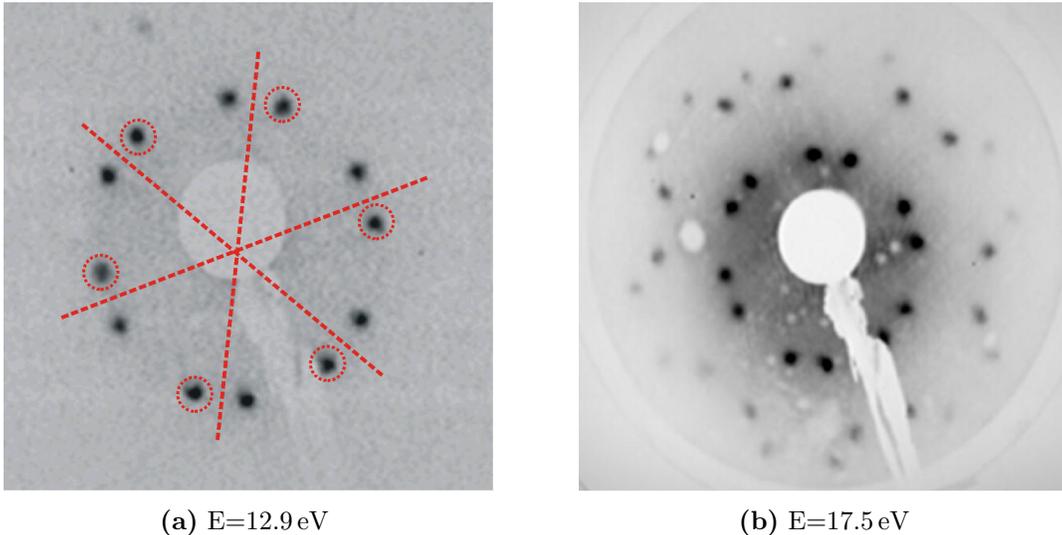


Abbildung 4.10: LEED von Coronen auf natürlichem Graphit; Beispiele für unterschiedliche Primärenergien. Beide Bilder zeigen Adsorbat-Reflexe (a) erster Ordnung und (b) auch höherer Ordnung.

Die Struktur von Coronen-Monolagen auf Graphit ist bereits früher durch LEED [Zim92] und STM [Wal98, Wal00] aufgeklärt worden und wird durch diese Experimente bestätigt. Coronen-Monolagen wachsen in einer kommensurablen $\sqrt{21} \times \sqrt{21}R \pm 10.9^\circ$ Überstruktur auf. Wie das Substrat hat auch die Monolage hexagonale Symmetrie, wobei die $[10]$ -Richtung um $\pm 10.9^\circ$ gegenüber der $[\bar{1}\bar{1}20]$ -Richtung des Substrats verdreht ist. Weil die Orientierungen von Adsorbat- und Substrat-Gitter nicht wie bei der 4×4 Überstruktur auf Ag(111) zusammenfallen, gibt es aus Symmetriegründen zwei äquivalente Domänen. Da die Größe der Adsorbat-Domänen verglichen mit dem Durchmesser des Primärstrahls gering ist, setzen sich die LEED-Bilder in Abb. 4.10 aus der inkohärenten Superposition beider Domänen zusammen. Zu einer Domäne gehörende Reflexe sind in Abb. 4.10(a) durch Kreise zusammengefaßt. Auch bei Variation der Probenposition wei-

sen die Reflexe der unterschiedlichen Domänen gleiche Intensitäten auf, folglich trägt im statistischen Mittel jede Domäne mit 50 % zum Beugungsbild bei.

Wie schon für Ag(111) werden auch hier Serien von LEED-Bildern über verschiedene Energien aufgenommen und die projizierten Abstände der Reflexe über $1/\sqrt{E}$ aufgetragen. Dabei werden für das Adsorbat LEED-Daten für Energien von (12.9–20.4) eV und für das Substrat von (68.2–109.0) eV ausgewertet.

In Abb. 4.11 sind die Meßwerte dargestellt und durch lineare Regression approximiert. Die Steigungen der Ursprungsgeraden sind daneben angegeben. Verwendet worden sind die Abstände für ein Paar diametraler Reflexe, für die anderen Paare ergeben sich nur geringe Abweichungen. Um Fehler, die durch den nicht exakt normalen Einfall des Elektronenstrahls entstehen können, auszugleichen werden sowohl für das Adsorbat als auch das Substrat nur die (10)-Reflexe verwendet. Das Verhältnis der Steigungen aus dem Fit beträgt 4.53 und weicht nur etwa 1 % vom bekannten Wert $\sqrt{21} \approx 4.58$ ab. Mit der Gitterkonstante des Graphits $a_{\text{Graphit}} = 2.46 \text{ \AA}$ ergibt sich der nächste Nachbarabstand in der hexagonal dicht gepackten Coronen-Monolage zu $(11.1 \pm 0.2) \text{ \AA}$.

Die bereits bekannte Struktur von Coronen-Monolagen auf Graphit(0001) wird durch diese Messungen bestätigt. Durch die geringe Abweichung von der tatsächlichen Gitterkonstante der kommensurablen Überstruktur wird die Verlässlichkeit und hohe Genauigkeit dieser einfachen Methode zur LEED-Kalibrierung demonstriert.

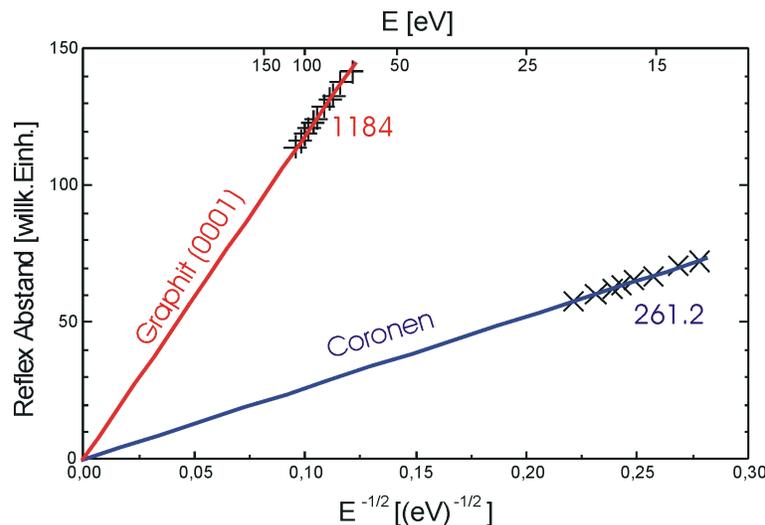


Abbildung 4.11: LEED von Coronen-Monolagen auf Graphit(0001); Die Regressionsgeraden dienen der Kalibrierung des Adsorbat-Gitters am Substrat.

4.2.2 STM

Auf Graphit(0001) werden für Multilag-Bedeckungen - dem Stranski-Krastanov Wachstum entsprechend - auf mesoskopischer Längenskala einzelne, auf einer geschlossenen Monolage adsorbierte Coronen-Inseln gefunden. In Abb. 4.12 sind bei einer Scan-Weite von 500 nm viele Coronen-Inseln mit einer Höhenverteilung von (1.5–2.5) nm zu sehen. Die molekularen Cluster sind - zumindest bei Raumtemperatur - auf der Oberfläche mobil

und können an Defekten gepinnt werden. Im STM-Bild ist eine Stufenkante des Substrats (von A nach B) mit molekularen Aggregationen dekoriert, die dort immobilisiert werden.

Die Pfeile in Abb. 4.12 markieren Zeilen, in denen es zu einer abrupten Veränderung der Sonde kommt. Die Tunnelspitze sammelt oder deponiert lose gebundene Adsorbate und verändert damit ihre effektive Länge. Da auf konstanten Tunnelstrom, respektive Abstand zur Probe geregelt wird, verändert sich dadurch die mittlere Höhe des Substrats, im Bild beobachtbar durch eine Farbwertänderung des Hintergrunds. Außerdem sind im Bild oftmals horizontale Streifen zu erkennen, deren Ursache ebenfalls eine Veränderung der Sonde von Zeile zu Zeile ist. Für große topographische Anstiege - wie sie die Coronen-Cluster darstellen - ist der Regelkreis zu träge, um die Spitze rechtzeitig zurückzuziehen. Dies führt ständig zu Kollisionen der Tunnelspitze mit den Coronen-Clustern, daraus resultieren dann Veränderungen der Konfiguration am Apex.

Die in Abb. 4.12 erkennbare Textur der Coronen-Inseln ist mit hoher Wahrscheinlichkeit ein driftbedingter Artefakt. Ebenso ist ein Spitzeneffekt als Ursache denkbar: Wie auch aus der Kraftmikroskopie bekannt ist, kommt es bei der Abbildung zu einer Faltung der Spitzengeometrie mit der Proben topographie. Sind die Strukturen der Probe kleiner als der Spitzenapex, dominiert die Geometrie der Spitze.

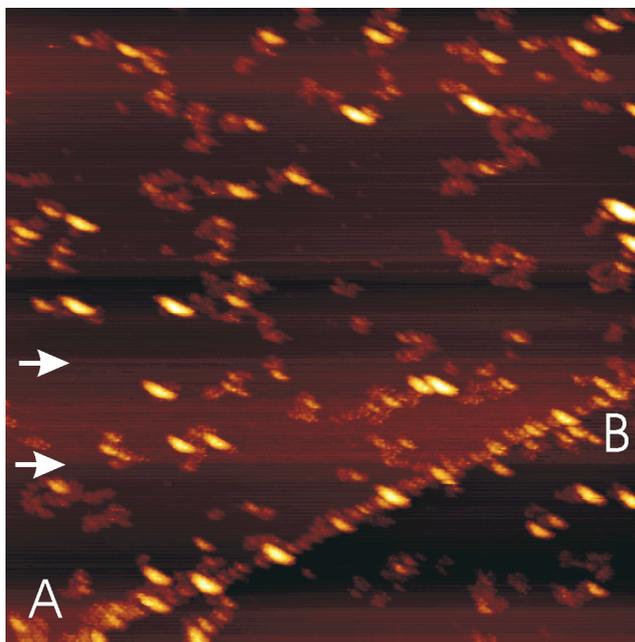


Abbildung 4.12: Coronen auf Graphit(0001); Das System zeigt Stranski-Krastanov-Wachstum. Der Zoom in „freie“ Bereiche offenbart die geschlossene hexagonale Monolage (-720 mV, 300 pA, $500 \times 500 \text{ nm}^2$).

Zoomt man in den Bereich zwischen den Inseln, kann die hexagonale Anordnung der parallel zum Substrat adsorbierten Moleküle aufgelöst werden. Dabei besteht, wie im STM-Bild in Abb. 4.13 gezeigt, jedes einzelne Molekül aus einigen Intensitätsmaxima, die den π -Elektronen-Wolken der aromatischen Ringe zuzuschreiben sind. Zusätzlich sind dem STM-Bild Coronen-Moleküle mit ihren van-der-Waals-Radien überlagert.

Im STM-Kontrast einzelner Moleküle erscheinen die Intensitäten der verschiedenen

Benzo-Gruppen unterschiedlich. Dabei haben aber alle Moleküle die gleiche interne Struktur. Diese Modulation des intramolekularen Kontrasts kann auf Wechselwirkung mit dem Graphit-Substrat zurückgeführt werden. Aus den vorangegangenen LEED- [Zim92] und STM-Untersuchungen [Wal98] ist bekannt, daß die Überstruktur von Coronen auf Graphit(0001) kommensurabel ist, d.h. die Adsorbat-Vektoren lassen sich in ganzzahligen Vielfachen der Substrat-Vektoren ausdrücken. In Folge der Kommensurabilität befindet sich jedes Molekül auf einem identischen Adsorptionsplatz und erfährt dieselbe Wechselwirkung mit dem Substrat. Dadurch wird für jedes Molekül die Intensität der einzelnen π -Elektronen-Wolken im STM-Profil in gleicher Weise vom Substrat moduliert. Eine analoge Beobachtung wird bei Monolagen des etwas größeren, aber ebenfalls planaren aromatischen Kohlenwasserstoffs Hexa-Peri-Benzocoronen auf Graphit gemacht [Sel01]. Auch bei diesem System dominieren einzelne Benzo-Gruppen des Moleküls als helle Spots das STM-Bild. Außerdem hängt die Wechselwirkung mit dem Substrat und damit verbunden der Kontrast im STM auch von der Verdrehung der Moleküle ab [Hos94]. Da in Abb. 4.13 alle Coronen-Moleküle gleich aussehen, ist auch der Azimut-Winkel für alle Moleküle der gleiche.

STM-Studien von CuPc auf den zwei van-der-Waals-Substraten Graphit und MoS₂ belegen eine Beeinflussung des Kontrasts selbst durch schwach wechselwirkende Substrate [Lud94]. Im Fall von Graphit erscheint das zentrale Cu-Atom als Erhebung auf MoS₂ hingegen als Vertiefung. Somit kann eine maßgebliche Variation des STM-Kontrasts selbst durch eine vermeintlich schwache Wechselwirkung mit dem Substrat zu Stande kommen. Außerdem hängt das Ausmaß der im STM zu beobachtenden Substrateinflüsse auch noch von den Tunnelparametern ab.

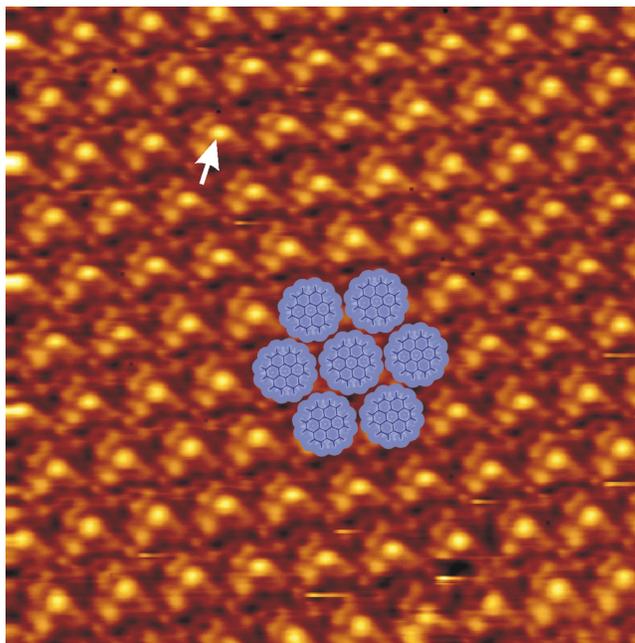


Abbildung 4.13: Monolage Coronen auf Graphit(0001); Dem STM-Bild sind einige Moleküle als Modell überlagert. Einzelne Moleküle setzen sich aus mehreren topographischen Maxima unterschiedlicher Intensität zusammen.

4.2.3 STS

Zur lokalen Messung der elektronischen Struktur von Coronen-Monolagen auf Graphit(0001) wird Tunnel-Spektroskopie eingesetzt. Dazu werden im Tunnelkontakt bei unterbrochenem Regelkreis - also ideal konstantem Spitze-Probe-Abstand - I-V Kennlinien aufgenommen. Eine wichtige Einflußgröße ist dabei der, von den Tunnelparametern vor Unterbrechung der Regelschleife bestimmte Spitze-Probe-Abstand. In Abb. 4.14 sind gemittelte Kennlinien dargestellt, die für verschiedene Sollwerte des Tunnelstroms - also unterschiedliche Tunnelspalt-Breiten - gemessen worden sind. Der Referenzwert für die Tunnelspannung vor Deaktivierung der Regelung bleibt für alle Messungen konstant 2.00 V.

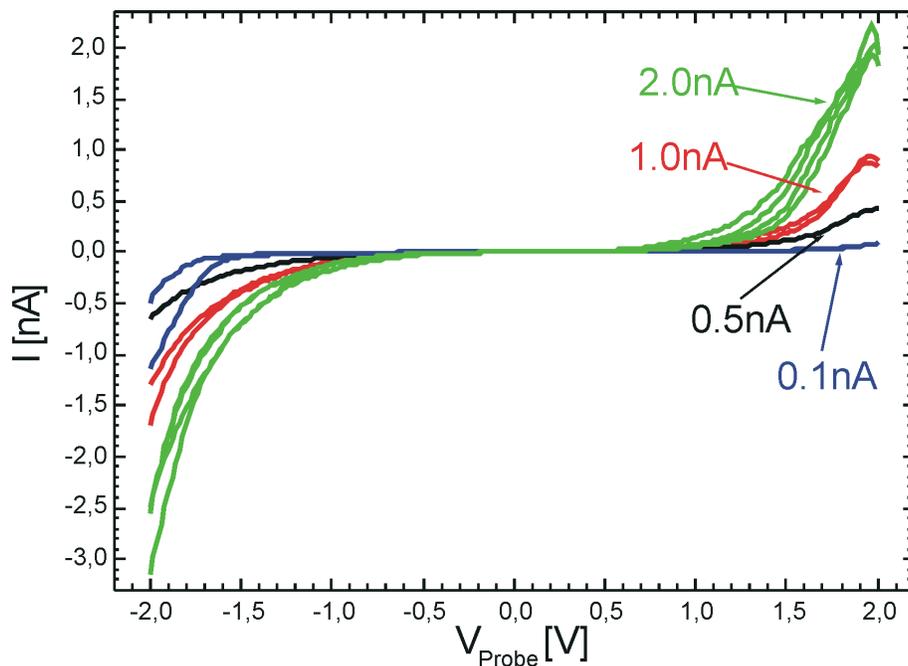


Abbildung 4.14: STS von Coronen auf Graphit(0001); Scharparameter ist der Tunnelstrom Sollwert, als mittelbares Maß für den Spitze-Probe-Abstand. Die Tunnelspannung für den Referenzpunkt beträgt bei allen Messungen 2.00 V.

In der Serie entspricht der kleinste Tunnelstrom dem größten Spitze-Probe-Abstand, folglich der geringsten Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe. Jede Kurve repräsentiert das arithmetische Mittel aus etwa 100 Einzelmessungen, die über Punkten eines regelmäßigen Gitters simultan zur Bildaufnahme gemessen worden sind. Weil das Gitter der Meßpunkte nicht mit dem molekularen Adsorbat-Gitter abgeglichen ist, wird dabei über verschiedene Positionen über dem Molekül gemittelt. Die simultane Bildaufzeichnung gewährleistet, daß die Adsorbatschicht durch die Messungen nicht beschädigt wird. Alle Kurven zeigen ein für Halbleiter charakteristisches Verhalten mit einem Gap, d.h. ein Spannungsbereich mit verschwindendem Tunnelstrom. Dieses Gap spiegelt den im Molekül energetisch verbotenen Bereich zwischen HOMO und LUMO wieder. Innerhalb dieser Lücke sind elektronische Zustände des Graphit-Substrats vorhanden, die aber hier, wie der verschwindende Tunnelstrom belegt, keinen Beitrag liefern.

Als Tendenz dieser Meßreihe kann für kleiner werdenden Spitze-Probe-Abstand auch ein Schrumpfen des gemessenen HOMO-LUMO-Gaps ausgemacht werden. Eine Interpretation kann anhand zunehmender Spitze-Probe-Wechselwirkung für kleiner werdende Abstände erfolgen. Der Vergleich von Bandlücken, die mit dem STM bestimmt worden sind, mit Resultaten aus optischen Absorptionsmessungen ist schwierig, da dort ein um die Exciton-Bindungsenergie reduzierter Wert gemessen wird. Im Umkehrschluß kann aber dann mit dem STM die Bindungsenergie der Excitonen bestimmt werden [Alv98].

Sinnvoll ist der Vergleich mit Ergebnissen aus ab-initio Rechnungen freier Moleküle. Dafür liegt die Annahme zu Grunde, daß das Elektronensystem der physisorbierten Moleküle weder vom Substrat noch von der Spitze maßgeblich gestört wird. Als beste experimentelle Annäherung an freie Moleküle wird hier die Messung für den kleinsten Sollstrom herangezogen. Zwischen den Spannungswerten, an denen der Absolutwert des Tunnelstroms 10 pA^* übersteigt, ergibt sich ein Gap von 2.5 eV , in guter Übereinstimmung mit 3.0 eV aus ab-initio Rechnungen [Wal98]. Die Abweichung kann einer immer noch präsenten Spitze-Probe-Wechselwirkung geschuldet sein, auch Einflüsse des Substrats auf die MO sind nicht auszuschließen.

*entspricht der Rauschamplitude des Vorverstärkers

Kapitel 5

Phthalocyanine (Pc)

Die Klasse der Phthalocyanine (Pc) ist eine vielseitige Familie organischer bzw. organometallischer Moleküle, die im industriellen Maßstab als Farbstoffe eingesetzt werden. Aber auch für die angewandte Forschung bzw. Grundlagenforschung sind diese Moleküle reizvoll. So wird beispielsweise Kupfer-Phthalocyanin (CuPc) für Anwendungen der organischen Elektronik in Leuchtdioden [Sly96, Gu98] und Feldeffekt-Transistoren [Wan99] untersucht. Reversible Veränderungen ihrer elektronischen und optischen Eigenschaften bei Gasexposition prädestinieren Pc für die Anwendung in Gassensoren, z.B. eignen sich PbPc-Filme für die Detektion von NO₂ [Mrw95]. Aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit zu biologischen Molekülen mit einem Porphyrin-Gerüst werden Pc als Modellsubstanzen für biologische Fragestellungen diskutiert. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Pc sind durch verschiedene Substituenten im Zentrum der Moleküle, sowie an deren Peripherie variabel einstellbar, ohne dabei die Zusammensetzung des Pc-Gerüsts zu verändern.

Weiterhin lassen sich Pc mit zweiwertigen Metallatomen im Zentrum in planare und nicht planare Moleküle klassifizieren. Unter den planaren Metall-Pc (MePc) ist CuPc besonders häufig untersucht worden. Einzelne CuPc-Moleküle konnten bereits in den 1950er Jahren in den berühmten FEM-Bildern von E.W. Müller abgebildet werden [Mel58]. CuPc ist aber auch eines der ersten molekularen Adsorbate, das im STM unter UHV-Bedingungen auf einer polykristallinen Silber Oberfläche mit submolekularer Auflösung abgebildet werden konnte [Gim87]. Bald darauf konnten für CuPc auch auf Cu(100) Abbildungen mit hoher Auflösung erzielt werden [Lip89]. Der beobachtete Kontrast einzelner Moleküle wird mit Hückel Molekülorbital-Berechnungen interpretiert. Seither wird CuPc mit dem STM von vielen Gruppen auf verschiedenen Substraten mit unterschiedlichen Bedeckungen untersucht. So wurde CuPc auf GaAs(110) [Möl90], Graphit und MoS₂ [Miz90, Lud94, Dek97], Si(100) und Si(111) [Kan95], Ag(111) [Gra96], Si(100)2×1 [Mae96], H-passiviertem Si(111) [Nak97] und auf Si(111) [Hie00] studiert. Auf einer misorientierten Ag(110) Oberfläche wird eine, durch die Adsorption von CuPc induzierte Facettierung gefunden [Böh97]. Kodeposition von CuPc und C₆₀-Fullerenen auf Au(111) führt zur Segregation beider Komponenten [Stö01]. Einzelne, auf einer geordneten C₆₀-Domäne adsorbierte CuPc erscheinen im STM deutlich vergrößert, was durch eine exzentrische Rotation des CuPc-Moleküls erklärt wird. Die Rotation einzelner CuPc-Moleküle konnte ebenfalls auf einer Si(001)-2×1:H beobachtet werden [Her00]. In dieser Studie werden isolierte Dangling-Bonds durch STM stimulierte Desorption einzelner H-Atome

erzeugt, an die die CuPc-Moleküle mit der äußeren Benzo-Gruppe binden können. Durch die freie Rotation der Moleküle um diese Bindung bei Raumtemperatur erscheinen sie in etwa doppelter Größe.

Unter den planaren MePc sind in Mono- und Submonolagen-Bedeckungen auf Au(111) auch CoPc, NiPc und FePc studiert worden [Lu96, Hip96, Lu97]. Beim komplexeren Vanadyl-Oxid Pc (VOPc) auf Au(111) weist der intramolekulare Kontrast im Zentrum des Moleküls Knotenebenen auf [Bar00]. Zudem wird die elektronische Struktur von VOPc durch STS untersucht und mit Tunnelspektroskopie an einer planaren Metall-Isolator-Adsorbat-Metall Struktur verglichen [Hip00]. Experimente mit planaren Tunnel-Geometrien ermöglichen die globale Spektroskopie besetzter und unbesetzter Zustände, sowie inelastischer Prozesse. Beispielsweise kann durch die Untersuchung verschiedener MePc die reversible Oxidation bzw. Reduktion entweder dem zentralen Metallatom oder dem Pc-Liganden zugeordnet werden [Maz99].

Auf eine Ag/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° Überstruktur abgeschiedenes CoPc zeigt hohe Mobilität, wodurch die Ausbildung langreichweitig geordneter Schichten ermöglicht wird [Upw99]. Für MePc auf unterschiedlichen Substraten werden im Monolagen-Regime meist flach adsorbierende Moleküle festgestellt. Lediglich für ZnPc auf HOPG konnten im STM aufrecht stehende Moleküle mit zum Substrat paralleler Stapelachse identifiziert werden [Nai01]

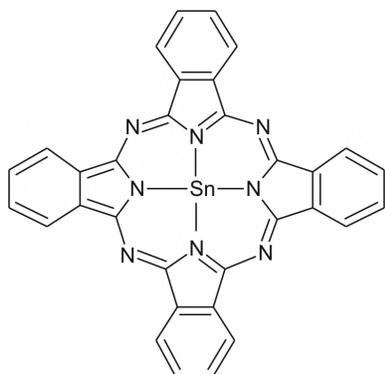
Mit dem STM sind auch das nicht planare PbPc [Pes92, Str96, Ott97] und SnPc [Wal00, Wal01, Lac02a] studiert worden. Für PbPc auf MoS₂ werden drei kristallographisch verschiedene Adsorbatstrukturen gefunden [Str96]. Besonders interessant ist, daß PbPc-Moleküle mit unterschiedlicher interner Struktur abgebildet werden konnten. Das Zentrum einzelner Moleküle erscheint entweder hell oder dunkel. Strohmaier et.al. erklären das mit unterschiedlichen Adsorptionsgeometrien des nicht planaren PbPc. Die Moleküle sind so adsorbiert, daß das Pb-Atom entweder über oder unter der Molekülebene liegt. Im STM ist daher entweder das aus dem Pc-Gerüst herausragende Pb-Atom oder das Pc-Gerüst mit einer zentralen Einbuchtung zu sehen.

Da die Morphologie der Monolage für das weitere Wachstum der Schicht bestimmend ist, ist die Charakterisierung der ersten Moleküllage von besonderem Interesse. Für eine globale Strukturanalyse eignet sich LEED: Es wird das Wachstum von metallfreiem Pc, CuPc und FePc von Monolagen bis hin zu mehreren 10 nm dicken Schichten auf Cu(100) sowie Cu(111) verglichen [Buc77]. Die dabei gefundenen Oberflächen-Strukturen stellen neue, nicht aus der Volumen-Kristallstruktur der Pc bekannte, Anordnungen der Moleküle dar. Eine LEED-Studie kommensurabler Überstrukturen von metallfreiem Pc und CuPc auf den Halbleiteroberflächen InSb(100) und InAs(100) zeigt die Balance zwischen intermolekularen und Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen [Yim02]. Experimente mit CuPc und Chlor-Indium-Pc auf den Schichtkristallen MoS₂ und SnS₂ demonstrieren den Einfluß auch schwach wechselwirkender Substrate auf das Wachstum [Eng94]. Vielfach genügen zur Modellierung der Adsorbat-Strukturen einfache, auf van-der-Waals-Wechselwirkungen beschränkte, molekularmechanische Simulationen.

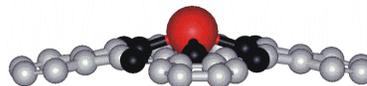
Allgemein sind Pc chemisch und thermisch sehr beständig und ihr hinreichend kleiner Dampfdruck bei Raumtemperatur erlaubt den Einsatz im UHV. Da die Moleküle sich bei Sublimation nicht zersetzen, können Schichten durch Aufdampfen präpariert werden.

5.1 Zinn Phthalocyanin (SnPc)

SnPc gehört zur Klasse der Metall(II)-Phthalocyanine und ist ein nicht planares Molekül, d.h. das Kerngerüst der konstituierenden Atome ist nicht koplanar. Seine Strukturformel ist in Abb. 5.1(a) gezeigt, (b) illustriert in der Seitenansicht den nicht planaren Charakter. Als Ursache dafür ist - bildlich gesprochen - das Sn-Atom zu groß für den zentralen Platz im Pc-Gerüst, so daß es aus der Molekülebene heraus gedrängt wird, zusätzlich wölbt sich das Pc-Gerüst in die entgegengesetzte Richtung. Experimente mit Röntgen- und Elektronenbeugung lokalisieren das Sn-Atom etwa 1 Å über dem inneren C₈N₈-Ring [Fri70, Rua99]. SnPc hat eine „federballartige“ Struktur, wie sie in Abb. 5.1(b) skizziert ist. Diese Gleichgewichtsstruktur des Moleküls in der Gasphase ergibt sich auch aus Berechnungen nach ersten Prinzipien [Day98].



(a) Strukturformel
(ohne Wasserstoffatome dargestellt)



(b) Schematische Seitenansicht

Abbildung 5.1: Zinn-Phthalocyanin (SnC₃₂H₁₆N₈); Das Molekül ist nicht planar, wie auch ab-initio Berechnungen [Day98] belegen.

SnPc-Schichten besitzen interessante optische Eigenschaften mit hohem Anwendungspotential für organische optoelektronische Bauelemente. Sie zeigen nichtlineare optische Eigenschaften, wie eine ausgesprochen hohe Suszeptibilität in 3. Ordnung. Die Ursache liegt in der molekularen Struktur begründet, da die an planaren Pc gemessenen Werte für χ^3 deutlich geringer ausfallen [Yam98a, Yam98b].

5.1.1 SnPc auf Graphit(0001)

Bestimmung der Gitterkonstanten

In den Abb. 5.2(a)-(d) sind periodische Strukturen auf zwei unterschiedlichen Längenskalen zu erkennen. Dabei soll zuerst die vom molekularen Adsorbat-Gitter resultierende Überstruktur mit Gitterkonstanten von der Größenordnung 1 nm analysiert werden. Die dem Adsorbat-Gitter überlagerte Struktur wird dann im folgenden diskutiert.

Die Strukturaufklärung von SnPc auf Graphit(0001) mit dem STM ergibt eine nahezu rechteckige primitive Elementarzelle. Bestimmt werden kann die Elementarzelle entweder einfach durch Ausmessen in den STM-Bildern oder im Fourier-Raum. Eine au-

tomatische Einheitszellen-Detektion gestattet ein auf FFT basierender Algorithmus der Bildverarbeitungs-Software SPIP*. Die Anwendung dieses Algorithmus auf die Bilder von Abb. 5.2 mit 20, 40 und 60 nm Kantenlänge ergibt im Mittel für die Beträge der Adsorbats-Gittervektoren $(14 \pm 1) \text{ \AA}$ bzw. $(11 \pm 1) \text{ \AA}$ und einen Winkel von $94^\circ \pm 4^\circ$. Zur Bestimmung der Orientierung der Moleküle in der Elementarzelle reicht die Auflösung leider nicht aus.

Für größere Ausschnitte einer ebenfalls defektfreien Moleküllage reicht die Anzahl der Pixel des STM-Bildes für den Algorithmus bzw. die FFT nicht mehr aus und die berechneten Gittervektoren weichen stark voneinander ab. Einzelne Moleküle sind nicht mehr durch ausreichend viele Pixel dargestellt, so daß die begrenzte Auflösung bei der Bestimmung ihrer Position zu erheblichen Ungenauigkeiten führt. Ebenso können Bildstörungen, Unregelmäßigkeiten oder Drift die Unbrauchbarkeit der automatischen Einheitszellen-Detektion bedingen. Zum Vergleich mit der Adsorbatschicht kann das Gitter wie in Abb. 5.2(c) im STM-Bild dargestellt und die ermittelte Elementarzelle überprüft werden.

Zur Berechnung der oben angegebenen Gittervektoren werden daher Bilder verwendet, die keine Bildstörungen oder Gitterfehler aufweisen. Auch ist beim Scannen darauf zu achten, daß Einschwingvorgänge, wie sie durch das Kriechen des Piezo nach einer Veränderung der Scan-Weite bzw. des Scan-Winkels auftreten, abgeklungen sind. Maßgeblich für die Genauigkeit aus STM-Bildern bestimmter Längen ist die Kalibrierung des Scanners. Wegen des nichtlinearen Verhaltens von Piezos ist sie nur für die jeweilige Längenskala exakt. Demzufolge ist eine Kalibrierung auf atomarer Skala für Auslenkungen im μm -Bereich ungeeignet und umgekehrt.

Die laterale Ausdehnung der SnPc-Domänen auf Graphit ist sehr groß, Abb. 5.2(a) zeigt einen defektfreien Ausschnitt mit 80 nm Kantenlänge. Die relativ geringe Aufdampftrate - etwa eine Monolage in 5 min - und die hohe Mobilität der SnPc-Moleküle auf dem schwach wechselwirkenden Graphit-Substrat ermöglichen das Wachstum großer Domänen. Darüberhinaus fällt in den Abb. 5.2(a)-(d) die variierende topographische Höhe einzelner Moleküle auf. Ihre scheinbare Höhe in den STM-Bildern ist entlang der Reihen in Richtung des kürzeren Gittervektor moduliert. Eine Beurteilung der Envelope erlaubt das in Abb. 5.3 dargestellte Höhen-Profil entlang der in Abb. 5.2(b) eingezeichneten Linie. Dabei entspricht die hohe Ortsfrequenz einzelnen SnPc-Molekülen, deren scheinbare Höhe um etwa $(0.8-0.9) \text{ \AA}$ mit einer Periode von etwa 15 Einzelmolekülen, bzw. ca. 15 nm moduliert ist.

Benachbarte Molekülreihen sind mit gleicher Periodenlänge moduliert, allerdings in ihrer Phase gegeneinander verschoben. In Abb. 5.2(d) ist die Höhenmodulation noch zu erkennen, darüber hinaus ist die interne Struktur einzelner Moleküle aufgelöst. Jedoch ist die typische, an ein vierblättriges Kleeblatt erinnernde Form planarer Pc durch die federballartige Struktur von SnPc nicht so deutlich ausgeprägt. Auch spiegeln die Moleküle im STM-Bild nicht die vierzählige Symmetrie ihrer Struktur wieder.

Eine mögliche Erklärung der beobachteten Höhen-Modulation bietet ein Moiré-Effekt: Zwei periodische Gitter überlagern sich, dabei entsteht eine, von den Gitterparametern der Einzelgitter und ihrer relativen Orientierung abhängige Überstruktur. Dieser Moiré-Effekt kann durch die Überlagerung der erster Monolage mit dem Substrat, aber auch durch Überlagerung von erster mit zweiter Moleküllage zu Stande kommen. Eine Unterscheidung der beiden Möglichkeiten auf Basis dieser STM-Aufnahmen allein ist leider nicht

*Scanning Probe Image Processor, Image Metrology

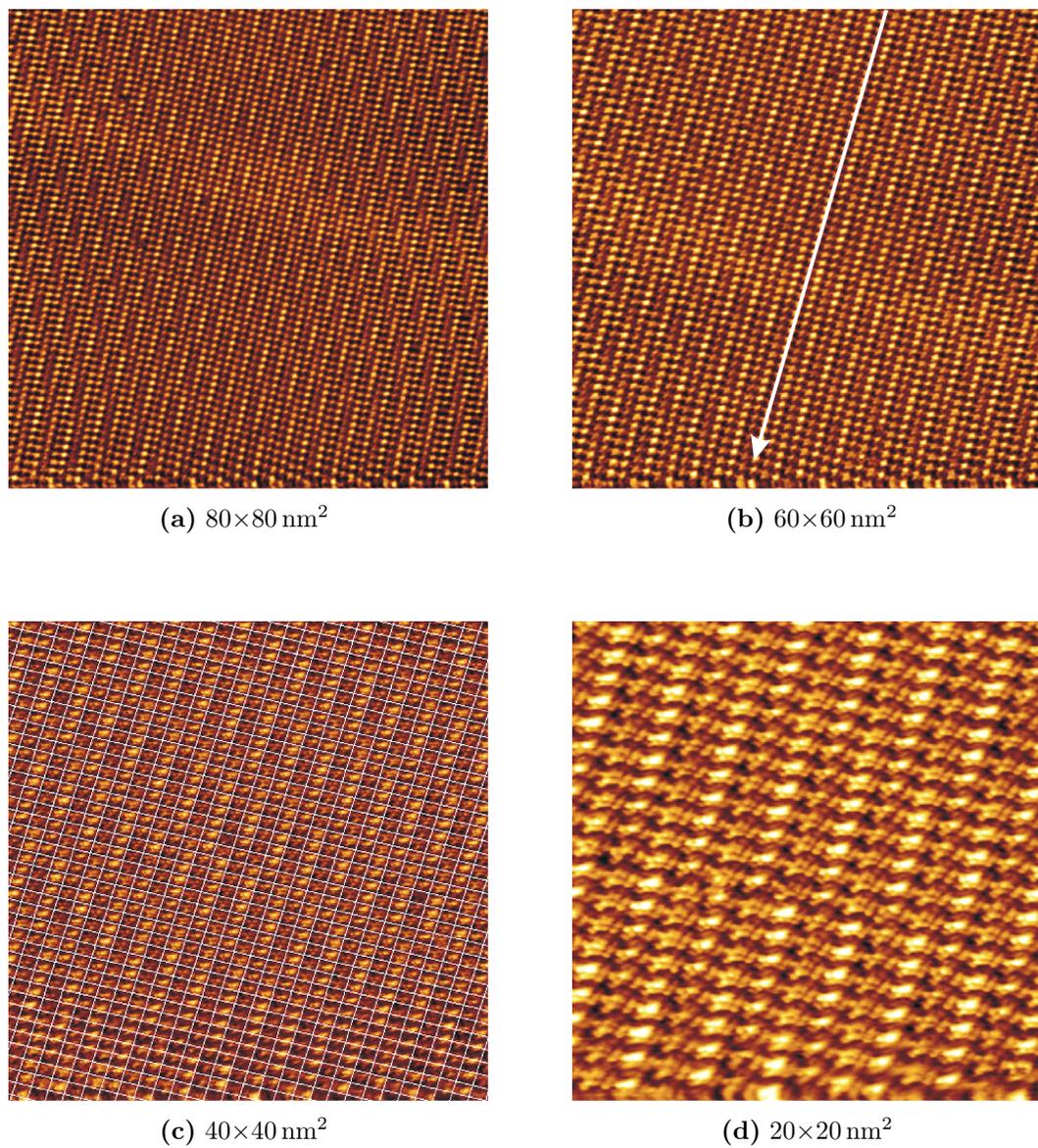


Abbildung 5.2: SnPc auf Graphit(0001), unterschiedliche Scan-Weiten(-848 mV, 241 pA).

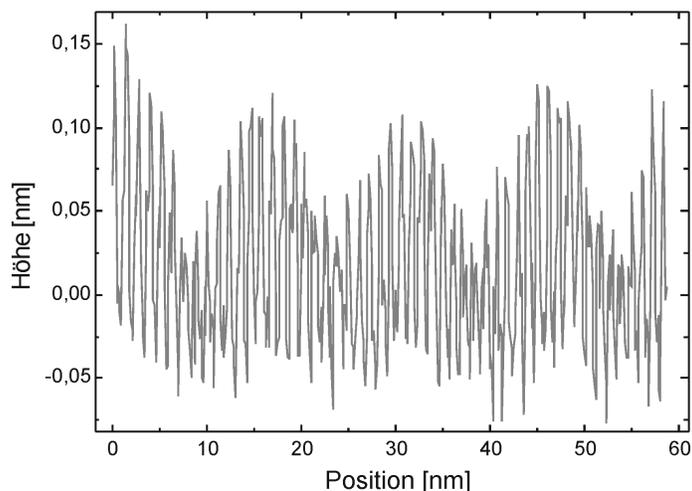


Abbildung 5.3: Höhen-Profil entlang der in Abb. 5.2(b) markierten Linie.

möglich. Das Moiré-Muster enthält Information über die einzelnen Gitter und kann zur Strukturaufklärung benutzt werden, wie z.B. bei Adenin-Bilagen [Rei01] oder PTCDA-Monolagen auf Graphit [Hos94] gezeigt wurde.

Eine alternative Erklärung ist, daß es sich bei der gemessenen Höhen-Modulation um tatsächlich vorliegende Topographie handelt. Das bedeutet, die SnPc-Schicht ist nicht völlig planar, vielmehr sind einzelne Molekülreihen gewölbt. Der Kontrast im STM resultiert immer aus einer Kombination elektronischer und topographischer Eigenschaften der Probe. Eine Unterscheidung ausschließlich anhand der STM-Bilder bzw. eine separate Messung ist prinzipiell nicht möglich. Aus diesem Grund kann keines der beiden diskutierten Modelle verifiziert werden. Durch molekularmechanische Simulationen könnte festgestellt werden, ob für die bestimmte Elementarzelle eine Wölbung der Schicht energetisch vorteilhaft wäre.

SnPc-Schichten ohne Höhenmodulation

Die in den Abb. 5.2 beobachtete Höhen-Modulation einzelner Moleküle konnte nicht bei allen untersuchten SnPc-Schichten auf Graphit festgestellt werden. STM-Bilder, die für alle Moleküle identische Höhen aufweisen, sind in Abb. 5.4 dargestellt. Einzelne Moleküle bestehen aus einer zentralen Erhebung, die von tiefer liegender Feinstruktur umgeben ist. Dieser Kontrast des SnPc ist konsistent mit einem, auf dem Graphit-Substrat adsorbierten Pc-Ring und nach obenweisendem Sn-Atom. Insbesondere der Vergleich mit den Experimenten auf Ag(111) (s. 5.1) unterstützt diese Annahme. Auf Silber ergibt sich bei Adsorption des Sn-Atoms direkt auf dem Substrat und darüber liegendem Pc-Ring im STM-Bild eine völlig andere intramolekulare Struktur. In diesem Fall wird der vierzählige Pc-Ring mit einer Vertiefung in seinem Zentrum abgebildet. Auf Graphit zeigt das Sn-Atom von der Oberfläche weg. Da es die höchste Stelle des Moleküls ist, dominiert es aus geometrischen Gründen das STM-Profil. Entsprechend rührt die Feinstruktur um das zentrale Sn-Atom vom Pc-Ring her.

Die Struktur dieser Monolage kann durch eine Elementarzelle mit einem Betrag für beide Vektoren von $(14 \pm 1) \text{ \AA}$ und einem Winkel von $95^\circ \pm 5^\circ$ beschrieben werden. Eben-

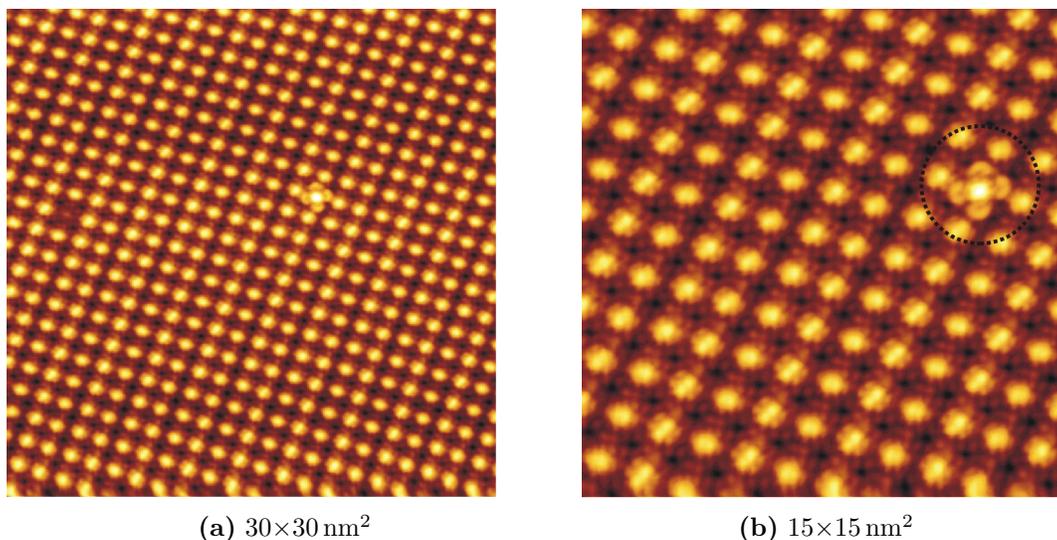


Abbildung 5.4: SnPc auf Graphit(0001); Dicht gepackte Lage mit zusätzlichem Molekül und Fehlstelle (1.00 V, 0.10 nA).

so enthält jede Elementarzelle ein Molekül, jedoch ist ihre Fläche etwa 25 % größer als für die vorher diskutierten Schichten mit Höhenmodulation. Die veränderte Periodizität dieses Adsorbat-Gitters kann die Ursache dafür sein, daß hier kein Moiré-Muster beobachtet wird. Andererseits kann die Differenz in der molekularen Packungsdichte auch als Indiz dafür gewertet werden, daß die beobachtete Höhenmodulation tatsächlich auf eine Wölbung der dichter gepackten Struktur zurückzuführen ist.

Auf der dicht gepackten Lage ist noch ein einzelnes Molekül der zweiten Lage adsorbiert, in Abb. 5.4(b) durch den Kreis markiert. Seine Position entspricht genau einem Gitterplatz der darunter liegenden Monolage und es kann deswegen genau einem Molekül der Monolage zugeordnet werden. Die laterale Ausdehnung dieses zusätzlichen Moleküls ist mit ca. 2 nm etwas größer, als von seiner Struktur zu erwarten wäre. Allerdings werden mit dem STM erhabene Strukturen, deren Abmessung mit dem Radius des Spitzenapex vergleichbar ist, vergrößert abgebildet. Im Gegensatz zu den Molekülen der Monolage spiegelt das STM-Bild bei diesem Molekül sehr schön die vierzählige Symmetrie der SnPc-Struktur wider. Die Höhe des Moleküls der zweiten Lage liegt etwa 0.5 \AA über den Sn-Atomen der Monolage. Dieser Wert ist deutlich kleiner als die geometrische Höhe von SnPc-Molekülen.

Dafür können verschiedene Gründe verantwortlich sein: Zum einen ist für den Ladungstransport durch das Molekül die elektronische Kopplung zur Elektrode sehr wichtig. Liegt zwischen dem Molekül in zweiter Lage und der Monolage eine schlechtere elektronische Kopplung als zwischen Monolage und Substrat vor, muß für konstanten Tunnelstrom der Spitze-Probe-Abstand über dem Molekül so weit reduziert werden, daß diese lokal geringere Leitfähigkeit kompensiert wird. Daher wird ein elektronisch schlecht angebundenes Molekül mit relativ geringer scheinbarer Höhe abgebildet. Zum anderen kann die geringe Höhe geometrisch bedingt sein. Wie eingangs diskutiert, sind SnPc-Moleküle nicht planar und ihre Struktur erinnert an die eines Federballs. Dadurch könnte bei Adsorption in zweiter Lage eine Stapelung der Moleküle ineinander vorliegen. Eine ähnliche Konfiguration

ist bereits aus der Volumenstruktur* des ebenfalls nicht planaren PbPc bekannt, die Pb-Atome haben dabei besonders geringen Abstand zueinander [Uke73]. Für eine Stapelung der Moleküle ineinander wird eine hohe elektrische Leitfähigkeit entlang der Stapelachse, getragen durch die Metall-Atome, postuliert. Der van-der-Waals-Durchmesser von Sn beträgt etwa 4.3 Å und ist damit deutlich größer als die gemessene Höhe. Da das zusätzliche Molekül mit dem Sn-Atom eindeutig nach oben weist, sich genau über einem Molekül der Monolage befindet und eine Stapelung gleich orientierter Moleküle bedeutend günstiger ist, ist dies ein weiteres Indiz dafür, daß auch die Moleküle der Monolage mit nach oben weisenden Sn-Atomen adsorbieren.

In Abb. 5.4(a) erscheint links noch ein zusätzlicher Defekt als topographische Vertiefung. Relativ zu den Molekülen der Monolage beträgt seine Tiefe etwa 1.0 Å. Für die Natur dieses Defekts sind verschiedene Möglichkeiten in Betracht zu ziehen: Da das Ausgangsmaterial eine Reinheit von 97 % hat, sind Verunreinigungen als Ursache denkbar. In Frage kämen planare MePc, die verglichen mit dem nicht planaren SnPc im STM-Profil geringere Höhe hätten. Jedoch zeigt der Defekt keine interne Struktur, die mit einem Pc-Molekül vereinbar wäre. Andererseits könnten einzelne SnPc-Moleküle mit dem Sn-Atom direkt an der Oberfläche adsorbiert sein. Das STM würde dann den Pc-Ring abbilden. Diese unterschiedlichen Adsorptionsgeometrien sind bereits vom nicht planaren PbPc auf MoS₂ [Str96], sowie für SnPc auf Ag(111) [Lac02a] bekannt. Alle Versuche mit der STM-Spitze eine Kraft auf normale SnPc-Moleküle auszuüben, um einen Umschaltvorgang zu induzieren, blieben erfolglos. Die plausibelste Erklärung dieser Defekte sind einfache Fehlstellen. Ist der Radius der Spitze nicht ausreichend klein und das Aspektverhältnis nicht groß genug, wird unter Umständen der Boden einer Vertiefung nicht erreicht. Durch diesen Spitzeneffekt könnte die geringe Tiefe von 1.0 Å begründet werden.

Winkel zwischen Adsorbat- und Substrat-Gitter

Um die Kommensurabilität eines Adsorbats beurteilen zu können ist neben den Gittervektoren der Winkel zwischen Adsorbat- und Substrat-Gitter eine weitere wichtige Information. Bei Submonolagen kann durch atomare Auflösung des Substrats in direkter Nachbarschaft einer Adsorbatinsel die relative Orientierung bestimmt werden. Für geschlossene Monolagen soll hier eine weitere Möglichkeit vorgestellt werden.

Zuerst wird die Adsorbatschicht mit molekularer Auflösung abgebildet. Anschließend wird der Tunnelwiderstand stark verkleinert, indem die Tunnelspannung herab und der Tunnelstrom herauf gesetzt werden. Die Rückkopplung verringert dann den Spitze-Probe-Abstand so weit, daß starke Wechselwirkung zwischen Spitze und Molekülen zu einer Abtragung der Adsorbatschicht innerhalb des Scan-Bereichs führt. Analog kann auch die laterale Manipulation einzelner Moleküle erfolgen [Gim97].

In Abb. 5.5(a) werden die Moleküle zuerst mit für SnPc üblichen Tunnelparametern gescannt. Anschließend wird der Tunnelwiderstand um nahezu Faktor 500 reduziert und im darauf folgenden Bild in Abb. 5.5(b) an derselben Probenstelle das Graphit-Substrat abgebildet. Allerdings ist durch das Entfernen der SnPc-Moleküle die Spitze nicht sehr stabil und infolgedessen die Abbildungsqualität nicht besonders gut. Dennoch reicht die Auflösung aus um die atomare Orientierung des Graphits zu bestimmen. Durch den Vergleich der Substrat- mit der Adsorbat-Orientierung kann ein Winkel von 14° zwischen den

*monokline Phase

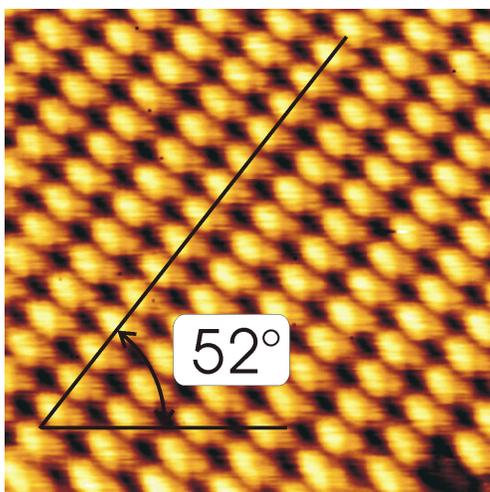
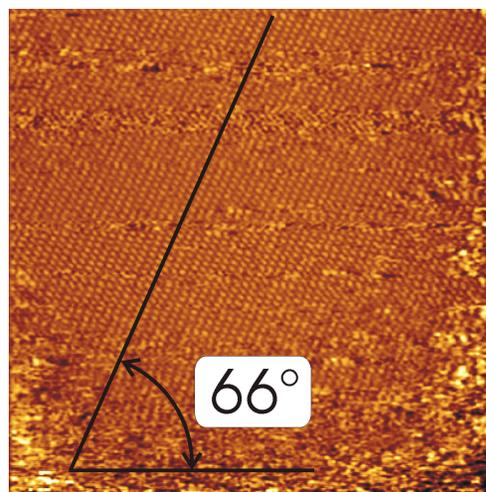
(a) +0.946 V, 0.096 nA, $15 \times 15 \text{ nm}^2$ (b) +0.033 V, 1.67 nA, $15 \times 15 \text{ nm}^2$

Abbildung 5.5: SnPc auf Graphit, gleicher Probenausschnitt; Die Verringerung des Tunnelwiderstands um mehr als zwei Größenordnungen führt dazu, daß die Adsorbatschicht weggeschoben und dadurch das Substrat sichtbar wird.

Hauptachsen bestimmt werden. Allerdings kann diese Winkelmessung von vorherrschender Drift beträchtlich verfälscht werden. Beispielsweise schließen die $[\bar{1}\bar{1}20]$ -Richtungen des Graphits in Abb. 5.5(b) einen Winkel von etwa 70° statt 60° ein. Da aber die vermessene $[10]$ -Adsorbat- und $[\bar{1}\bar{1}20]$ -Substrat-Richtung nicht sehr stark voneinander abweicht verringert sich der Einfluß der Drift.

Der anschließend abgebildete vergrößerte Scan-Bereich in Abb. 5.6 beweist, daß die Adsorbatschicht dabei tatsächlich abgetragen worden ist. Die entfernten Moleküle können auf der Monolage diffundieren und zwischenmolekulare Kräfte führen zur Ausbildung langer linearer Ketten. Vergleichbare Molekülketten sind auch für größere Bedeckungen von SnPc auf Graphit charakteristisch.

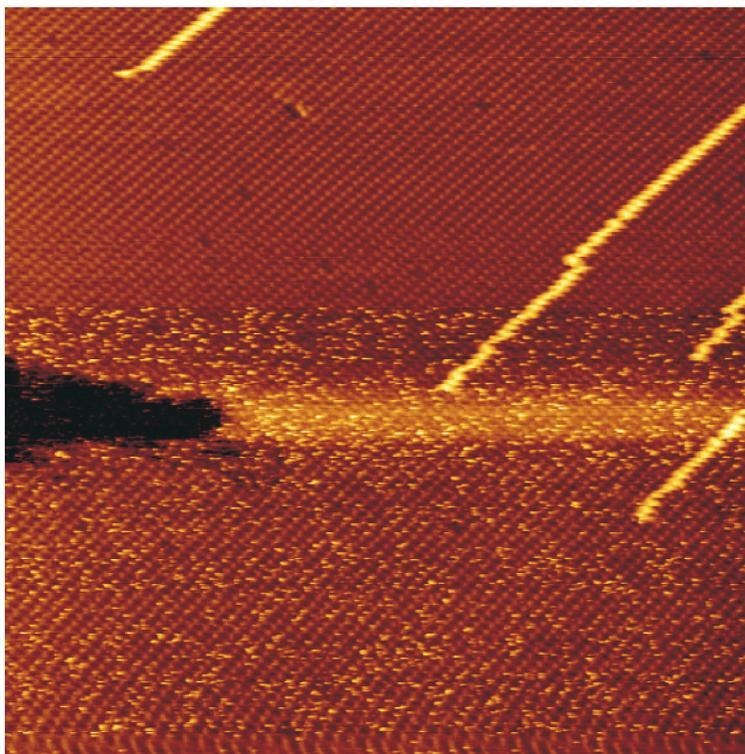


Abbildung 5.6: Übersichtsbild, nachdem durch Verringerung des Tunnelwiderstands das Substrat in einem kleinen Fenster abgebildet worden ist (1.22 V, 167 pA, $100 \times 100 \text{ nm}^2$).

5.1.2 SnPc auf Ag(111)

Außer auf Graphit(0001) werden SnPc-Schichten noch auf einer (111)-orientierten Ag-Einkristall-Oberfläche untersucht. Das Substrat wird entsprechend der in 3.4.1 beschriebenen Prozedur vorbereitet und weist große atomar flache Terrassen auf. Die Qualität des Substrats wird durch LEED überprüft: Reflexe zweiter und dritter Ordnung sind scharf, mit gutem Kontrast zum Hintergrund. Untersucht worden sind bei Raumtemperatur aufgedampfte Submonolagen. Multilagen sind unter verschiedenen Bedingungen abgeschieden worden und ihre Morphologie wird miteinander verglichen. Auch kann eine Monolage durch thermische Desorption der Multilagen präpariert werden.

Submonolage

Abgeschieden wird mit geringer Aufdampftrate auf das auf Raumtemperatur befindliche Substrat. Vor den STM-Messungen wird durch LEED überprüft, ob die Präparation langreichweitig geordneter Schichten gelungen ist. Die STM-Bilder belegen die Koexistenz einer geordneten und einer ungeordneten Phase. Abb. 5.7 zeigt Phasengrenzen zwischen geordneten und ungeordneten Bereichen. Im linken oberen Teil des Bildes ist ein Nukleationszentrum für eine geordnete Domäne zu erkennen. Das weitere Wachstum dieses Keims durch Anlagerung von SnPc-Molekülen aus der ungeordneten Phase ist aufgrund der ungenügenden lateralen Mobilität der Moleküle unterdrückt. Die Orientierung der Molekülstruktur innerhalb des Keims ist, entsprechend der sechszähligen Symmetrie der dicht gepackten (111)-Oberfläche, um 120° verdreht. Ein weiteres Indiz für die geringe laterale Beweglichkeit von SnPc auf Ag(111) ist, daß die Domänengrenze der größeren Insel im unteren Bildteil weder eine Vorzugsrichtung noch die Tendenz zur dichten Packung zeigt. Entlang der Phasengrenze treten viele energetisch ungünstige Kinken auf.

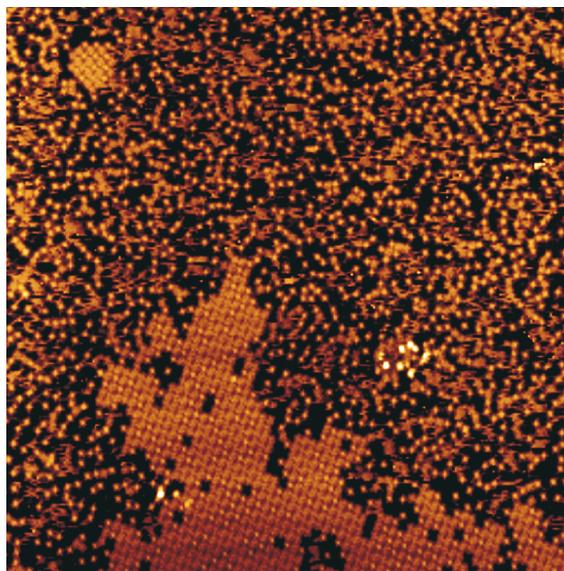


Abbildung 5.7: SnPc auf Ag(111); Koexistenz einer geordneten und ungeordneten Phase, links oben ist ein Keim einer geordneten Domäne sichtbar (896 mV, 152 pA, $100 \times 100 \text{ nm}^2$).

Innerhalb der ungeordneten Phase prägt sich eine Nahordnung in Gestalt molek-

larer Ketten bzw. Aggregationen aus. Höhere Auflösung dieser Nahordnung konnte in Abb. 5.8(a) erzielt werden. Attraktive intermolekulare Kräfte führen zur Ausbildung solcher Ketten, ein Beispiel ist durch die Ellipse markiert. Zur Simulation der intermolekularen Kräfte, die zum Wachstum geordneter Schichten führen, genügen bereits van-der-Waals-Kräfte [Yim02]. Der Abstand und die Orientierung der Moleküle in den Ketten ist vergleichbar mit dicht gepackten Monolagen verschiedener Pc. Die im Bild auftretenden horizontalen Streifen in Scan-Richtung rühren von der Mobilität einzelner Moleküle her, die sehr wahrscheinlich durch Wechselwirkung mit der Tunnelspitze induziert wird. Die Ausbildung kurzer, mehr oder weniger linearer molekularer Ketten wird bereits für CuPc auf Ag(110) Terrassen [Böh97] sowie für SnPc auf Graphit(0001) und Au(111) [Wal01] beobachtet. Darüberhinaus können in Abb. 5.8(a) auch einzelne Moleküle identifiziert werden, deren Umriß die vierzählige Symmetrie des Moleküls widerspiegelt. Unter der Annahme, eine Achse des Moleküls sei parallel zu einer $[\bar{1}10]$ -Richtung der sechszähligen (111)-Oberfläche ausgerichtet, ergeben sich drei äquivalente Orientierungen. Modelle dafür sind in Abb. 5.8(b) skizziert und je ein Beispiel ist in Abb. 5.8(a) durch ein Kreuz markiert. Entsprechend liegt die zweite Molekülachse dann in Richtung der Winkelhalbierenden dicht gepackter Substratrichtungen. Auch innerhalb der molekularen Ketten entspricht die Orientierung der Moleküle einer dieser drei möglichen Richtungen, was die relative Stärke der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung hervorhebt. Überdies fällt auf, daß nahe beieinander liegende Einzelmoleküle nicht zu Ketten aggregieren, falls die Nachbarn unterschiedliche Orientierung haben. Ein Beispiel dafür ist durch das Rechteck im unteren Teil von Abb. 5.8(a) markiert.

Die ungeordnete Phase kann am besten als eingefrorene zweidimensionale molekulare Gasphase beschrieben werden. Dabei reduziert die starke Wechselwirkung zwischen SnPc und Ag(111) die Mobilität der Moleküle. Andernfalls würde die molekulare Diffusion im Zusammenwirken mit intermolekularen Kräften zur Kondensation der molekularen Gasphase in eine geordnete Schicht führen. Auch Coronen, das ebenfalls über ein ausgedehntes konjugiertes Elektronensystem verfügt, zeigt auf Ag(111) starke Adsorption [Lac02b]. Bei dem etwas kleineren dreizähligen Sub-Phthalocyanin-Molekül auf Ag(111) wird ebenfalls die Koexistenz einer kristallinen und gasförmigen Phase festgestellt [Ber01]. Allerdings sind bei dieser Raumtemperatur-Studie die beiden Phasen im dynamischen Gleichgewicht miteinander. Durch statistische Analyse der STM-Daten konnten die Diffusionsbarriere und die Kondensationsenergie abgeschätzt werden.

Die Abbildung von SnPc-Molekülen mit submolekularer Auflösung gestattet die Unterscheidung zweier Spezies anhand ihres intramolekularen Kontrasts: das STM-Profil individueller Moleküle zeigt in deren Zentrum entweder eine scheinbare Erhebung oder Vertiefung.

Bereits Lu und Hips konnten bei ihren Untersuchungen verschiedener planarer MePc für NiPc und FePc auf Au(111) unterschiedliche scheinbare Höhen des Zentralatoms feststellen [Lu97]. Sie führen die scheinbare Erhöhung des Zentralatoms bei FePc auf eine Verstärkung des Tunnelstroms durch die elektronischen d-Zustände des Fe in der Nähe der Fermikante zurück. Entsprechend rührt die Vertiefung bei Ni daher, daß die Ni d-Zustände größeren energetischen Abstand zum Fermi-Niveau haben. Diese Interpretation ist konsistent für weitere planare MePc. Bei CuPc und CoPc konnten die topographischen Unterschiede zur chemischen Identifikation genutzt werden. Für gemischte Monolagen von CuPc und CoPc auf Au(111) konnten die Moleküle anhand der Höhe ihres Zen-

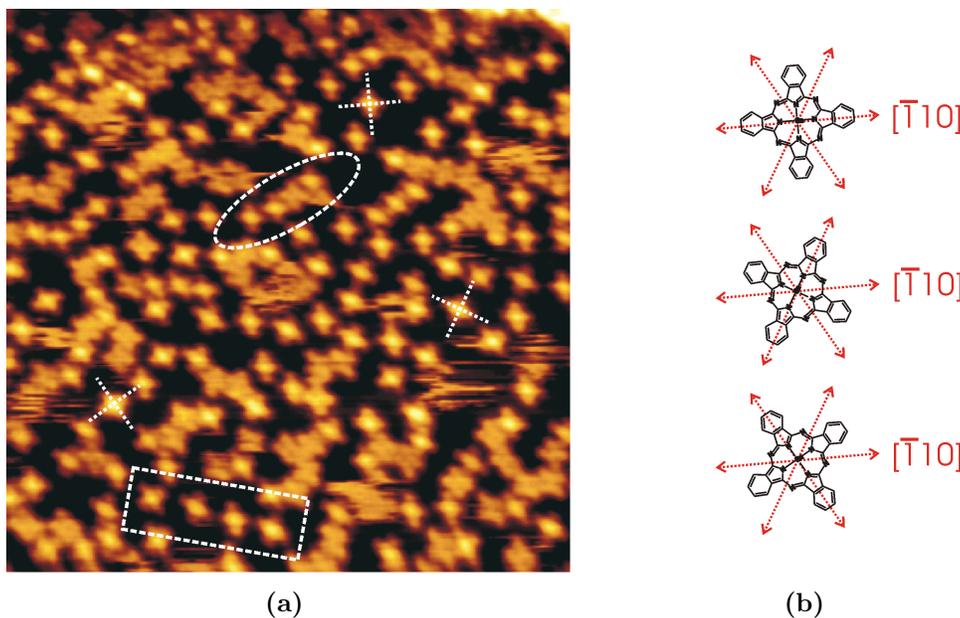


Abbildung 5.8: SnPc auf Ag(111) (a) höhere Auflösung der ungeordneten Phase (833 mV, 127 pA, $34 \times 34 \text{ nm}^2$); (b) Modelle der drei auftretenden Orientierungen einzelner Moleküle.

tralatoms unterschieden werden und damit an diesem ausgewählten System chemische Sensitivität des STM erzielt werden [Lu96, Hip96]. Analog ist die Unterscheidung von Ni- und Co-Tetraphenylporphyrin möglich [Scu00]. In einer EC-STM Studie erlaubt wiederum die scheinbare Höhe des Molekülzentrums die Diskriminierung von Fe-Protoporphyrin (Fe-PP) und metallfreiem PP [Tao96]. Zudem ist die interne Struktur des Fe-PP auch vom Oxidationszustand, beeinflussbar durch die Spannung an der Gegenelektrode, des Fe-Atoms abhängig. Auf Si(100) 2×1 hängt die interne Struktur einzelner CoPc-Moleküle von ihrer Adsorptionsposition ab [Liu02]. Liegt das Co-Atom auf den Dimer-Reihen zeigen STM-Bilder eine Vertiefung im Zentrum, liegt es zwischen benachbarten Dimer-Reihen erscheint das Zentrum erhaben.

Da bei diesen Experimenten keine Koadsorption verschiedener Pc vorliegt, sondern ausschließlich SnPc sublimiert wird, muß der unterschiedliche Kontrast in der Adsorption selbst begründet liegen. Das Ausgangsmaterial ist hinreichend rein, so daß Verunreinigungen mit Anteilen von mehreren Prozent ausgeschlossen werden können. Auch eine Zersetzung des Moleküls, z.B. die Ablösung des Sn-Atoms, durch die Sublimation kann wegen der hohen thermischen Beständigkeit der Pc ausgeschlossen werden.

Da es sich bei SnPc um ein nicht planares Molekül handelt, sind verschiedene Adsorptionsgeometrien als Ursache denkbar. Das Molekül kann entweder mit dem Sn-Atom direkt auf dem Substrat adsorbieren - das STM bildet dann das darüberliegende Pc-Gerüst ab - oder es kann mit dem Pc-Gerüst auf der Oberfläche adsorbieren, im STM-Bild dominiert entsprechend das Sn-Atom. Diese Differenzierung ist analog zu den Beobachtungen des ebenfalls nicht planaren PbPc auf MoS₂ [Str96]. Beide Adsorptionszustände sind schematisch in Abb. 5.9 skizziert. Da die unterschiedlichen Kontraste bei gleichen Abbildungsbedingungen mit derselben Spitze auftreten, können eine Abhängigkeit von den Tunnelparametern bzw. Artefakte durch die jeweilige Tunnelspitze ebenfalls ausgeschlossen werden.



Abbildung 5.9: Skizze zur Veranschaulichung der verschiedenen Adsorptionszustände.

Die mit dem STM beobachteten unterschiedlichen intramolekularen Strukturen können intuitiv den beschriebenen Adsorptionszuständen zugeordnet werden. Für den Fall der direkten Adsorption des Sn-Atoms auf dem Substrat - nachfolgend als konkave Adsorption bezeichnet - zeigen hoch aufgelöste Bilder einzelne Moleküle als vier quadratisch angeordnete Erhebungen mit einer Vertiefung in ihrer Mitte. Allerdings konnte diese Vertiefung nicht mit jeder aktuellen Spitzen-Konfiguration aufgelöst werden. Im Falle der konvexen Adsorption, d.h. das Pc-Gerüst adsorbiert direkt auf dem Substrat und das Sn-Atom zeigt vom Substrat weg - dominiert das Zentralatom die Abbildung. Es wird aufgrund der Faltung mit der Geometrie des Spitzenapex vergrößert abgebildet. Das Pc-Gerüst selbst erscheint tiefer als das Zentralatom, wobei die vier außen liegenden Benzo-Gruppen noch zu erkennen sind.

Bei den Ketten bzw. Aggregationen der ungeordneten Phase kommen sowohl Ketten, die entweder nur aus konkav oder konvex adsorbierten Molekülen bestehen, als auch gemischte Ketten vor. Signifikant unterschiedliche Längen konkaver, konvexer bzw. gemischter Ketten konnten nicht festgestellt werden.

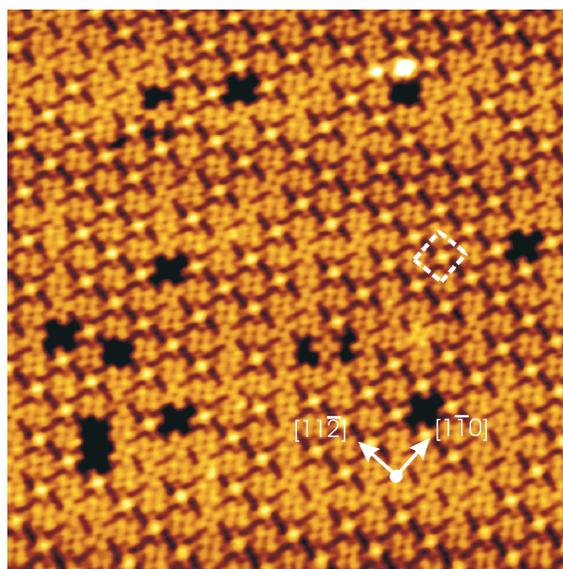


Abbildung 5.10: SnPc auf Ag(111), submolekulare Auflösung der geordneten Phase, die Orientierung des Substrats ist durch Pfeile angedeutet (896 mV, 93 pA, $30 \times 30 \text{ nm}^2$).

Besonders interessant sind hoch aufgelöste STM-Bilder der geordneten Phase. Wie schon in der ungeordneten Phase können wieder beide Adsorptionszustände identifiziert werden. Im Gegensatz zur ungeordneten Phase liegt hier nun eine mehr oder weniger

regelmäßige Anordnung konkav und konvex adsorbierter Moleküle vor. Zur kristallographischen Beschreibung muß daher eine Einheitszelle mit zwei-molekularer Basis definiert werden. In Abb. 5.10 ist eine Einheitszelle mit gestrichelten Linien hervorgehoben, dazugehörige Modelle sind in Abb. 5.11 dargestellt.

In der definierten Einheitszelle sind die Moleküle an den Eckpositionen konkav und das Molekül im Zentrum konvex adsorbiert. Um eine hohe Packungsdichte zu realisieren und dabei die van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen benachbarten Molekülen zu optimieren, muß das zentrale Molekül azimuthal relativ zu den anderen gedreht sein. Aus Symmetriegründen wurde für das Modell eine Rotation von 45° angenommen. Dieser Winkel ist im Einklang mit der Messgenauigkeit in den STM-Abbildungen. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, daß ein Symmetriebruch für die Wechselwirkung benachbarter Benzopyrrol-Gruppen energetisch vorteilhaft ist.

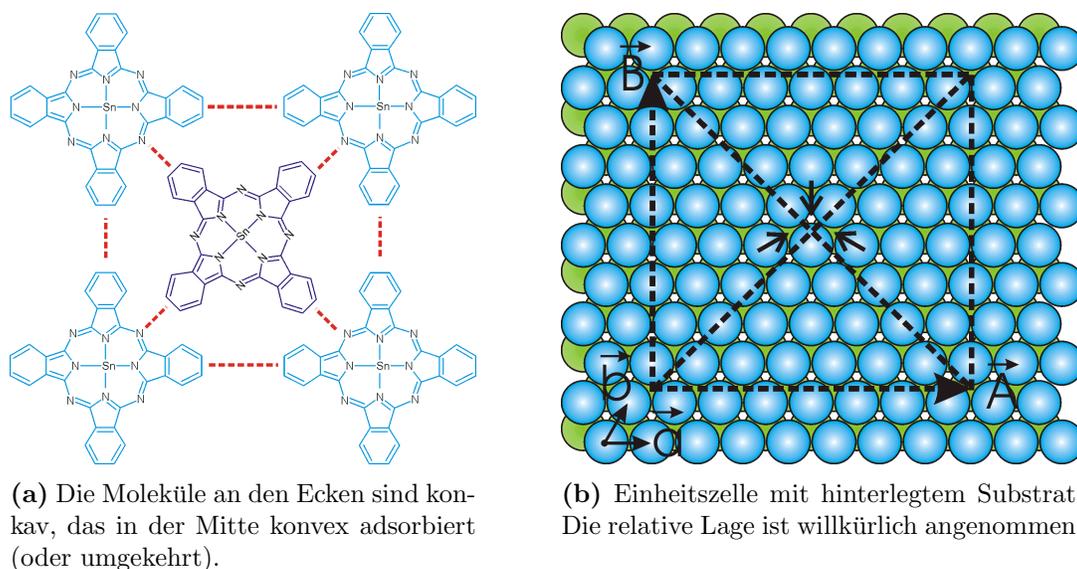


Abbildung 5.11: Modelle der Einheitszelle für SnPc auf Ag(111).

Die dicht gepackten (111)-Metalloberflächen weisen bevorzugt dreieckige Substrat-Inseln mit eingeschlossenen Winkeln von 60° auf. Der Grund dafür ist die geringe Energie dicht gepackter Stufenkanten in $[0\bar{1}1]$ bzw. äquivalenten Richtungen. Wegen der sechszähligen Symmetrie der (111)-Oberfläche schließen dicht gepackte Richtungen jeweils Winkel von 60° ein. Abb. 5.12 zeigt eine Anhäufung dicht gepackter Stufenkanten, die vom Adsorbat überwachsen worden sind. Dies eröffnet eine Möglichkeit, die Orientierung des Adsorbat-Gitters relativ zum Substrat zu bestimmen. Für \vec{A} wird dabei ein Winkel von 0° oder 60° zur $[0\bar{1}1]$ -Richtung des Substrats gefunden. D.h. eine Kante der Elementarzelle von SnPc auf Ag(111) verläuft parallel zu einer $[0\bar{1}1]$ -Richtung des Substrats, entsprechend der Substratsymmetrie existieren drei verschiedene Rotationsdomänen.

Durch Mittelwertbildung aus mehreren Datensätzen konnte für die angegebene Elementarzelle für die Beträge der Gittervektoren $(19 \pm 1) \text{ \AA}$ und $(20 \pm 1) \text{ \AA}$ mit einem eingeschlossenen Winkel von $90^\circ \pm 5^\circ$ ermittelt werden. Zusätzlich zeigt das LEED-Bild eine zwölfzählige Symmetrie der Reflexe erster Ordnung, mit jeweils 6 Reflexen parallel zu einer dicht gepackten Richtung des Substrats. Dies läßt auf einen Winkel der Adsorbatvektoren

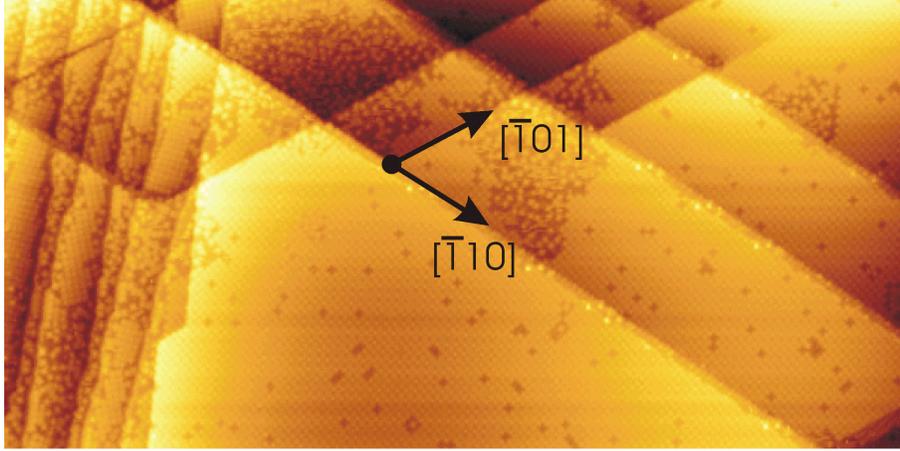


Abbildung 5.12: SnPc auf Ag(111); Das Bild zeigt viele Stufenkanten des Substrats, die miteinander Winkel von 60° einschließen (896 mV, 152 pA, $200 \times 100 \text{ nm}^2$).

ren von exakt 90° schließen. Unter der Annahme einer kommensurablen Überstruktur von SnPc auf Ag(111), begründet durch die starke Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung, können die experimentellen Befunde durch folgende Überstrukturmatrix konsistent beschrieben werden:

$$\begin{pmatrix} \vec{A} \\ \vec{B} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 7 & 0 \\ -4 & 8 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

wobei \vec{a} und \vec{b} primitive Gittervektoren der (111)-Oberfläche und \vec{A} und \vec{B} Gittervektoren des Adsorbats bedeuten. Da es für SnPc zwei verschiedene Adsorptionszustände gibt, ist zur kristallographischen Beschreibung eine zwei-molekulare Basis erforderlich. Sie besteht aus einem konkav und einem konvex adsorbierten Molekül und einem Basisvektor von $\frac{1}{2}(\vec{A} + \vec{B})$.

Eingehende Betrachtung der STM-Daten zeigt, daß die Moleküle an den Ecken der primitiven Elementarzelle stets konkav adsorbiert sind, wohingegen die Moleküle im Zentrum sowohl konkav als auch konvex adsorbiert sein können. In Abb. 5.13 sind zwei Einheitszellen hervorgehoben, die jeweils einer der beiden Möglichkeiten entsprechen.

Die statistische Analyse mehrerer STM-Bilder verschiedener Proben bzw. makroskopisch versetzter Probenausschnitte ergibt, daß die Moleküle im Zentrum der Einheitszelle in 30 % der Fälle konkav und entsprechend in 70 % der Fälle konvex adsorbiert sind. Faßt man nun die beiden Adsorptionszustände des SnPc im Zentrum der Elementarzelle als statistisches Zwei-Niveau-System auf, läßt sich aus der Wahrscheinlichkeitsverteilung mittels der klassischen Boltzmann-Faktoren bei bekannter Temperatur die Energiedifferenz extrahieren. Dabei entspricht der Zustand der konkaven Adsorption im Zentrum mit seiner geringeren Wahrscheinlichkeit dem angeregten bzw. energetisch höher liegenden Zustand.

$$\frac{p_{\text{konkav}}}{p_{\text{konvex}}} = \frac{\exp\left(-\frac{E_{\text{konkav}}}{k_B T}\right)}{\exp\left(-\frac{E_{\text{konvex}}}{k_B T}\right)} \quad (5.2)$$

In Gl. 5.2 wird durch die Bildung des Quotienten der Wahrscheinlichkeiten $p_{\text{konkav}}/p_{\text{konvex}}$ der Normierungsfaktor eliminiert. Für p_{konkav} und p_{konvex} werden die aus den STM-Bildern

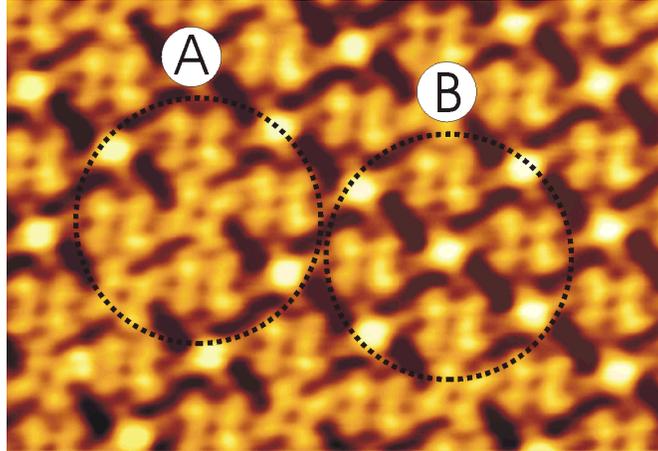


Abbildung 5.13: Ausschnitt aus Abb. 5.10 ($12 \times 8 \text{ nm}^2$), für das SnPc-Molekül im Zentrum der Einheitszelle sind beide Adsorptionszustände möglich. A hat eine Wahrscheinlichkeit von 30 %, B entsprechend von 70 %.

ausgezählten normierten Häufigkeiten eingesetzt. Unter der Annahme, daß das STM-Bild das thermische Gleichgewicht bei der Oberflächentemperatur von 50 K widerspiegelt, ergibt sich ein Energieunterschied für die Adsorptionszustände des SnPc-Moleküls im Zentrum der Einheitszelle von:

$$\Delta E = E_{\text{konkav}} - E_{\text{konvex}} = 3.5 \text{ meV}. \quad (5.3)$$

Jedoch ist es auch möglich, daß die Situation das thermische Gleichgewicht bei Raumtemperatur, also direkt nach der Präparation der Probe repräsentiert. Eine hohe energetische Barriere zwischen beiden Adsorptionszuständen des Moleküls im Zentrum der Einheitszelle würde dann eine Nichtgleichgewichts-Verteilung während der Abkühlung der Probe konservieren. Der daraus resultierende Fehler in ΔE würde fast eine Größenordnung betragen.

Verantwortlich dafür, daß das Molekül im Zentrum beide Adsorptionszustände einnehmen kann, wohingegen die SnPc an den Ecken stabil in ihrer konkaven Adsorption sind, können die unterschiedlichen Adsorptionsplätze sein. Das Modell in Abb. 5.11(b) zeigt, daß mit der in Gl. (5.1) angegebenen Überstrukturmatrix die Moleküle an den Ecken der Einheitszelle auch unter Einbeziehung der zweiten Substrat-Lage äquivalente Adsorptionsplätze aufweisen. In Abb. 5.11(b) werden für die Zentren der Moleküle willkürlich hcp-Plätze angenommen. Es wird ersichtlich, daß das Molekül im Zentrum der Einheitszelle einen um zusätzlich $\frac{1}{2}\vec{a}$ verschobenen Adsorptionsplatz hat. Leider läßt sich auf den STM-Ergebnissen basierend die absolute Lage der Adsorptionsplätze nicht bestimmen. Unter der Annahme, auch das SnPc-Molekül im Zentrum möchte einen Adsorptionsplatz mit höherer Symmetrie besetzen, stehen in unmittelbarer Umgebung zwei hcp-Plätze und ein fcc-Platz zur Verfügung, in Abb. 5.11(b) durch Pfeile markiert. Diese laterale Verschiebung ist zwar zu klein um mit dem STM detektiert zu werden, kann aber durch die veränderten Wechselwirkungen, auch zwischen den Molekülen, den beobachteten Energieunterschied bedingen. Deswegen kann entweder der um einen halben Gittervektor des Substrats verschobene Adsorptionsplatz oder die geänderten Wechselwirkungen dazu führen, daß die Energiedifferenz zwischen konkaver und konvexer Adsorption des Moleküls im Zentrum

der Einheitszelle in der Größenordnung von $k_B T$ liegt. Infolgedessen können beide Adsorptionszustände des SnPc im Zentrum der Einheitszelle mit meßbaren Wahrscheinlichkeiten beobachtet werden.

Multilagen

Um den Einfluß der Präparationsparameter auf das Schichtwachstum zu untersuchen sollen auf verschiedene Weise hergestellte Multilagen miteinander verglichen werden.

Zuerst erfolgt die Präparation durch Abscheiden größerer Bedeckungen bei einer erhöhten Substrattemperatur von etwa 150°C . Allerdings kann während des Aufdampfens in der Präparationskammer die Temperatur des Substrats weder kontrolliert noch beeinflusst werden. Daher wird das Substrat mit dem Probenheizer in der Analysenkammer auf die entsprechende Temperatur geheizt und zur Deposition durch den Linearmanipulator vor den Verdampfer in die Präparationskammer transferiert. Weil dieser Manipulator über keine Probenheizung verfügt, kühlt sich während der Beschichtungsdauer das Substrat ab. Jedoch ist für eine Temperatur von 150°C anzunehmen, daß keine großen Wärmeverluste durch Strahlung auftreten und die geringe Wärmeleitung nur eine langsame Abkühlung der Probe bewirkt.

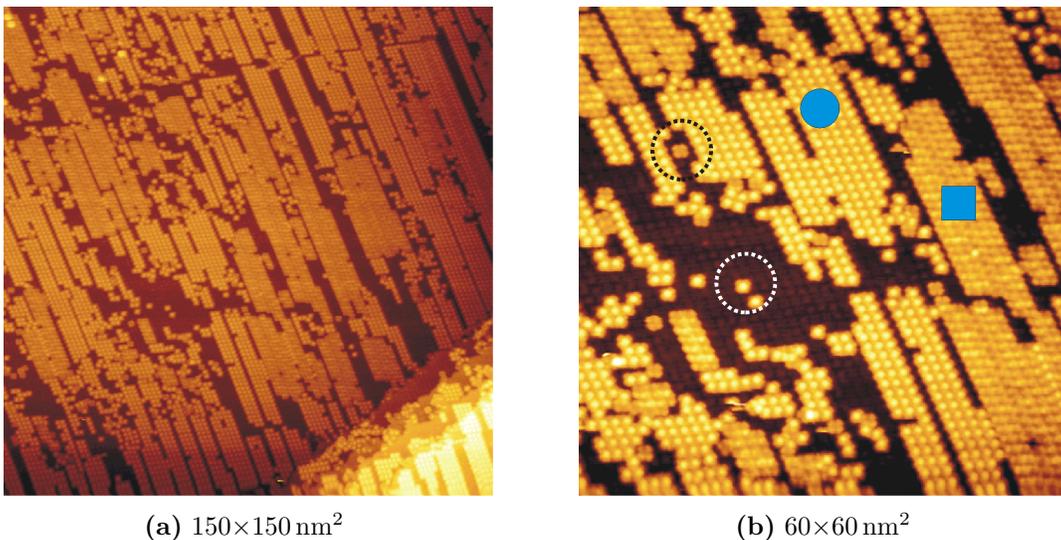


Abbildung 5.14: Nahezu 2 Monolagen SnPc, die bei einer Substrattemperatur von etwa 150°C auf Ag(111) abgeschieden worden sind (1.49 V, 67 pA).

Die STM-Bilder zeigen in vier bis fünf Moleküle breiten Reihen organisiertes SnPc der zweiten Lage. Dabei kann die Länge der Reihen bis zu 100 nm betragen. In der rechten unteren Ecke von Abb. 5.14(a) sind mehrere dicht aufeinander folgende Stufenkanten des Substrats zu sehen. Dabei haben die molekularen Reihen der obersten Terrasse die gleiche Orientierung wie auf der großen Terrasse. Benachbarte Reihen sind durch Abstände unterschiedlicher Größe separiert, wobei kleine Abstände mit einer Breite von bis zu drei Molekülen besonders häufig auftreten. In den Zwischenräumen der Reihen sind die Moleküle einzeln oder zu kleineren Aggregationen zusammengeschlossen. Höhere Auflösung zeigt die kleinere Scan-Weite in Abb. 5.14(b). Hier können zwei verschiedene Arten von

Reihen unterschieden werden: eine Art erscheint etwas höher bzw. heller, ein Vertreter ist durch den ausgefüllten Kreis in Abb. 5.14(b) gekennzeichnet. Zudem ist die Auflösung dieser Reihen etwas besser, einzelne Moleküle sind deutlich zu erkennen. Wohingegen die andere Art Reihe, markiert durch das ausgefüllte Quadrat, etwas tiefer bzw. dunkler ist und einzelne Moleküle nicht so gut zu erkennen sind. In den Zwischenräumen der Reihen ist die Struktur der darunter liegenden geordneten Monolage molekular aufgelöst. Vergrößerungen der Monolage zeigen größtenteils SnPc-Moleküle mit einer Vertiefung in ihrer Mitte, was auf konkave Adsorption schließen läßt. Aber einzelne Moleküle der Monolage zeigen den für die konvexe Adsorption charakteristischen Kontrast mit topographischen erhabenem Zentrum.

Die unterschiedliche scheinbare Höhe der zwei Arten von Reihen könnte wiederum durch die verschiedenen Adsorptionszustände des SnPc erklärt werden. Allerdings liegt hier innerhalb einer Domäne keine alternierende Anordnung konkav und konvex adsorbierter Moleküle vor, wie sie für Submonolagen beschrieben wurde. Vielmehr weisen alle Moleküle einer Domäne den gleichen Kontrast auf. Erklärt werden können die topographisch erhabenen Reihen dadurch, daß die Moleküle in dichter Packung konvex auf der Monolage adsorbiert sind, wie es für SnPc auf Graphit beobachtet wurde. Unterstützt wird diese Annahme auch durch die etwas bessere Auflösung respektive Unterscheidbarkeit einzelner Moleküle. Die STM-Abbildung dominieren die zentralen Sn-Atome, deren Separation gut zu erkennen ist. Bei den etwas tieferen Reihen weist entsprechend das Sn-Atom zur ersten Monolage hin. Die nach oben zeigenden benachbarten Pc-Ringe können nicht so deutlich voneinander unterschieden werden. Da beide Arten von Reihen in Bezug zur Scan-Richtung die gleiche Orientierung haben ist eine Anisotropie der Korrugation bzw. des Kontrasts, wie sie für viele Spitzen auftritt, als Ursache des Unterschieds auszuschließen. Gestützt wird die Hypothese der verschiedenen Adsorptionszustände der Multilagen dadurch, daß ein Unterschied in der topographischen Höhe bereits für einzelne Moleküle zu erkennen ist. Jeweils ein Beispiel für ein helleres bzw. dunkleres Einzelmolekül ist in Abb. 5.14(b) durch einen Kreis markiert. Dabei entsprechen die Höhen dieser Einzelmoleküle in etwa denen der dicht gepackten Reihen. Zudem zeigen die dunklen Moleküle eine Vertiefung in ihrer Mitte und die hellen Moleküle entsprechend eine Erhebung.

Eine durch Deposition bei Raumtemperatur präparierte Schicht zeigen die STM-Bilder in Abb. 5.15. Die Aufdampfrate war dabei in der selben Größenordnung wie für die in Abb. 5.14 abgebildete Probe. Im Übersichtsbild Abb. 5.15(a) sind auf drei Terrassen weitgehend ungeordnete Aggregationen zu erkennen, es bilden sich keine dicht gepackten Domänen aus. Die höhere Auflösung in Abb. 5.15(b) zeigt, daß die ungeordneten Multilagen auf kleinen Domänen einer geordneten Monolage aufgewachsen sind. An den Domänengrenzen auftretende Versetzungen sind durch Pfeile gekennzeichnet. Allerdings ist die Auflösung der Monolage für eine Bestimmung des Adsorptionszustands der SnPc-Moleküle nicht ausreichend. Die Gitterkonstanten der Monolage liegen im für Pc üblichen Wertebereich. Desweiteren ist im rechten oberen Bildteil von Abb. 5.15(b) eine Domänengrenze der Monolage zu erkennen. Die molekulare Orientierung der beiden Domänen ist entsprechend der Symmetrie des Substrats um 120° gegeneinander gedreht. Jeweils am Rand der ungeordneten Bereiche sind einzelne Moleküle mit ihrer typischen Form zu erkennen, Beispiele sind in Abb. 5.15(b) durch Kreise hervorgehoben. Verglichen mit bei erhöhter Temperatur des Substrats abgeschiedenen Schichten reicht bei Raumtemperatur die Mobilität der Moleküle auf der Monolage offenbar für geordnetes Multilagenwachstum,

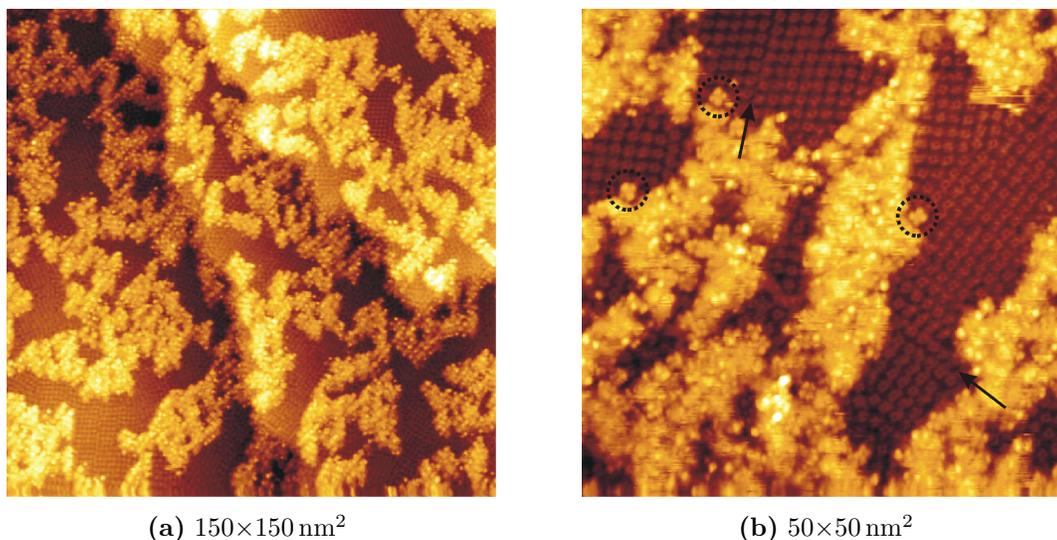
(a) $150 \times 150 \text{ nm}^2$ (b) $50 \times 50 \text{ nm}^2$

Abbildung 5.15: SnPc auf Ag(111), bei Raumtemperatur abgeschiedene größere Bedeckung (-964 mV, 132 pA).

wie in Abb. 5.14 gezeigt, nicht aus. Dieser Vergleich unterschiedlich präparierter Proben veranschaulicht die herausragende Bedeutung des Parameters Temperatur für das Schichtwachstum, besonders im Multilagen Regime.

Jedoch war vor der Herstellung dieser Probe die Präparation des Substrats nur durch LEED überprüft worden. Aus diesem Grund kann nicht völlig ausgeschlossen werden, daß die Multilagen Residuen einer unvollständigen Reinigung des Substrats sind. Bei einer Bedampfung wäre dann die Monolage in den Zwischenräumen gewachsen. Allerdings ist in den meisten Fällen die molekulare Orientierung der Monolage an den Rändern einer ungeordneten Aggregation dieselbe. Das spricht dafür, daß zuerst die Monolage gewachsen ist und dann durch weitere Deposition die Multilagen darauf abgeschieden worden sind.

Monolage durch thermische Desorption

Bei starker Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat weist die Monolage meist eine höhere Bindungsenergie als Multilagen auf. Multilagen, die durch schwächere intermolekulare Kräfte adsorbiert sind, können aufgrund ihrer geringeren Bindungsenergie leichter desorbieren. Beispielsweise ergeben Thermo-Desorptions-Spektroskopie Experimente (TDS) von CuPc auf Cu(100) eine deutliche Verschiebung der Multilagensdesorption zu niedrigeren Temperaturen [Sch94]. Dadurch eröffnet sich eine Möglichkeit exakte Monolagen-Bedeckungen herzustellen: Zuerst werden mehrere Lagen deponiert und anschließend die höheren Bedeckungen durch gezieltes Heizen der Probe thermisch desorbiert. Idealerweise wird der Temperaturbereich zwischen Mono- und Multilagen-Desorption mittels TDS bestimmt, wozu aber ein empfindliches Massenspektrometer - beispielsweise ein Quadrupol-Massenspektrometer mit SEV - erforderlich ist. Leider stand für diese Experimente ein ausreichend empfindliches QMS nicht zur Verfügung.

Erfreulicherweise können für das untersuchte System die Parameter auch ohne TDS ermittelt werden. Tempern bis etwa 300°C führt zur Desorption der Multilagen, wobei die Monolage adsorbiert bleibt. Da SnPc auf Ag(111) eine hohe Bindungsenergie aufweist,

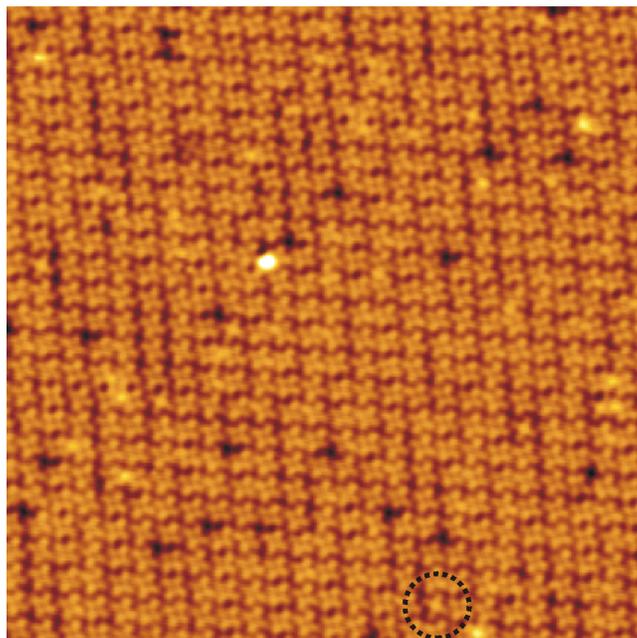
ist die Monolage auch bei der vergleichsweise hohen Temperatur von 300 °C noch stabil. Anhand von LEED ist eine schnelle Verifizierung einer langreichweitig geordneten Adsorbatstruktur möglich. Bereits 400 °C führen zur Zerstörung der langreichweitigen Ordnung, das LEED-Bild zeigt keine Reflexe mehr.

Abb. 5.16 zeigt STM-Aufnahmen der Monolage nach dem Tempern. Die Probe wurde in 30 min auf 300 °C geheizt, die Temperatur für 10 min gehalten und anschließend in 60 min auf Raumtemperatur abgekühlt. Ein durch Korrelations-Mittelung* gefilterter Bildausschnitt ist in Abb. 5.16(b) dargestellt.

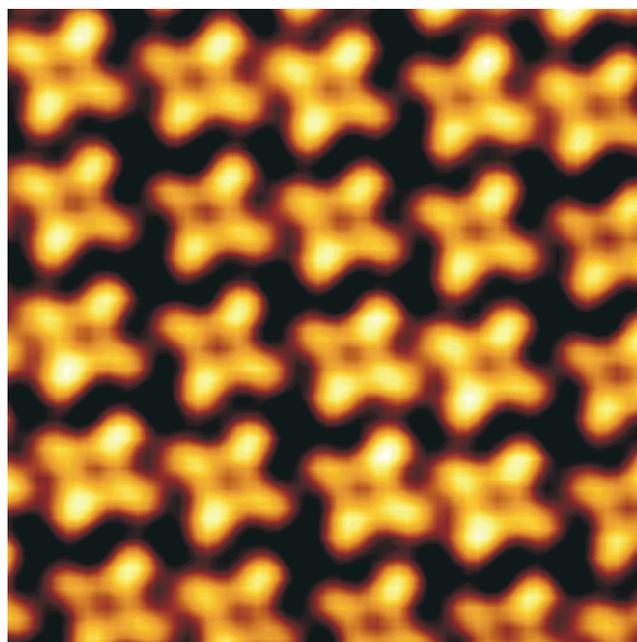
In den STM-Bildern nach der thermischen Desorption sind häufig noch kleine Überreste der Multilage zu erkennen, demzufolge führt Tempern bis 300 °C noch nicht zur vollständigen Desorption. Im Unterschied zu den bei Raumtemperatur abgeschiedenen Submonolagen sind nun alle SnPc konkav, d.h. mit zum Substrat weisenden Sn-Atom, adsorbiert. Die Moleküle zeigen die dafür charakteristische topographische Vertiefung in ihrem Zentrum. Desweiteren fallen in der Monolage relativ viele Unregelmäßigkeiten auf, bei denen kleine Abweichungen im Adsorbat-Gitter die Periodizität der Schicht stören. In 5.16(a) sind geringfügig vergrößerte nächste Nachbarabstände der Moleküle durch dunkel erscheinende Lücken augenfällig. Genaue Betrachtung der Umgebung dieser Defekte zeigt einzelne Moleküle, die nicht mehr vollständig sind. Aufgrund dessen ist von einer partiellen Dekomposition der Moleküle durch den Temperprozeß auszugehen. Die veränderten Gitterkonstanten sind dann die Folge einer Relaxation benachbarter Moleküle.

Der gemittelte Bildausschnitt in Abb. 5.16(b) zeigt einzelne Moleküle in hoher Auflösung. Die von der konkaven Adsorption her rührende topographische Vertiefung im Zentrum ist dabei sehr deutlich ausgeprägt. Dieser submolekulare Kontrast wird bereits in Abb. 5.16(a) deutlich und ist kein Artefakt der Mittelung. Zudem entspricht der Umriss einzelner Moleküle, der für Pc typischen Form eines vierblättrigen Kleeblatts. Weil diese Struktur durch Tempern bei 300 °C entstanden ist, liegt nahe, daß der konkave Adsorptionszustand mit zum Substrat gebundenen Sn-Atom der thermodynamisch stabile ist. Konkav adsorbierte SnPc sind auf Ag(111) metastabil und können durch Tempern in den konkaven Adsorptionszustand übergeführt werden. In der Monolage sind sie mit geringer Häufigkeit als Defekte vertreten, ein Beispiel ist in Abb. 5.16(a) eingekreist.

*beschrieben in Kapitel 4



(a) $35 \times 35 \text{ nm}^2$



(b) $7 \times 7 \text{ nm}^2$

Abbildung 5.16: Durch thermische Desorption erzeugte Monolage SnPc auf Ag(111); (b) zeigt einen gemittelten Bildausschnitt (1.22 V, 120 pA).

5.2 Palladium Phthalocyanin (PdPc)

Als weiterer Vertreter der MePc sind mit dem STM Mono- bzw. Submonolagen von PdPc auf Graphit(0001) sowie Ag(111) untersucht worden. Seine molekulare Struktur kommt der von SnPc gleich, mit einem Pd-Zentralatom anstelle des Sn. Im Gegensatz zu SnPc handelt es sich jetzt bei PdPc um ein planares Molekül. Die Präparation der Schichten erfolgt ebenfalls durch Vakuumsublimation der Moleküle unter UHV-Bedingungen auf die hochreinen Substrate bei Raumtemperatur.

5.2.1 PdPc auf Graphit(0001)

Auf Graphit können mit dem STM im Monolagen-Regime ohne jegliches nachpräparieren wohl geordnete homogene Schichten mit submolekularer Auflösung abgebildet werden. Dadurch wird die hinreichende Mobilität der Moleküle auf Graphit für das Wachstum geordneter Monolagen schon bei Raumtemperatur belegt.

In den Räumen zwischen geordneten Domänen bleibt das Substrat vom Adsorbat völlig unbedeckt, mit dem STM werden auch keine einzelnen Moleküle registriert. Die Kanten geordneter Inseln eignen sich zur Bestimmung der scheinbaren Höhe der Schicht gegenüber dem Substrat. Diese hängt zwar prinzipiell von der angelegten Tunnelspannung ab, liegt aber hier mit (2.0–2.5) Å im typischen Wertebereich für Monolagen flach adsorbierter, planarer Moleküle mit ausgedehntem π -Elektronensystem [Bar00].

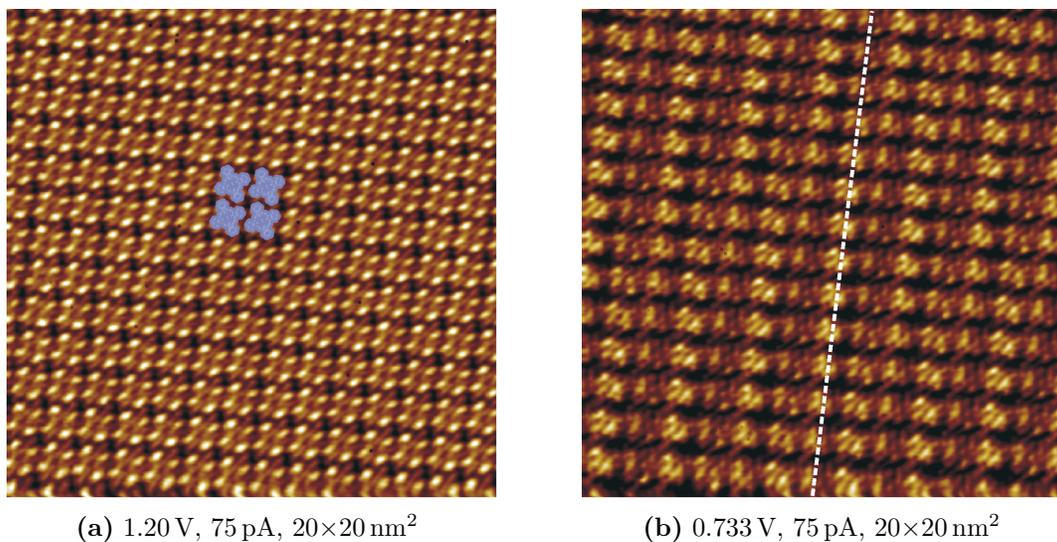


Abbildung 5.17: PdPc-Monolage auf HOPG(0001); Vergleich der submolekularen Struktur für verschiedene Tunnelspannungen.

Spannungsabhängigkeit des Kontrasts

Abb. 5.17 präsentiert zwei STM-Bilder etwa desselben Ausschnitts einer geordneten Domäne, der mit verschiedenen Tunnelspannungen unter sonst gleichen Bedingungen ab-

gebildet worden ist. Zwischen den beiden unterschiedlichen Kontrasten kann reversibel ohne feststellbare Schädigung der Probe hin und her geschaltet werden.

Für eine Tunnelspannung von 1.20 V weisen in Abb. 5.17(a) einzelne Moleküle deutlich die, von der Molekülstruktur intuitiv ableitbare und für parallel zum Substrat adsorbierte Pc charakteristische Gestalt eines vierblättrigen Kleeblatts auf. Zusätzlich sind im STM-Bild maßstäblich einige Moleküle eingezeichnet. Im submolekularen Kontrast erscheint das Zentrum der Moleküle, also die Position an der das Pd-Atom gebunden ist, etwas tiefer als das umliegende Pc-Gerüst. Wie bereits in 5.1 ausführlich dargelegt worden ist, hängt für die planaren MePc, wie CuPc, NiPc, CoPc und FePc die interne Struktur im STM von den elektronischen Zuständen des zentralen Metall-Atoms ab [Lu96, Hip96, Lu97]. Im Fall des PdPc weist eine „Restricted-Hartree-Fock“ Simulation der Molekülorbitale mit GAUSSIAN in der Nähe der Fermi-Energie keine Beiträge des Palladiums auf. Folglich ist die LDOS der relevanten Orbitale im Zentrum des PdPc geringer als am Liganden und es wird daher im Modus konstanten Stroms als Vertiefung abgebildet. Deswegen kann auch für PdPc der submolekulare Kontrast im STM mit der elektronischen Struktur der Moleküle ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung mit dem Graphit-Substrat begriffen werden.

Hingegen ist in Abb. 5.17(b) zwar dieselbe Periodizität wie in Abb. 5.17(a) ersichtlich, aber das Aussehen der Moleküle ist grundlegend anders. Die gestrichelte Linie in Abb. 5.17(b) soll der einfacheren Zuordnung der molekularen Reihen dienen. Wie schon für SnPc-Monolagen auf Graphit, tritt auch hier wieder eine deutliche Modulation des Kontrasts entlang molekularer Reihen auf. Gleichermaßen sind benachbarte Reihen gegenphasig moduliert. Im Gegensatz zu den SnPc-Schichten beschränkt sich hier das Moiré-Muster nicht auf die Modulation der scheinbaren Höhe einzelner Moleküle, sondern bringt signifikante Unterschiede in der submolekularen Struktur mit sich.

Wird die Tunnelspannung zu gering, nimmt der Anteil des Tunnelstroms durch das Molekül ab. Für konstanten Strom muß die auftretende Differenz vom Tunnelstrom direkt zum Substrats respektive vom Interferenzterm zwischen Molekül und Substrat kompensiert werden. Als Folge davon kann der Kontrast der Moleküle im STM gravierend von den berechneten Molekülorbitalen abweichen. Weil für ausreichend große Tunnelspannungen alle Moleküle identisch aussehen, handelt es sich in diesem Fall eindeutig um einen elektronischen und nicht um einen topographischen Effekt. Die Ähnlichkeit der Moiré-Muster von PdPc und SnPc auf Graphit stützt die Hypothese eines elektronischen Hintergrunds auch für SnPc auf Graphit.

Elementarzelle von PdPc

Die Länge beider Gittervektoren beträgt etwa (14 ± 1) Å, der eingeschlossene Winkel mißt $90^\circ \pm 5^\circ$. Dieses Adsorbat-Gitter paßt zu den Literaturwerten verschiedener MePc-Monolagen auf unterschiedlichen Substraten [Yim02]. Den von ihrer Geometrie sehr ähnlichen Elementarzellen werden ebenfalls flach adsorbierte Moleküle zugeordnet.

In Abb. 5.18 ist ein gerade verlaufender, etwa 2.5 nm breiter Graben zwischen zwei geordneten Domänen gezeigt, die eingezeichnete Linie ist parallel zu den molekularen Reihen. In der oberen Insel verläuft sie durch die Zentren der Moleküle, hingegen in der unteren Domäne liegt sie dann zwischen benachbarten Molekülen und demonstriert den lateralen Versatz beider Domänen um etwa einen halben Gittervektor des Adsorbats.

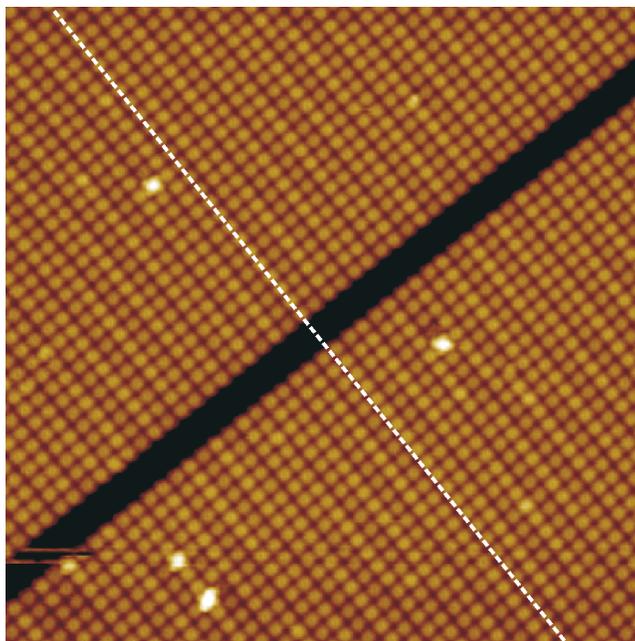


Abbildung 5.18: PdPc-Monolage auf HOPG(0001); Geradlinig parallel verlaufende Grenzen zweier geordneter Domänen (1.20 V, 118 pA, $54 \times 54 \text{ nm}^2$).

Augenfällig ist der gerade und parallele Verlauf beider Kanten. Auch in größeren Ausschnitten sind keine Kinken augenscheinlich. Dieser Effekt kann durch das Zusammenspiel von ausreichender Mobilität der Moleküle mit der energetischen Benachteiligung eventuell auftretender Kinken erklärt werden.

Umordnung einzelner Moleküle

Die Abb. 5.19(a)-(c) dokumentieren anhand von „Momentaufnahmen“ die Umordnung einzelner PdPc-Moleküle. Die Sequenz besteht aus, an etwa derselben Stelle hintereinander aufgenommenen STM-Bildern. An den tieferen bzw. dunkleren Ausschnitten ist die Adsorbatschicht nicht vollständig geschlossen. Diese Domänen des unbedeckten Substrats werden dabei von geordneten Molekülen eingeschlossen. Abb. 5.19(d) demonstriert mit geeigneten Tunnelparametern am unbedeckten Graphit erzielte atomare Auflösung. Der Scan-Winkel ist dabei der gleiche wie in den anderen Abbildungen. Es ergibt sich ein Winkel zwischen Substrat- und Adsorbat-Gitter von $9^\circ \pm 2^\circ$, der durch LEED-Messungen verifiziert werden konnte.

Für den direkten Vergleich hintereinander aufgenommener Bilder ist eine Kompensation der thermischen Drift notwendig. In den Ausschnitten von Abb. 5.19 sind einige Punkt-Defekte - zwei Admoleküle sowie zwei direkt benachbarte und eine einzelne Fehlstelle - enthalten. Ferner zeigen einzelne PdPc-Moleküle eine etwas größere scheinbare Höhe als die Moleküle der Monolage, ein Beispiel ist in Abb. 5.19(a) durch den Pfeil markiert. Allerdings erheben sie sich nur um etwa ein Fünftel der für Admoleküle beobachteten Höhe über die Monolage und sind deshalb wahrscheinlich keine zusätzlichen Moleküle. Die Natur dieser Defekte kann nicht aufgeklärt werden. Wichtig ist, die relative Position aller Punkt-Defekte verändert sich während der Sequenz nicht, was durch einfaches Abzählen

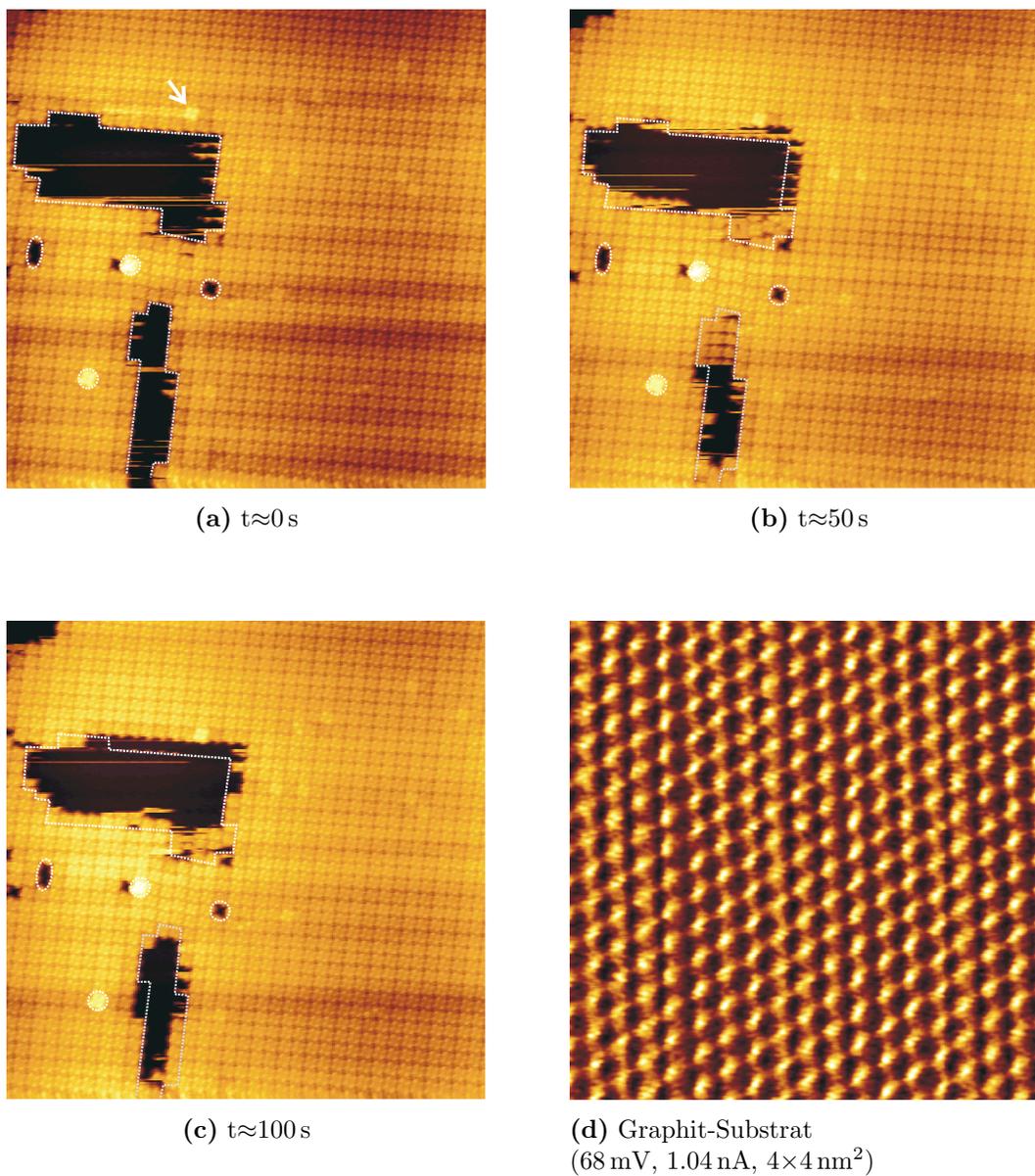


Abbildung 5.19: PdPc auf HOPG(0001); Serie aufeinander folgender Scans zur Illustration struktureller Änderungen der Probe ((a)-(c): 1.16 V, 76 pA, $50 \times 50 \text{ nm}^2$).

ihrer Koordinaten am Adsorbat-Gitter leicht bestätigt werden kann. Da eine kollektive Migration aller Punkt-Defekte in die gleiche Richtung mit gleicher Schrittweite äußerst unwahrscheinlich ist, kann daraus mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Stabilität ihrer absoluten Lage geschlossen werden. Diese Punkt-Defekte eignen sich daher als Referenz für den Vergleich aufeinander folgender STM-Bilder. Im ersten Bild der Serie wird die Ausgangskonfiguration der „Substrat-Inseln“ durch die gestrichelten Linien festgehalten. Diese Markierung wird dann auf die Bilder (b) und (c) übertragen, wobei die relative Position zu den diskutierten Referenzobjekten unverändert bleibt.

Die Begutachtung aufeinander folgender Aufnahmen zeigt eine Veränderung der Form der Substrat-Inseln mit der Zeit. Einige Moleküle wechseln ihren Adsorptionsplatz, wobei erwartungsgemäß die Umordnung von niedrig koordinierten Eckplätzen ausgeht. Ob die Mobilität der Moleküle trotz der Oberflächentemperatur von etwa 50 K und des geringen Tunnelstroms durch die STM-Spitze herbeigeführt worden ist oder auch sonst stattgefunden hätte kann hier nicht beurteilt werden.

5.2.2 PdPc auf Ag(111)

Um den Einfluß einer stärker werdenden Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung zu untersuchen, werden PdPc-Monolagen auch auf Ag(111) präpariert. Wiederum wird, wie schon bei dem System SnPc auf Ag(111), die Koexistenz von geordneten mit ungeordneten Phasen festgestellt. Ein Beispiel dafür ist in Abb. 5.20 dargestellt, allerdings können in der ungeordneten Phase einzelne PdPc-Moleküle nicht so hoch aufgelöst werden wie bei SnPc. Obwohl auch hier bei tiefen Temperaturen und sehr niedrigen Tunnelströmen gearbeitet worden ist, sind die PdPc-Moleküle immer noch mobil auf der Oberfläche.

Für die geordneten Domänen sind in Abb. 5.20 zwei kristallographisch verschiedene Phasen evident. Die obere Domäne kann durch ein Gitter mit einem Molekül pro Elementarzelle beschrieben werden. Der Winkel zwischen den Gittervektoren weicht mit ca. 78° etwas von den, für planare Pc charakteristischen Werten um die 90° ab. Für eine präzise Bestimmung der Gitterkonstanten ist die an PdPc-Proben erzielte Auflösung leider ungenügend. In der unteren Insel liegt eine etwas andere Morphologie der PdPc-Schicht vor: Die Moleküle jeder dritten Reihe sind azimuthal verdreht, eine dieser Reihen wird in Abb. 5.20 durch die zwei Pfeile hervorgehoben. Ferner enthält die untere Insel mehrere Fehlstellen, die aber nur in den zwei benachbarten Reihen mit gleicher Molekülorientierung auftreten. Im Gegensatz zu SnPc auf Ag(111) sind die Grenzen zur ungeordneten Phase relativ dicht gepackt. Auch das kann als Indiz für eine etwas größere Mobilität des PdPc gewertet werden. Darüberhinaus belegt der Zick-Zack Verlauf der Domänengrenze zwischen den zwei geordneten Bereichen die Bevorzugung dicht gepackter Richtungen des Adsorbat-Gitters. Die für SnPc auf Ag(111) häufig beobachteten Kinken an den Phasengrenzen treten im Fall des PdPc vergleichsweise selten auf.

Augenscheinlich ist die größere Beweglichkeit von PdPc auch in der ungeordneten Phase. Abb. 5.21 zeigt zwei im Abstand von ca. 40 s an etwa derselben Probenstelle hintereinander aufgenommene STM-Bilder. In der ungeordneten Phase sind häufig Merkmale von der Größe einzelner PdPc-Moleküle zu erkennen, die aber nicht weiter aufgelöst werden können. Vielmehr setzen sie sich häufig nur aus lokalisierten diffusen Streifen zusammen. Andere Arbeiten, wie z.B. die Untersuchung des dreizähligen SubPc-Moleküls auf Ag(111) bei Raumtemperatur [Ber01], schreiben solche nicht klar abbildbaren Strukturen einer mo-

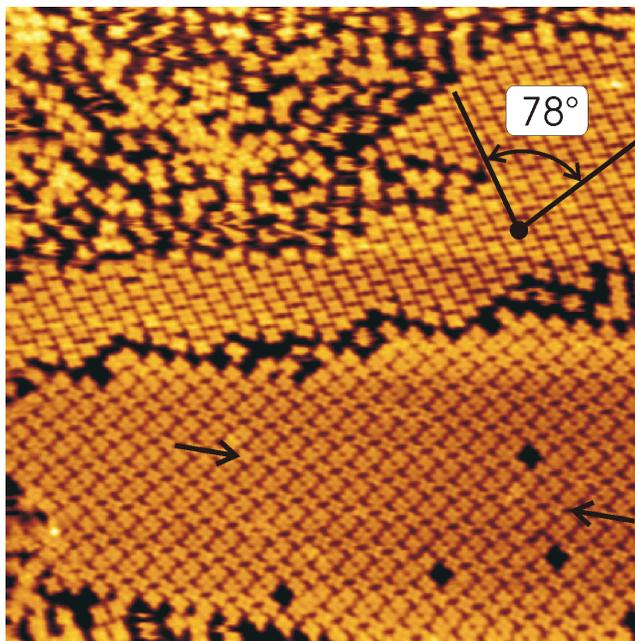
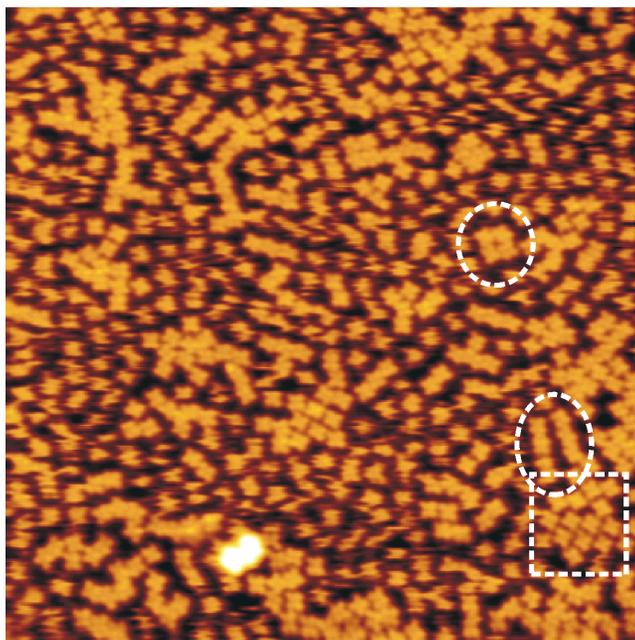


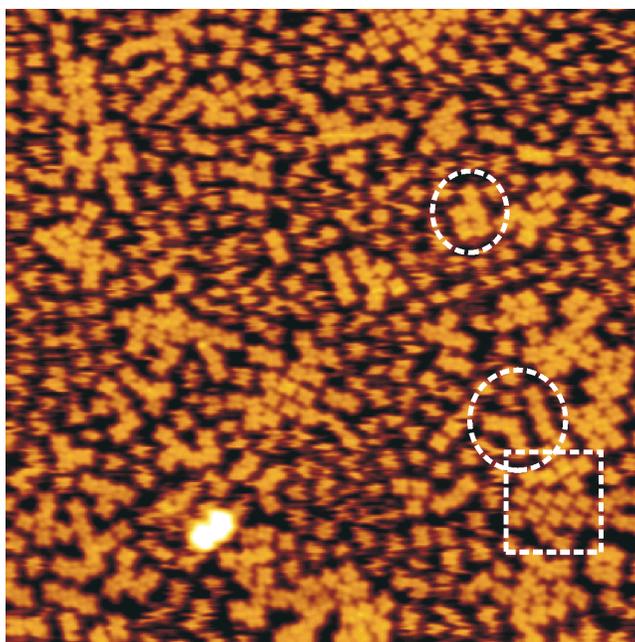
Abbildung 5.20: PdPc auf Ag(111): für geordnete Domänen können zwei verschiedene Phasen gefunden werden (-1.61 V, 30 pA, $50 \times 50 \text{ nm}^2$).

bilen molekularen Gasphase zu. Für die hier diskutierte Adsorbat-Substrat Kombination ist es selbst bei der niedrigen Oberflächentemperatur schwierig einzelne Moleküle mit der vierzähligen Symmetrie von Pc abzubilden. Höhere Auflösung wird erst dann möglich, wenn der Zusammenschluß zu größeren Aggregationen mehrere Moleküle immobilisiert. Jedoch sind die Wechselwirkungen nicht besonders stark und es kann zu Veränderungen an der Peripherie dieser kleinen zweidimensionalen Cluster kommen, Beispiele dafür sind in Abb. 5.21(a) und (b) durch Ellipsen gekennzeichnet. Im Gegensatz dazu ist der Cluster mit der Domänengrenze - markiert durch das Rechteck - zumindest für die Beobachtungsdauer relativ stabil. Auch die, bei SnPc vom Substrat erzwungene azimutale Ausrichtung der Moleküle in drei bestimmte Richtungen, wird hier nicht beobachtet.

Durch die Analyse sowohl der geordneten als auch der ungeordneten Phase läßt sich zusammenfassen, daß verglichen mit SnPc auf Ag(111) die PdPc-Moleküle deutlich höhere Beweglichkeit aufweisen. Während bei SnPc auf Ag(111) die Koexistenz beider Phasen der starken Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat geschuldet ist, kann hier eine eingeschränkte Beweglichkeit der Moleküle nur bedingt verantwortlich gemacht werden. Alternativ könnte in diesem Fall für die Existenz der ungeordneten Phase der damit verbundene Entropiegewinn eine Erklärung bieten. Allerdings ist nicht weiter belegbar, daß alle Phasen in einem thermodynamischen Gleichgewicht koexistieren. Durch die geringere Diffusivität bei den tiefen Temperaturen könnte einfach die Lebensdauer der ungeordneten Phase deutlich größer als die Beobachtungsdauer sein.



(a) erstes Bild



(b) zweites Bild (etwa 40 s später)

Abbildung 5.21: PdPc auf Ag(111); Sequenz zweier hintereinander aufgenommener Bilder (-1.00 V, 75 pA, $50 \times 50 \text{ nm}^2$).

Kapitel 6

Naphthalocyanin (Nc)

Um den Einfluß der Größe der Moleküle auf die Selbstassemblierung zu studieren sind die Experimente an Phthalocyaninen auf Naphthalocyanin (Nc) ausgedehnt worden. Seine Struktur basiert auf der von Phthalocyanin und ist in Abb. 6.1 abgebildet. Nc entsteht aus Pc durch die Annelierung je einer weiteren Benzo-Gruppe an jede der vier Benzopyrrol-Gruppen. Entsprechend sind bei Nc anstelle der Benzo-Gruppen dann Naphthalin-Gruppen. Wie beim metallfreien Pc handelt es sich bei Nc ebenfalls um ein planares Molekül. Analog zu Pc lassen sich Nc-Derivate mit verschiedenen Atomen bzw. Komplexen in ihrem Zentrum synthetisieren. Für diese Experimente wird metallfreies Nc ausgewählt, weil es kommerziell bereits mit einer Reinheit von 97 % erhältlich ist. Für substituierte Metall-Nc wäre eine Vorreinigung des Ausgangsmaterials erforderlich gewesen.

Da Nc verglichen mit Pc keine anderen funktionellen Gruppen enthält, ist die Natur der intermolekularen Wechselwirkungen nicht grundlegend anders. Auch tritt keine prinzipiell neue Art der Wechselwirkung zwischen Nc und dem Graphit-Substrat auf. Durch die zusätzlichen aromatischen Benzo-Gruppen wird das konjugierte Elektronensystem des Moleküls weiter ausgedehnt, was sich in den Molekülorbitalen sowie deren Energien niederschlägt.

In der Literatur herrschen SPM-Studien vergleichsweise dicker Schichten verschiedener MeNc vor. Für ca. 40 nm dicke FeNc-Schichten, abgeschieden auf ein amorphes Kohlenstoffsubstrat, werden in Reihen übereinander liegende Moleküle mit zur Oberfläche paralleler Stapelachse vorgeschlagen [Mag91]. Eine ähnliche Anordnung wird für ZnNc auf MoS₂ gefunden [Man93b]. Ebenso deuten die Ergebnisse einer kombinierten TEM-, Röntgenbeugungs-, AFM- und STM-Arbeit von CoNc mit einem NaCl-Substrat auf senkrecht zum Substrat stehende Moleküle hin [Nag93]. Hingegen für Vanadyl-Nc auf HOPG wird Schichtwachstum in Säulen senkrecht zum Substrat mit etwas gegen die Oberfläche verkippten Molekülen beobachtet [Man93a]. In allen Arbeiten sind einige 10 nm dicke Schichten untersucht worden, an denen keine submolekulare Auflösung erzielt werden konnte.

6.1 STM an Nc-Monolagen

Es sollen die Kristall-Struktur und die elektronischen Eigenschaften zweidimensionaler Nc-Monolagen auf der schwach wechselwirkenden Graphit(0001) Oberfläche untersucht

werden. Das Substrat wird durch mehrfaches Heizen für jeweils 20 min im UHV bis 750 °C gereinigt. Wiederum erfolgt die Bestimmung der Parameter für die Vakuumsublimation anhand von LEED und STM.

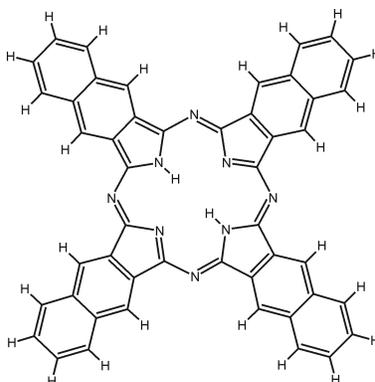


Abbildung 6.1: Struktur von Naphthalocyanin ($C_{48}H_{26}N_8$).

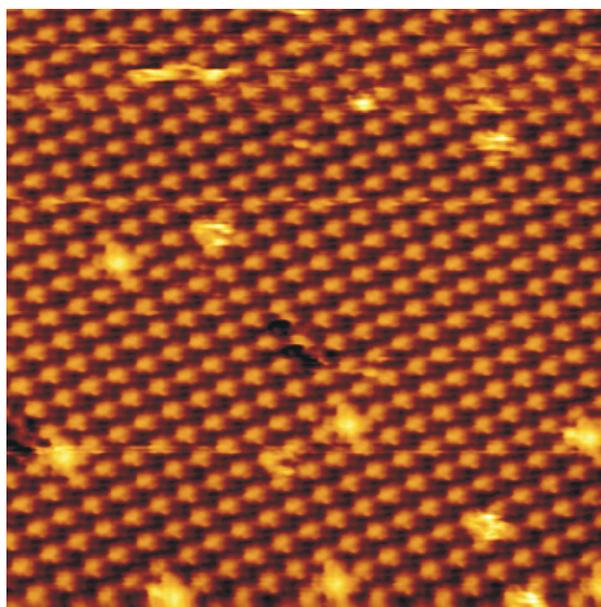


Abbildung 6.2: Geordnete Monolage Nc auf HOPG(0001); Zusätzlich sind einzelne Moleküle in zweiter Lage adsorbiert (1.41 V, 100 pA, $35 \times 35 \text{ nm}^2$).

Das STM-Bild einer auf HOPG(0001) abgeschiedenen Monolage Nc ist in Abb. 6.2 reproduziert. Es belegt das Wachstum gut geordneter Schichten, die einzelnen Moleküle sind dabei deutlich aufgelöst. Zusätzlich zur Monolage sind darauf einzelne Moleküle der zweiten Lage adsorbiert. Diese sind wegen der schwachen Bindung zur Monolage und aufgrund fehlender Stabilisierung durch nächste Nachbarn trotz der tiefen Temperaturen beweglich und können mit der Spitze wechselwirken. Dadurch wird die Abbildung destabilisiert, im STM-Bild treten Störungen, wie die horizontalen Streifen in Abb. 6.2 parallel zur Scan-Richtung auf. Jedoch können diese zusätzlichen Admoleküle einfach

durch vorsichtiges Heizen der Probe entfernt werden: Erwärmung der Probe auf etwa $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 20 min erhöht ihre Diffusivität. Anziehungskräfte zwischen den diffundierenden Molekülen führen schließlich zur Agglomeration, wodurch ihre Konzentration auf der Monolage stark abnimmt. An den Domänengrenzen sammeln sich größere Aggregationen an, die aber nicht weiter aufgelöst werden können. Ebenso kann eine thermische Desorption der Multilagen-Moleküle bereits bei $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht völlig ausgeschlossen werden. Für Nc existieren in der Literatur keine TDS-Daten, allerdings liegt die Sublimationstemperatur oberhalb $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, so daß eine thermische Desorption unwahrscheinlich ist. Mittels LEED kann schnell verifiziert werden, daß die Monolage beim Tempern nicht beschädigt worden ist.

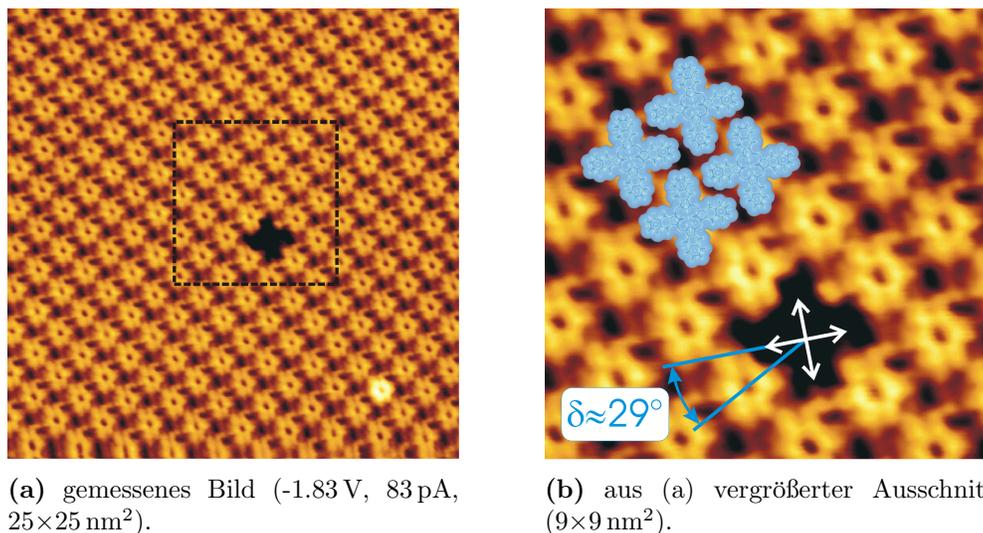


Abbildung 6.3: Nc auf HOPG(0001); Anhand der Fehlstelle kann die Orientierung einzelner Moleküle bestimmt werden. In (b) ist das Modell einer Einheitszelle dem STM-Bild überlagert.

6.1.1 Geometrie der Einheitszelle

Die STM-Messungen nach dem Tempern der Schicht zeichnen sich durch eine herausragende Stabilität der verwendeten Spitze aus. Abb. 6.3(a) zeigt einen Ausschnitt einer mehrere 100 nm ausgedehnten Domäne. Durch die bereits beschriebene automatische Einheitszellen-Detektion konnte aus mehreren Bildern für den Betrag beider Gittervektoren $(17 \pm 1)\text{ \AA}$ und ein eingeschlossener Winkel von $98^\circ \pm 3^\circ$ extrahiert werden. Die Elementarzelle enthält ein Molekül und ist nahezu quadratisch, wie es auch für viele Pc charakteristisch ist [Sch94, Eng94, Yim02]. Verglichen mit für Pc-Monolagen typischen Werten sind die Gittervektoren der Nc-Monolage etwa 25 % länger und entsprechend ist die Fläche der Elementarzelle ca. 1.6-fach größer. Die Geometrie der Elementarzelle ist konsistent mit flach liegenden Molekülen, wie es ebenfalls für Pc-Monolagen beobachtet wird. Durch die Adsorption parallel zum Substrat wird die Wechselwirkung des großen konjugierten Elektronensystems von Nc mit der Oberfläche optimiert. Auch liefern die STM-Daten keine Hinweise auf eine etwaige Verkipfung der Moleküle.

In der Mitte von Abb. 6.3(a) ist ein Punkt-Defekt in Gestalt einer Fehlstelle augenscheinlich. Der Umriss dieses Defekts spiegelt die vierzählige Struktur von Nc wider und kann deshalb genutzt werden um die azimutale Orientierung der Moleküle zu bestimmen. Die ermittelte Ausrichtung ist in Abb. 6.3(b) durch das Kreuz markiert. Innerhalb der geschlossenen Monolage ist die Zuordnung des Kontrasts zur molekularen Struktur schwierig und die Orientierung einzelner Moleküle nicht festzulegen. Dem Abb. 6.3(b) überlagerten Modell einer Elementarzelle ist die gefundene Orientierung zu Grunde gelegt worden und die Moleküle sind mit ihren van-der-Waals-Oberflächen dargestellt. Weiterhin kann auch der Winkel δ zwischen Molekülachse und Gittervektor bestimmt werden. Er beträgt etwa 29° und fällt damit etwas größer aus als die für Pc typischen Werte zwischen 22° und 28° .

Der Vergleich der Gitter-Parameter der Nc-Monolage auf HOPG(0001) mit Pc-Monolagen auf unterschiedlichen Substraten erlaubt den Rückschluß, daß die vergrößerte Molekülstruktur im wesentlichen zu einer Skalierung der Elementarzelle führt.

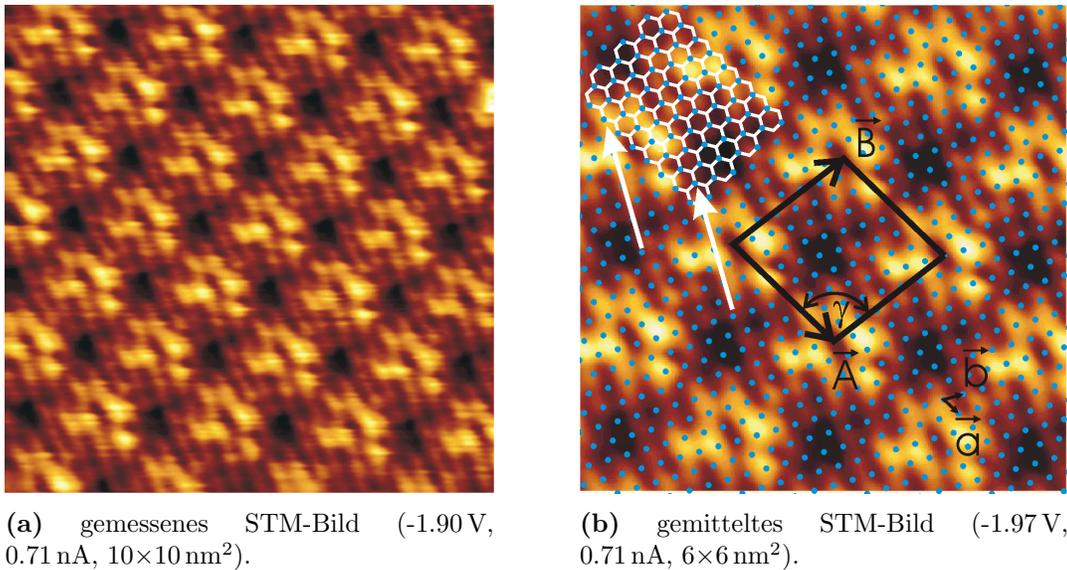
6.1.2 Modulation des Kontrasts durch das Substrat

Für etwas veränderte Tunnelparameter tritt eine deutliche Variation des STM-Kontrasts der Nc-Moleküle auf. Durch erhöhten Tunnelstrom wird der Spitze-Probe-Abstand so weit reduziert, daß auch Zustände des Substrats zur Abbildung beitragen. In Abb. 6.4 werden die Nc-Moleküle von einem regelmäßigen Streifenmuster überlagert. Der Streifenabstand ist von der Größenordnung interatomarer Abstände, weshalb die Modulation dem Substrat zugeschrieben werden kann. Bei monomolekularen Adsorbatbedeckungen wird häufig ein Durchscheinen der atomaren Struktur der Oberfläche registriert [Hos94, Cla97, Wal98, Upw99]. Oftmals können diese „Interferenzen“ genutzt werden um die relative Orientierung von Substrat- und Adsorbat-Gitter festzustellen bzw. die Elementarzelle des Adsorbats anhand dieses intrinsischen Längennormals präzise auszumessen.

Ein indirekter Hinweis auf eine kommensurable Überstruktur von Nc auf HOPG(0001) mit einem Molekül pro Elementarzelle ist dadurch gegeben, daß alle Moleküle - auch bei größeren Scan-Weiten als in Abb. 6.4(a) - identischen Kontrast und gleiche Höhe im STM-Bild aufweisen. Läge eine inkommensurable Überstruktur vor, wäre die Wechselwirkung mit dem Substrat für Moleküle an inäquivalenten Positionen anders, was sich in Kontrastunterschieden manifestieren sollte. Auch befindet sich das vom Substrat herrührende Streifenmuster relativ zu den Molekülen in allen Fällen an der gleichen Stelle. Die Hypothese einer kommensurablen Überstruktur kann durch die gezeigten STM-Daten nicht verifiziert werden, soll aber dennoch Grundlage der folgenden Argumentation sein.

Versucht man mit den im vorherigen Abschnitt bestimmten Parametern der Elementarzelle eine kommensurable Überstruktur auf Graphit zu konstruieren, ergibt sich hervorragende Übereinstimmung für die in Abb. 6.4(b) eingezeichnete Elementarzelle. Im linken oberen Bildteil ist die oberste Lage des vollständigen Graphit-Gitters skizziert, die Punkte beschreiben das hexagonale Gitter der im STM sichtbaren B-Atome. Das STM-Bild ist ein, aus einem $25 \times 25 \text{ nm}^2$ großen Bild durch Korrelationsmittelung gefilterter Bildausschnitt. Die Elementarzelle kann, mit dem Gitter der B-Atome als Basis, durch folgende Matrix beschrieben werden:

$$\begin{pmatrix} \vec{A} \\ \vec{B} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 7 & 0 \\ -3 & 8 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix} \quad (6.1)$$



(a) gemessenes STM-Bild (-1.90 V, 0.71 nA, $10 \times 10 \text{ nm}^2$).

(b) gemitteltes STM-Bild (-1.97 V, 0.71 nA, $6 \times 6 \text{ nm}^2$).

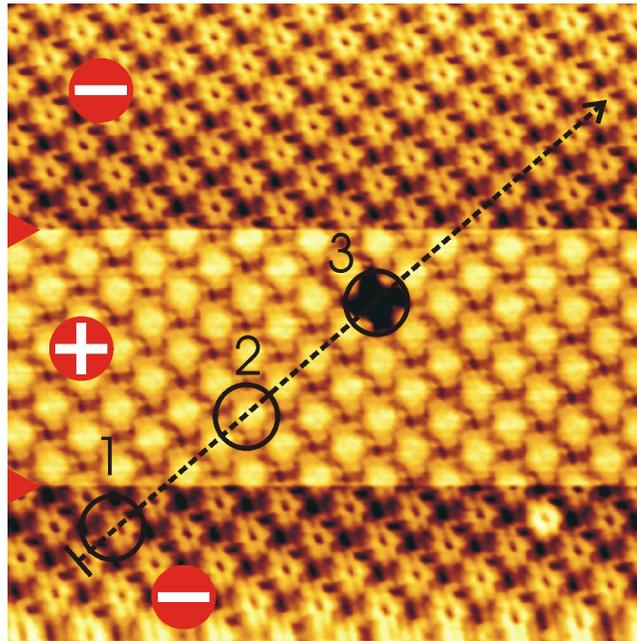
Abbildung 6.4: Nc-Monolage auf HOPG(0001); Durch Erhöhung des Tunnelstroms trägt das Substrat zum Kontrast bei. In (b) ist das Graphit-Gitter sowie das Modell einer Elementarzelle überlagert.

Mit der Gitterkonstante des Graphits von $a_{\text{Graphit}} = 2.46 \text{ \AA}$ ergibt sich dann $\gamma \approx 98.2^\circ$ und $|\vec{A}| = |\vec{B}| \approx 17.2 \text{ \AA}$. Hierdurch wird eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erzielt. Ferner stimmt die Ausrichtung des beobachteten Streifenmusters exakt mit einer Richtung nächster Nachbarn des Graphit-Gitters überein, durch Pfeile in Abb. 6.4(b) angedeutet. Eine Verifikation der postulierten Überstrukturmatrix könnte beispielsweise durch LEED-Messungen erfolgen. Allerdings bedingt die Vergrößerung der Gittervektoren im Realraum, daß in LEED-Experimenten mit relativ geringen Primärenergien gearbeitet werden muß. Für diesen Fall sind bei der vorhandenen LEED-Optik Probleme mit Aufladungen zu erwarten.

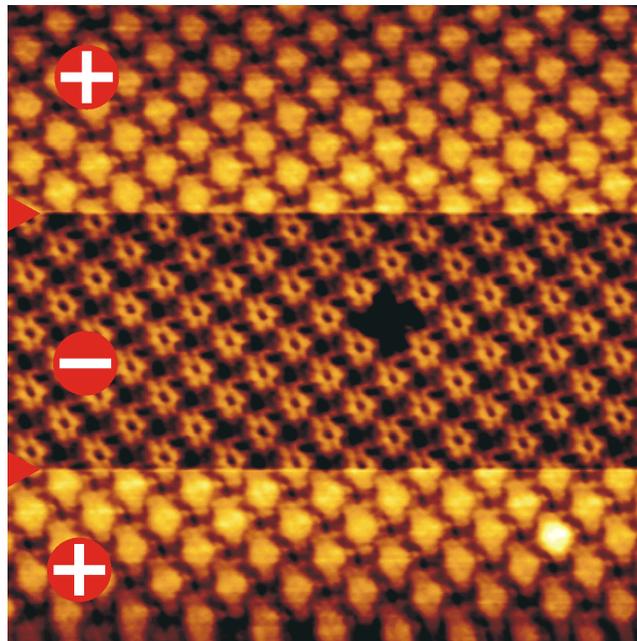
6.1.3 Polaritätsabhängigkeit des Kontrasts

Ein sehr interessanter Effekt ergibt sich bei Variation der Polarität der Tunnelspannung. In den Abb. 6.5(a) und (b) ist während des Rasterns die Polarität der Tunnelspannung zweimal umgeschaltet worden. Dabei ist jeweils von unten nach oben gescannt worden, in Abb. 6.5(a) mit negativer Probenspannung beginnend. Die Dreiecke links markieren Zeilen, in denen die Polarität umgeschaltet worden ist. Das momentane Vorzeichen der, auf die Probe bezogenen Tunnelspannung ist im jeweiligen Bildabschnitt vermerkt.

Bei Wechsel der Polarität ändert sich die interne Struktur der Moleküle im STM-Bild reversibel. Für negative Probenspannungen, d.h. tunneln aus besetzten Zuständen der Probe, werden die Moleküle mit einer scheinbaren Vertiefung in ihrer Mitte abgebildet. Hingegen für positive Probenspannungen, d.h. tunneln in unbesetzte Zustände der Probe, erscheint das Molekülzentrum erhaben. Abb. 6.5(b) zeigt in einem folgenden Scan etwa die gleiche Probenstelle, jedoch mit vertauschter Reihenfolge der Umschaltvorgänge. Zu Abb. 6.5(a) ist kein prinzipieller Unterschied feststellbar. Die Fehlstelle in der Mitte des Bilds wird für beide Polaritäten als vierzählige Vertiefung abgebildet. Weil nach noch-



(a) begonnen mit negativer Probenspannung



(b) begonnen mit positiver Probenspannung

Abbildung 6.5: Nc-Monolage auf HOPG(0001); Während des Scans ist die Polarität der Tunnelspannung zweimal umgeschaltet worden, die Dreiecke links markieren die entsprechenden Stellen und das aktuelle Vorzeichen der Probenspannung ist im jeweiligen Bildabschnitt vermerkt ($|V|=1.83$ V, 83 pA, 25×25 nm²).

maligem Umschalten der Polarität wieder der ursprüngliche Kontrast auftritt kann ein, durch das Umschalten induzierter Artefakt ausgeschlossen werden. Außerdem bleiben sowohl Spitze als auch Probe stabil und es sind keine Schäden durch den Polaritätswechsel festzustellen.

Eine mehr quantitative Betrachtung ermöglicht das in Abb. 6.6 dargestellte Höhen-Profil entlang der in Abb. 6.5(a) eingezeichneten Linie. Es schließt ebenfalls den zweimaligen Wechsel der Polarität ein, die Positionen des Umschaltens sind mit Pfeilen oberhalb der Kurve markiert. Zur einfacheren Zuordnung sind einzelne Moleküle im STM-Bild sowie im Höhen-Profil nummeriert. Bei Abbildung mit negativer Probenspannung zeichnen sich in den Zentren der Moleküle klar Vertiefungen von etwa 0.6 \AA ab. Nach dem Umschalten auf positive Probenspannung erscheinen alle Moleküle um 0.3 \AA höher und die zentralen Einbuchtungen verschwinden. Die Lücke durch das fehlende Molekül ist deutlich zu erkennen und ist für positive Probenspannung etwa 2.0 \AA tief. Nach dem Zurückschalten auf negative Probenspannung ist die Einbuchtung im Zentrum der Moleküle wieder deutlich ausgeprägt. Bei negativen Probenspannungen - gemessen in Abb. 6.5(b) - hat die Fehlstelle eine Tiefe von etwa 1.7 \AA . Das ist auf den oben diskutierten Unterschied der scheinbaren Höhe zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen zurückzuführen. Die Differenz der Tiefen der Fehlstelle für beide Polaritäten von 0.3 \AA entspricht genau der Änderung der scheinbaren Höhe der Moleküle beim Umschalten der Polarität. Daher ist davon auszugehen, daß eine Änderung der scheinbaren Höhe des Substrats, also dem Boden der Vertiefung, beim Polaritätswechsel eine untergeordnete Rolle spielt.

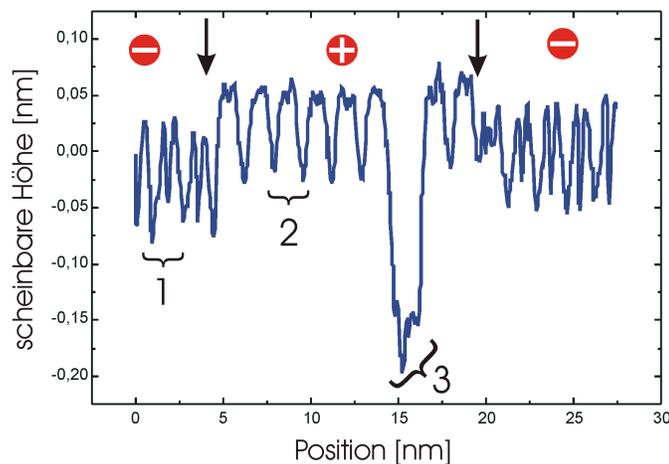


Abbildung 6.6: Höhen-Profil entlang der in Abb. 6.5(a) markierten Linie (von links unten nach rechts oben). Die Polaritätswechsel sind durch Pfeile markiert und das aktuelle Vorzeichen der Tunnelspannung ist oben angegeben.

In Abb. 6.5(a) tritt nach dem zweiten mal Umschalten (von positiv auf negativ) ein gradueller Anstieg der mittleren Höhe hin zum oberen Bildrand auf. Das ist ein auf das Kriechverhalten des Piezos zurückzuführender Artefakt: Durch das Umschalten der Polarität muß der Scanner die oben diskutierten 0.3 \AA Höhenunterschied zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen sprunghaft bewältigen. Die besetzten Probenzustände haben im Mittel eine geringere scheinbare Höhe, demzufolge muß sich der Piezo beim Wechsel von positiver auf negative Probenspannung zur Probe hin ausdehnen. Durch das Kriechen

nähme nach dem Sprung die Ausdehnung weiter zu, dies wird aber von der Regelung kompensiert, indem sie den Piezo wieder in Gegenrichtung ansteuert. Im STM-Bild steigt dann die mittlere Höhe der Moleküle scheinbar nach oben hin an.

6.1.4 Vergleich des STM-Kontrasts mit den MO

Zum Verständnis der Unterschiede besetzter und unbesetzter Zustände in den STM-Bildern sollen diese mit „Restricted Hartree Fock“ (RHF) Simulationen der Molekülorbitale verglichen werden. Dabei werden in erster Näherung für das gekoppelte Adsorbat-Substrat-System die Orbitale isolierter Moleküle berechnet. Dem liegt die Annahme zu Grunde, daß das Elektronensystem der organischen Moleküle durch die Physisorption auf dem van-der-Waals-Substrat Graphit nicht stark gestört wird. Bestätigt wird das durch Studien verschiedener Moleküle auf den schwach wechselwirkenden Substraten Graphit und MoS₂, die ebenfalls gute Übereinstimmung des STM-Kontrasts mit den Molekülorbitalen isolierter Moleküle feststellen [Str98].

Zur Berechnung der MO wird das Programm GAUSSIAN eingesetzt. Abb. 6.7(a)-(d) zeigen die Wellenfunktionen der Molekülorbitale um das Fermi-Niveau. Im Hintergrund ist die Struktur von Nc abgebildet, auch die Skalierung ist für alle MO gleich. Der Vergleich des STM-Kontrasts besetzter Zustände - also für negative Probenspannung - mit dem HOMO in Abb. 6.7(b) ergibt gute Übereinstimmung. Der helle Ring um das dunkle Zentrum der Moleküle im STM-Bild entspricht dabei den acht kreisförmig angeordneten inneren Maxima des HOMO. Auch die scheinbare Vertiefung im Zentrum der Moleküle ist in Einklang mit dieser Simulation. Gleichermaßen hat das HOMO-1 wenig Intensität im Zentrum, trägt aber mutmaßlich angesichts des hohen energetischen Abstands zum HOMO von etwa 3 eV nicht maßgeblich zum Tunnelstrom bei.

Auch für die unbesetzten Zustände kann der Kontrast mit den berechneten Molekülorbitalen verstanden werden. Das LUMO+1 in Abb. 6.7(d) zeigt hohe Intensität entlang der Molekülachse mit den inneren Wasserstoffen, und weist analog zu den Molekülen im STM, zweizählige Symmetrie auf. Dabei erstreckt sich die Wellenfunktion bis zu den Naphthalin-Gruppen des Moleküls. Das LUMO selbst hat ebenfalls zweizählige Symmetrie, wobei die Wellenfunktion nicht ganz so weit ausgedehnt ist wie beim LUMO+1. Für die Interpretation der Moleküle in den STM-Bildern ist eine Überlagerung von LUMO mit LUMO+1 gut geeignet. Das LUMO+1 ist über die Länge des Moleküls ausgedehnt und gibt mit seiner langgestreckten Form den experimentellen Befund wieder. Ferner ergeben die Simulationen für diese beiden Orbitale einen relativ geringen energetischen Abstand von ca. 300 meV, wodurch die Annahme, beide Orbitale tragen zum Tunnelstrom bei, untermauert wird. Die Superposition führt zur im STM beobachteten relativ hohe Intensität im Zentrum des Moleküls. Außerdem sind für die Simulation die Positionen der inneren Wasserstoffe fixiert und somit keine Mesomerie-Effekte berücksichtigt worden. Bezieht man mit ein, daß diese Wasserstoffe auch an der dazu senkrechten Molekülachse gebunden sein können, sind LUMO und LUMO+1 wahrscheinlich entartet.

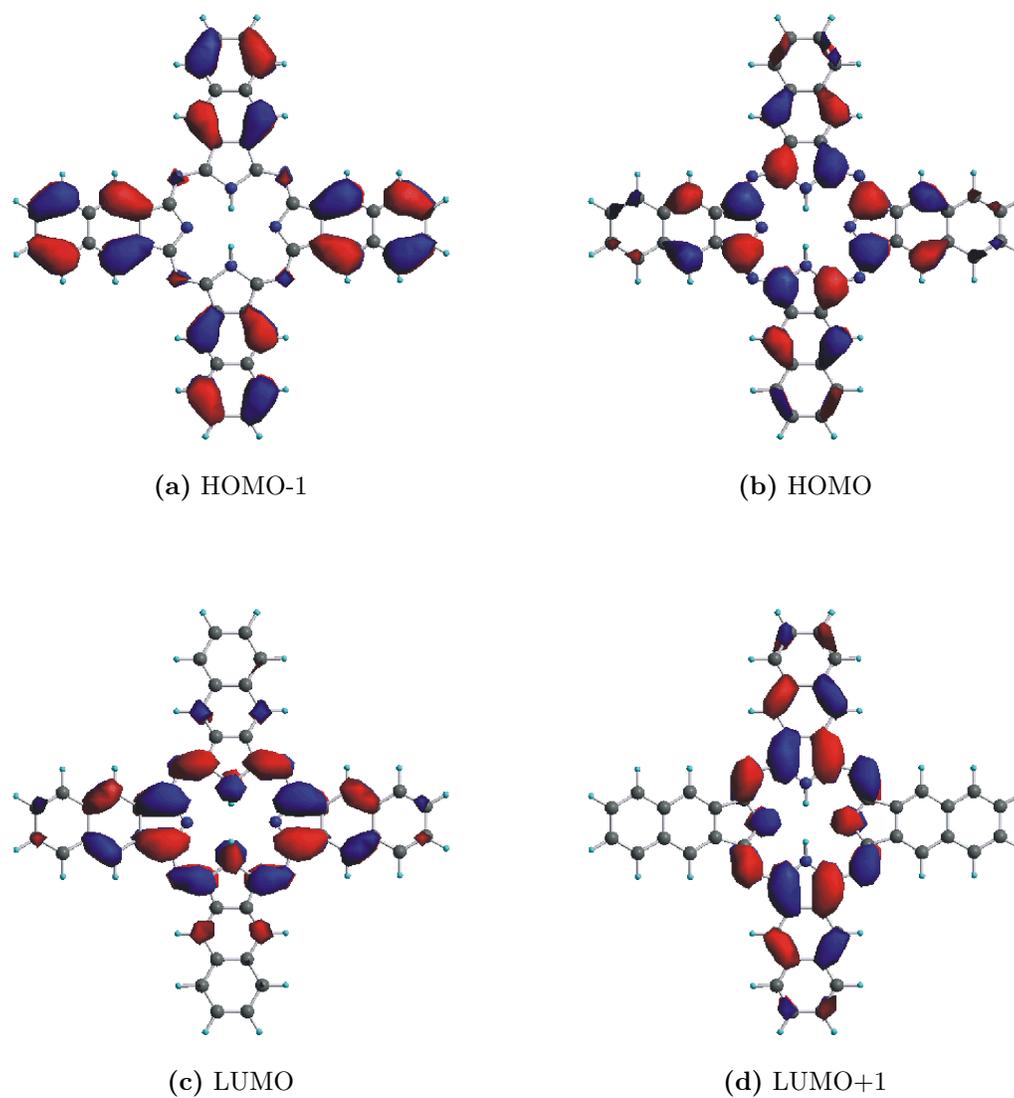


Abbildung 6.7: Mit GAUSSIAN berechnete Molekülorbitale von metallfreiem Nc.

6.2 STS an Nc-Monolagen

Zusätzlich zu den Realraum-Bildern sind mit dem STM auch Informationen über die lokale elektronische Struktur der Probe gewonnen worden. Für die Nc-Monolagen auf Graphit sind I-V Kurven für Spannungen von -2.5 V bis $+2.5\text{ V}$ gemessen worden. Während der Spektroskopie wird die Topographie weiterhin abgebildet, dadurch können die Orte für die Aufnahme der Kennlinien im STM-Bild frei gewählt werden. Alle Kennlinien sind etwa über den Zentren der Nc-Moleküle gemessen und simultan ist die Monolage stabil abgebildet worden. Da während der Spektroskopie keine Veränderung im Kontrast bzw. der Abbildungsqualität festgestellt werden konnte und zudem die Streuung der Kennlinien gering ist, kann eine Beschädigung der Spitze respektive der Probe ausgeschlossen werden.

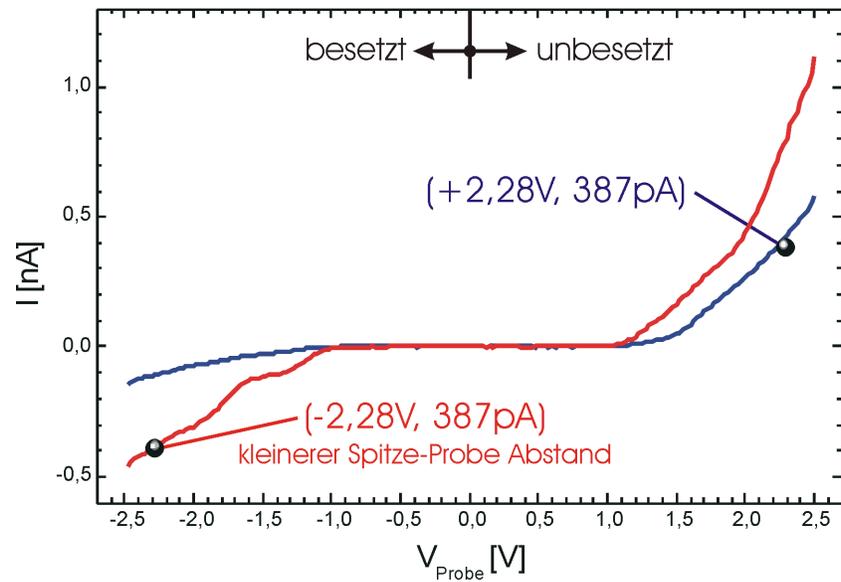
Ein wichtiger Parameter für STS ist der idealerweise während der Spektroskopie konstante Spitze-Probe-Abstand, bestimmt durch den Setpoint, d.h. Tunnelstrom und -spannung, vor Deaktivierung der Regelung. In Abb. 6.8(a) sind zwei I-V Kurven für unterschiedliche Spitze-Probe-Abstände dargestellt, wobei jede dieser Kurven den Mittelwert aus ca. 50 Messungen repräsentiert. An einem stabilen Tunnelübergang sollte sich während der Spektroskopie für die Setpoint-Spannung auch der ursprüngliche Strom einstellen. Entsprechend muß das jeweilige Wertepaar auch auf der I-V Kurve liegen - die verwendeten Setpoints sind in Abb. 6.8(a) mit eingetragen.

Zunächst fällt die Asymmetrie der I-V Kurven für beide Spitze-Probe-Abstände auf. Bei gleichem Absolutwert der Probenspannung ergibt sich für positive Polarität ein betragsmäßig etwas größerer Tunnelstrom. Dies ist konsistent mit der in Abb. 6.5 beobachteten Änderung der mittleren Höhe nach dem Wechsel der Polarität: Für den gleichen Betrag ist bei positiver Tunnelspannung der Tunnelstrom absolut größer. Daraus folgt, im Modus konstanten Stroms zieht der Regelkreis die Spitze beim Wechsel zu positiver Polarität etwas zurück. Die mittlere Höhe der unbesetzten Zustände erscheint damit größer, wobei der auftretende Höhenunterschied noch von der Tunnelspannung abhängt.

Beide I-V Kurven zeigen ein Gap, wie es bei molekularen Adsorbatschichten auftritt und der Energielücke zwischen den MO um die Fermi-Kante zugeschrieben werden kann. Für beide Setpoints liegen die Spannungen, bei denen der Tunnelstrom einsetzt bei etwa $(-0.9 \pm 0.1)\text{ V}$ und $(+0.9 \pm 0.1)\text{ V}$. Daraus kann gefolgert werden, daß die Energie des Fermi-Niveaus in etwa symmetrisch zwischen HOMO und LUMO liegt.

Um Aufschluß über die lokale elektronische Zustandsdichte des Systems Nc auf Graphit zu erhalten müssen die I-V Kurven differenziert werden. Zur Abschätzung der Messunsicherheit sind dafür die Datensätze von 50 Kurven jeweils in zwei voneinander unabhängige etwa gleich große Datensätze geteilt worden. Infolgedessen sind in Abb. 6.8(b) zu jedem Setpoint zwei Kurven dargestellt.

Auch in der differentiellen Leitfähigkeit zeigen die Kurven für beide Spitze-Probe-Abstände ein Gap. Zudem weisen die dI/dV Kurven lokale Maxima auf, die für den kleineren Spitze-Probe-Abstand deutlicher ausgeprägt sind. Der Verlauf dieser Kurven stimmt teilweise sogar in der Feinstruktur sehr gut überein und belegt die Reproduzierbarkeit der Messungen. Die beiden Kurven für den größeren Spitze-Probe-Abstand weichen ebenfalls wenig voneinander ab, weisen aber deutlich geringere Intensität der Peaks auf. Die lokalen Maxima in den dI/dV Kurven können durch einen resonanten Tunnelprozeß unter Beteiligung der Molekülorbitale interpretiert werden [Hip00]. Entsprechend kann aus ihrer Lage auf den energetischen Abstand der Molekülorbitale geschlossen werden. Allerdings



(a) gemessene I-V Kurven

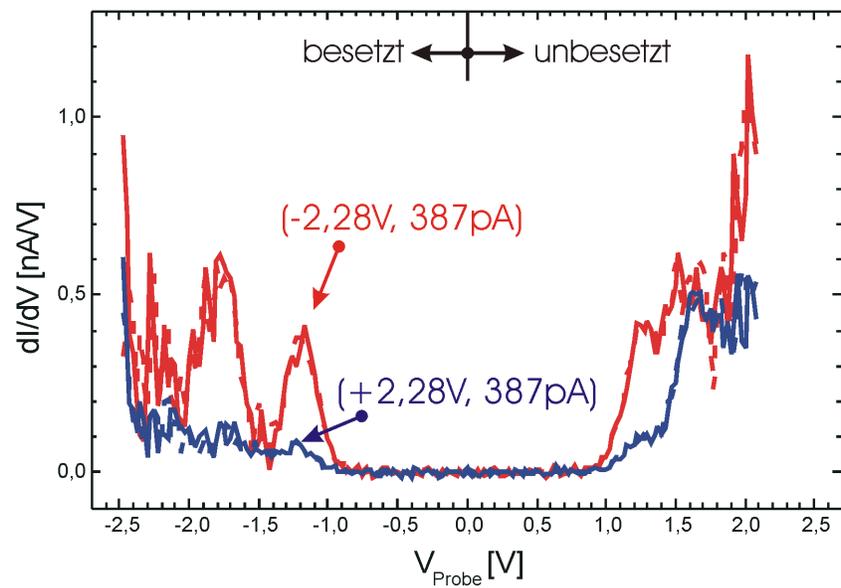
(b) aus (a) numerisch differenzierte dI/dV Kurven

Abbildung 6.8: STS von Nc auf HOPG(0001); Spannung und Strom beziehen sich auf den Setpoint vorher.

ist dabei zu beachten, daß STS Messungen durch Wechselwirkung mit der Spitze deutlich verfälscht werden können und es daher schwierig ist aus den Positionen der Peaks in den dI/dV Kurven bzw. den normierten Leitfähigkeiten die Energie der Molekülorbitale zu ermitteln.

Kapitel 7

STM an der flüssig-fest Grenzfläche

7.1 Überblick und Experimentelles

Für die Präparation und Charakterisierung auf Festkörperoberflächen adsorbierter molekularer Monolagen ist eine Umgebung notwendig, die die Schicht vor äußeren Einwirkungen schützt. Zum einen kann dies experimentell, wie in den vorherigen Kapiteln dargelegt, durch Untersuchung der Probe im UHV realisiert werden. Ein extrem niedriger Restgasdruck soll während der Untersuchungsdauer eine beeinträchtigende Kontamination der Probe verhindern.

Zum anderen ermöglichen Experimente an der flüssig-fest Grenzfläche eine konzeptionell bei weitem einfachere Versuchsdurchführung. Dazu wird eine Lösung des zu untersuchenden Moleküls hergestellt und ein geringes Volumen ($\approx 10 \mu\text{l}$) auf ein vorbereitetes Substrat pipettiert. Bei ausreichender Affinität des Adsorptivs für die Oberfläche bewirken die Wechselwirkung der Moleküle mit dem Substrat in Kombination mit zwischenmolekularen Kräften das Wachstum einer häufig nur eine Moleküllage dicken, langreichweitig geordneten Schicht. Die Selbstassemblierung an der flüssig-fest Grenzfläche gestattet die Präparation molekularer Monolagen, unter dem Schutz der darüber liegenden Flüssigkeit, mit äußerst geringem Aufwand.

Ein weltweit von vielen Gruppen bearbeitetes Forschungsgebiet sind auf Au(111) selbstassemblierte Monolagen, sogenannte SAMs. Präferenziell werden dafür Thiole ausgewählt, da der Schwefel durch eine starke Bindung an Au als Ankergruppe fungieren kann. Für Monolagen-Bedeckungen ordnen sich die Moleküle meist stehend unter einem Winkel zur Oberflächennormale an. Anhand einer zusätzlichen Funktionalisierung der Moleküle lassen sich so gezielt die Eigenschaften der Oberfläche modifizieren. Zur Herstellung der SAMs wird zwar das Substrat einer Lösung ausgesetzt, aber die Probe in der Regel nicht in-situ charakterisiert. Aus diesem Grund soll diese Variante der Selbstassemblierung hier nicht näher diskutiert werden, vielmehr soll nachfolgend ein Überblick über die Eigenschaften von Alkanderivaten auf Graphit gegeben werden. Bei diesen Systemen adsorbieren die Moleküle, im Gegensatz zu den Thiolen auf Gold, mit ihrer Längsachse parallel zum Substrat.

Alkane und Alkanderivate - z.B. Säuren, Alkohole oder halogenierte Alkane - sind zur Selbstassemblierung auf Graphit besonders gut geeignet [Cyr96]. Hinreichend lange Alkane ordnen sich bei Raumtemperatur zu stabilen Monolagen an der Grenzfläche zwischen

Lösung und Graphit an. Entscheidend dafür ist die gute Übereinstimmung des Abstands übernächster Methyl-Gruppen in der Alkankette (2.51 Å) mit der Gitterkonstante des Graphits (2.46 Å). Durch die geringe Fehlanpassung kann für alle C-Atome der Alkankette die Wechselwirkung mit dem Substrat simultan optimiert werden. Demonstriert wird dies anhand von TDS-Experimenten an homologen Reihen verschiedener, auch funktionalisierter Alkane bzw. Alkansäuren [Mül03]. Die Adsorptionsenergie der Moleküle in der Monolage nimmt linear mit ihrer Kettenlänge zu, weil jede zusätzliche CH₂-Gruppe den gleichen Beitrag liefert. Obgleich auch für längere Ketten aufgrund des komplizierten Desorptionsmechanismus Abweichungen vom linearen Verhalten gefunden werden [Pas01]. Zusätzlich zur Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung können intermolekulare Kräfte, beispielsweise Wasserstoffbrücken-Bindungen [Ven95, Lei01a], die Monolage weiter stabilisieren.

Die Substitution der Alkane mit funktionellen Gruppen kann genutzt werden um die Mechanismen der Selbstassemblierung zu studieren [Cla97, Gia00]. Diese sogenannten „Marker-Gruppen“ können dann innerhalb der einzelnen Moleküle identifiziert werden. Das Prinzip beruht darauf, daß bestimmte Substituenten relativ zur Alkankette im STM einen charakteristischen Höhenunterschied aufweisen, beispielsweise erscheinen an Kohlenstoff gebundene Schwefel- oder Iod-Atome höher und können dadurch im STM-Bild zugeordnet werden. Dies kann ausgenutzt werden um die Chiralität [Fan98] oder Konformation [Fan99] assemblierter Moleküle zu identifizieren, bzw. die Selbstassemblierung in Abhängigkeit von Chiralität [Yab01] oder Kettenlänge des aliphatischen Rests [Yab02] zu studieren. Binäre Lösungen erlauben konkurrierende Adsorption zu untersuchen. Durch Experimente mit verschiedenen relativen Konzentrationen einer Säure bzw. eines Alkohols gleicher Kettenlänge kann der Unterschied der Freien Energien für die Adsorption abgeschätzt werden [Ven95].

Auch Phthalocyanine und Porphyrine sind STM-Experimenten an der flüssig-fest Grenzfläche zugänglich. Mit dem Flüssigkristall 8CB* als Lösungsmittel ordnet sich Pc auf Graphit in einem hexagonalen Gitter an [Fre94]. Durch Alkylierung der Pc - d.h. Substitution äußerer Wasserstoffe durch aliphatische Gruppen - kann ihre Adsorptionsenergie erhöht werden [Qiu00]. Die kovalent an das Pc-Gerüst gebundenen Alkanketten wirken als Ankergruppen auf dem Graphit und stabilisieren die Monolage zusätzlich. Dabei kann für alkylierte Porphyrine über die Kettenlänge der Abstand zwischen den, in Reihen assemblierten Porphyrin-Kernen eingestellt werden [Wan01]. Eine weitere Variante zur Stabilisierung der Monolage sind Wasserstoffbrücken-Bindungen, eingeführt z.B. über die Substitution von Porphyrinen bzw. Phthalocyaninen mit Carboxyl-Gruppen [Lei01a]. Bei binären Lösungen von Pc [Lei01b] bzw. alkylierter Pc [Lei02] mit funktionalisierten Alkanen treten für relative Konzentrationen, die die Stöchiometrie der Schicht reflektieren, Mischphasen auf. Dabei bilden die Alkane eine Abstand haltende Lamelle zwischen Reihen von Pc-Kernen. Hingegen für binäre Lösungen von CuPc mit größeren Alkanen, bzw. Säuren oder Alkoholen bilden sich auf einer geschlossenen Monolage der Alkanderivate ebenfalls geordnete CuPc-Domänen aus [Xu00, Lei01c]. Das aliphatische Templat führt offenbar zu einer Stabilisierung der sonst in Lösung schwer abbildbaren CuPc-Moleküle.

Die nachfolgend beschriebenen STM-Experimente an der flüssig-fest Grenzfläche sind in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. George Flynn an der Columbia University begonnen und dann in der Gruppe von Prof. Wolfgang Heckl an der LMU fortgesetzt worden. An der Columbia University stand ein STM von Digital Instruments mit einem

*8 Cyano-Biphenyl

Nanoscope IIIa Controller zur Verfügung, an der LMU ein Eigenbau „pocket-size“ STM mit einer analogen Elektronik von RHK. Die besten Ergebnisse sind mit Tunnelströmen von (50–300) pA und Tunnelspannungen an der Probe von (-1.5...-1.0) V erzielt worden. Dabei konnte keine generelle Abhängigkeit der STM-Bilder von den Tunnelparametern festgestellt werden. Verwendet werden mechanisch geschnittene Spitzen aus PtIr- bzw. PtRh-Draht ohne weitere Isolation. Durch kurze Spannungspulse von (2–5) V sind stabile und hochauflösende Spitzen nachpräpariert worden.

7.2 Trimesinsäure (TMA)

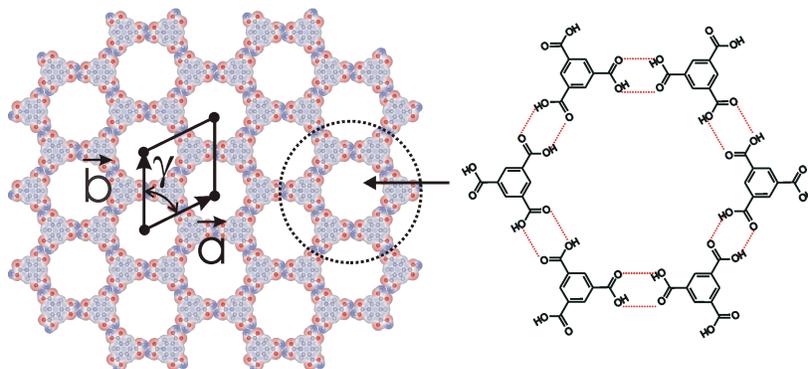
Untersucht wird die Selbstassemblierung von Trimesinsäure (TMA - 1,3,5-Tricarboxylbenzol) Monolagen an der flüssig-fest Grenzfläche. Aus früheren in-situ Untersuchungen im UHV aufgedampfter Monolagen ist bekannt, daß TMA ein molekulares zweidimensionales Wirt-Gast-System auf Graphit(0001) ausbilden kann [Gri02]. Die TMA-Moleküle formen dabei über die Carboxyl-Gruppen ein Netzwerk aus Wasserstoffbrücken-Bindungen. Jene sind, weil sie gerichtet und selektiv sind, von zentraler Bedeutung für supramolekulare Architekturen. In vielen Systemen dominieren sie die intermolekularen Wechselwirkungen und sind bestimmend für die Strukturbildung [Fre97, Böh99, Yok01]. Eine Zielsetzung gegenwärtiger Nanotechnologie ist es, a priori durch das Design der Bausteine, d.h. gezielte Synthese von Molekülen, die Struktur des supramolekularen Komplexes maßzuschneidern.

Wirt-Gast-Systeme sind nicht dicht gepackte Strukturen mit Poren, die für die Inkorporation von Gästen genutzt werden können. Im Volumen bildet TMA polymorph dicht gepackte Kristallstrukturen aus [Her85], jedoch unterstützt die reduzierte Dimensionalität der Oberfläche die Assemblierung eines zweidimensionalen, nicht dicht gepackten Netzwerks.

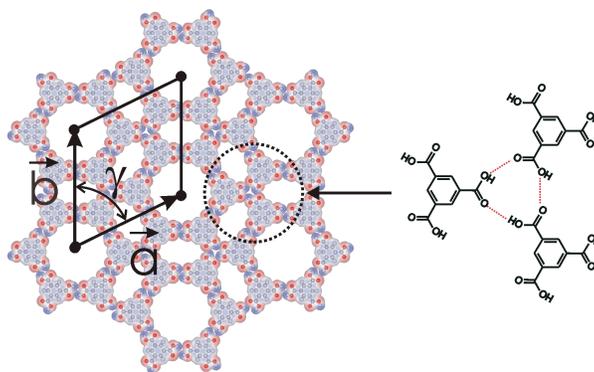
In UHV-Experimenten in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Heckl (LMU, München) konnten zwei koexistierende, kristallographisch unterschiedliche Strukturen mit dem STM abgebildet werden. Modelle der als „Chickenwire“ und „Flower“ titulierten Strukturen sind in den Abb. 7.1 dargestellt. Beide Anordnungen zeichnen sich durch ein periodisches Gitter von Hohlräumen aus, die für die Koadsorption von Gästen bereit stehen.

Literaturüberblick

Ein ähnliches Wirt-Gast-System mit etwas größeren Zellen konnte durch die Synthese von 1,3,5 Tri-carboxymethoxy-benzol erzeugt werden [Lu02]. Im Gegensatz zu TMA sind die Seitengruppen etwas länger, analog führen Carboxyl-Gruppen zur Ausbildung eines mit der Chickenwire-Struktur verwandten H-Brücken-Netzwerks. Auf HOPG konnten große Domänen dieser ebenfalls nicht dicht gepackten Struktur gewachsen und mit dem STM abgebildet werden. Eine EC-STM Studie von TMA auf Au(111) findet ebenfalls die Chickenwire-Struktur [Ish02]. Zusätzlich tritt bei Variation des Potentials an der Gegenelektrode noch ein Phasenübergang zu einer dicht gepackten TMA-Struktur auf. Auf Cu(100) kann im UHV die Chickenwire-Struktur erzeugt und mit dem STM analysiert werden [Dmi02]. Allerdings bilden sich in Folge der stärkeren Wechselwirkung mit dem metallischen Substrat keine großen Domänen aus, zudem sind die Gitterparameter etwas



(a) Chickenwire-Struktur, die skizzierte Einheitszelle enthält 2 Moleküle, $|\vec{a}|=|\vec{b}|=1.7\text{ nm}$, $\gamma=60^\circ$.



(b) Flower-Struktur, die skizzierte Einheitszelle enthält 6 Moleküle, $|\vec{a}|=|\vec{b}|=2.5\text{ nm}$, $\gamma=60^\circ$.

Abbildung 7.1: Modelle der beiden unterschiedlichen TMA Wirt-Gast-Systeme; Jeweils das rechte Teilbild illustriert die H-Brücken-Bindungen im Netzwerk.

anders als auf Graphit. Die Koadsorption von TMA mit Fe-Atomen auf Cu(100) führt zur Ausbildung chiraler organo-metallischer Komplexe, bestehend aus einem Fe-Atom und vier TMA-Molekülen [Mes02]. In hoch aufgelösten STM-Bildern können die Enantiomere unterschieden werden. Ebenso konnte auf Cu(100) die Komplexbildung diffundierender Cu-Adatome durch vier TMA-Moleküle beobachtet werden [Lin02]. Darüber hinaus gestatten temperaturabhängige Messungen der mittleren Lebensdauer dieser Komplexe ihre Bindungsenergie zu extrahieren.

Eigene Experimente

Entscheidender Aspekt für die Selbstassemblierung an der flüssig-fest Grenzfläche ist die Wahl des Lösungsmittels. Mit den in der Literatur gebräuchlichen Standard-Lösungsmitteln, wie z.B. Phenyloktan oder Dodekan, konnten mit TMA keine Ergebnisse erzielt werden. Weil die theoretische Vorhersage eines adäquaten Lösungsmittels nicht möglich ist, muß es auf empirischem Weg gefunden werden.

Anforderung an ein geeignetes Lösungsmittel für Untersuchungen mit dem STM an der flüssig-fest Grenzfläche ist ein hinreichend kleiner Dampfdruck. Dadurch wird gewährleistet, daß während des Experiments die flüssige Phase nicht verdunstet. Einige Arbeiten

verwenden klassische Lösungsmittel, wie z.B. Toluol [Xu00, Wan01]. Diese verdunsten bei Raumtemperatur schnell und es besteht dann kein Gleichgewicht mehr zwischen Monolage und flüssiger Phase. Ferner kann die Schichtdicken-Verteilung auf der Oberfläche sehr inhomogen sein. Die Verwendung eines flüchtigen Lösungsmittels ist analog zu der von Heckl et.al. eingesetzten Technik des „Sizzelns“ [Hec91]. Dabei wird das Lösungsmittel Wasser durch erhöhte Temperaturen des Substrats verdampft.

Als weiterer wichtiger Punkt darf das Lösungsmittel bei den angelegten Tunnelspannungen keine elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Ansonsten würde der Tunnelstrom von der Größenordnung 1 nA von einem Faradaystrom verdeckt werden, und es müßte zu isolierten Spitzen übergegangen werden. Aus diesem Grund sind auch elektrochemische Reaktionen des Lösungsmittels unerwünscht. Generell sind Lösungsmittel mit geringer Polarität am besten geeignet. Dabei sind Löslichkeiten von der Größenordnung 1 mmol/l ausreichend. Sie garantieren, gemessen an der Anzahl von Molekülen in der Monolage einen mindestens 100fachen Überschuß an Molekülen in der flüssigen Phase. Dadurch ändert sich die Konzentration durch die Adsorption der Monolage nicht merklich und das chemische Potential des Moleküls in der Lösung bleibt annähernd konstant. Schließlich muß das Lösungsmittel eine geringere Affinität für das Substrat besitzen als das gelöste Molekül. Ansonsten könnte bestenfalls die Assemblierung von Solvens-Molekülen auf dem Substrat beobachtet werden.

Für die Säure TMA können mit n-Alkansäuren als Lösungsmittel Ergebnisse erzielt werden. Unter Berücksichtigung der aufgeführten Kriterien ist die homologe Reihe von Butansäure bis Nonansäure als Solvens für TMA brauchbar, wobei Butansäure bereits einen relativ hohen Dampfdruck und hohe Polarität aufweist und nur bedingt geeignet ist. Je nach verwendetem Lösungsmittel können beide, bereits in den früheren UHV-Experimenten gefundenen Strukturen - Flower und Chickenwire - beobachtet werden. Für die kurzkettigen Alkansäuren Butansäure bis Hexansäure bildet sich die Flower-Struktur aus, für Oktansäure und Nonansäure die Chickenwire-Struktur. Bei Heptansäure können beide Strukturen koexistierend gefunden werden. Allerdings ist es nicht gelungen Domänen-Grenzen zwischen Flower und Chickenwire in Heptansäure mit hoher Auflösung abzubilden. Die Abb. 7.2(a) und (b) zeigen Beispiele für STM-Bilder beider Strukturen und Abb. 7.3 gibt eine Übersicht mit welchem Lösungsmittel welche Struktur erzielt worden ist. Zudem weist das STM-Bild der Flower-Struktur Unregelmäßigkeiten auf. Die Periodizität der Struktur wird durch zusätzliche TMA-Dimere gestört - Beispiele dafür sind in Abb. 7.2(b) hervorgehoben. Außerdem sind einzelne Kavitäten, bedingt durch ihre Lage an einer Domänengrenze, oval und in ihren Abmessungen vergrößert. Auf zwei Exempel verweisen Pfeile in Abb. 7.2(b). Aufgrund der deformierten Bindungswinkel liegt an der Domänengrenze keine optimale Anordnung der H-Brücken-Bindungen vor.

Obwohl die Adsorptionsenergie eines einzelnen TMA-Moleküls auf Graphit viel zu gering für STM-Untersuchungen bei Raumtemperatur ist, stabilisiert das Netzwerk aus H-Brücken-Bindungen die physisorbierten Moleküle hinreichend. Außerdem können durch das bestehende dynamische Gleichgewicht zwischen Molekülen an der Grenzfläche und in der flüssigen Phase strukturelle Defekte leicht ausheilen.

Die Chickenwire-Struktur enthält annähernd runde Hohlräume mit einem Durchmesser von ca. 1.2 nm. Sie sind hexagonal angeordnet und haben einen Abstand nächster Nachbarn von etwa 1.7 nm. Die Poren werden von sechs TMA-Molekülen aufgespannt, wobei jedes TMA-Molekül an drei benachbarten Zellen beteiligt ist.

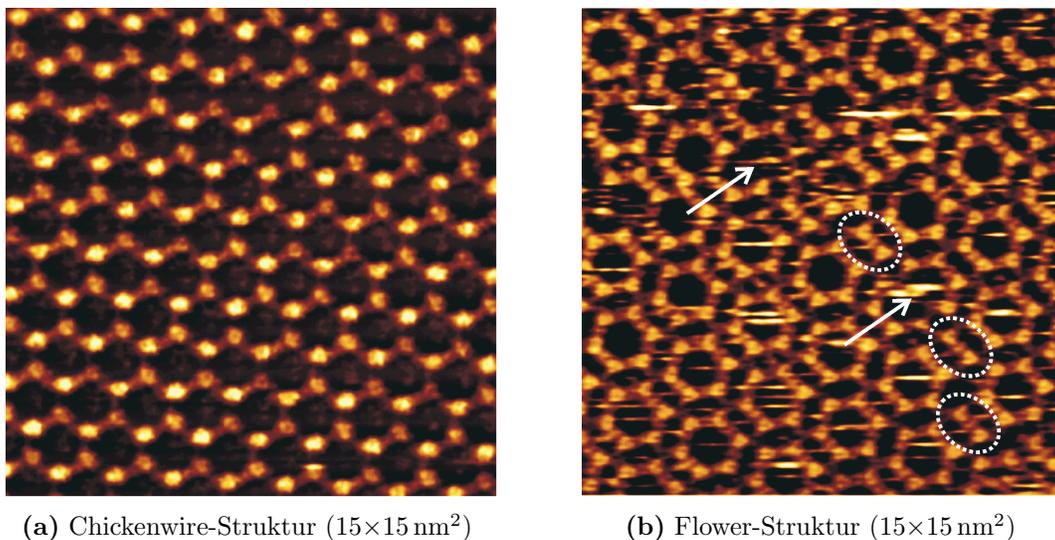


Abbildung 7.2: TMA auf HOPG(0001) an der flüssig-fest Grenzfläche; Je nach Lösungsmittel kann eine der beiden Strukturen beobachtet werden.

Auch in der Flower-Struktur kommen die großen runden Hohlräume vor, sie sind aber jeweils von sechs kleineren ovalen Kavitäten umgeben. Die Flower-Struktur besitzt ebenfalls sechszählige Symmetrie, allerdings beträgt wegen der zusätzlichen kleineren Kavitäten der Abstand zwischen den großen runden Hohlräumen etwa 2.5 nm. Die große Differenz dieser Abstände zwischen Flower- und Chickenwire-Struktur kann ausgenutzt werden, um die beiden hexagonalen Strukturen in den STM-Abbildungen zweifelsfrei zu identifizieren, auch wenn keine molekulare Auflösung erzielt werden kann. Bei der Flower-Struktur grenzt jedes TMA-Molekül nur an eine der großen Zellen, sowie an zwei der kleinen Hohlräume.

In beiden Netzwerken adsorbieren die TMA-Moleküle parallel zum Substrat und es sind alle Carboxyl-Gruppen durch H-Brücken-Bindungen abgesättigt. Als entscheidender Unterschied kommen bei der Chickenwire-Struktur nur H-Brücken-Bindungen zwischen zwei TMA-Molekülen vor, wohingegen bei der Flower-Struktur ein Drittel aller Bindungen aus drei Molekülen bestehen. Die H-Brücken sind dabei zirkular angeordnet, wie auf der rechten Seite von Abb. 7.1(b) skizziert. Ein analoges Bindungsschema mit vier beteiligten Carboxyl-Gruppen wird auch für carboxylierte Porphyrine und Phthalocyanine vorgeschlagen [Lei01a].

Desweiteren legen die Abstände der großen runden Poren - in den Modellen von Abb. 7.1 als Gitterkonstanten definiert - die zweidimensionalen molekularen Packungsdichten fest. So ergeben sich für die Chickenwire-Struktur $0.80 \text{ Moleküle/nm}^2$ und für die Flower-Struktur $1.1 \text{ Moleküle/nm}^2$, ein relativer Unterschied von etwa 30 %.

Modelle der lösungsmittelabhängigen Strukturbildung

Natürlich stellt sich die Frage nach dem physikalischen Hintergrund für die vom Lösungsmittel abhängige Strukturbildung. Im einfachsten Ansatz könnte lediglich die Anzahl der TMA-Moleküle in der flüssigen Phase die Ausbildung von entweder Flower- oder Chickenwire-Struktur bedingen. Weil jeweils mit gesättigten Lösungen gearbeitet worden

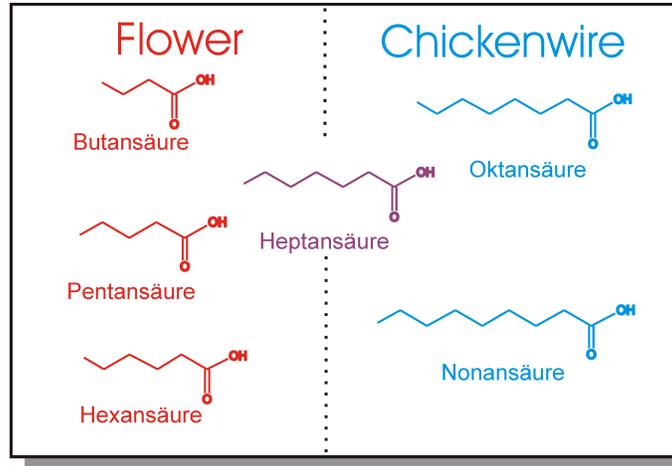


Abbildung 7.3: Übersicht über den Zusammenhang zwischen beobachteter Struktur und verwendetem Lösungsmittel.

ist, ist zusätzlich die Löslichkeit von TMA für die homologe Reihe von Lösungsmitteln bestimmt worden. UV/VIS Spektroskopie ist zur Konzentrationsmessung aufgrund der schwachen Absorption von TMA ungeeignet, daher wird einfach das Volumen an Lösungsmittel, das eine bekannte Menge von TMA vollständig löst, bestimmt. Diese Menge ist so gewählt, daß dafür etwa 75 ml Lösungsmittel erforderlich sind. Obwohl diese volumetrische Methode sicher nicht besonders präzise ist, liefert sie dennoch brauchbare Anhaltswerte, in Abb. 7.4 sind die Ergebnisse dargestellt. Wiederholte Messungen ergeben dieselbe monotone Abhängigkeit von der Anzahl der C-Atome des Solvens und lediglich geringfügige Abweichungen in den Absolutwerten.

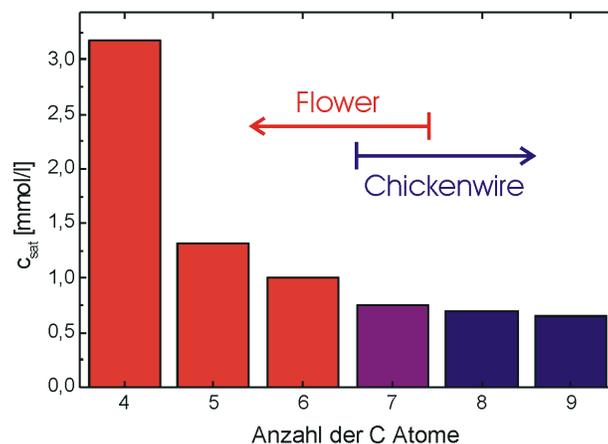


Abbildung 7.4: Löslichkeit von TMA in n-Alkansäuren in Abhängigkeit von der Kettenlänge des Lösungsmittels; Die Pfeile geben an, für welche Alkansäure welche Struktur beobachtet wird.

Die TMA-Löslichkeit fällt monoton mit zunehmender Kettenlänge des Lösungsmittels, entsprechend ist also in kurzkettigen Alkansäuren die Sättigungskonzentration von TMA größer. Das Resultat ist plausibel, zumal die für das Lösen verantwortliche Carboxyl-

Gruppe in den kurzkettigen Fettsäuren stärkeres Gewicht hat.

Konzentrationsabhängige Strukturbildung

Die einfachste Annahme ist, es existiert für die TMA-Konzentration ein Schwellwert: oberhalb dieser Konzentration - realisiert in kurzkettigen Lösungsmitteln - bildet sich die dichtere Flower-Struktur aus und umgekehrt. Konsequenterweise müßte dann durch Verdünnen von beispielsweise Pentansäure-Lösungen ein Übergang zur Chickenwire-Struktur beobachtet werden können. Allerdings ergeben konzentrationsabhängige Messungen mit Pentansäure nur die Flower-Struktur, bis sich schließlich bei etwa einem Drittel der Sättigungskonzentration aufgrund der Verarmung an TMA geordnete Monolagen des Lösungsmittels assemblieren.

Thermodynamisches Gleichgewichts-Modell

Folglich ist das einfache Modell der reinen Konzentrationsabhängigkeit zu verwerfen. Für die vom Lösungsmittel bestimmte Auswahl der Struktur müssen daher weitere Parameter relevant sein. Im thermodynamischen Gleichgewicht wird die Morphologie der Schicht vom Minimum der Freien Energie festgelegt. Dafür sind Anteile von der Monolage selbst, sowie den Grenzflächen zwischen Monolage und Substrat bzw. Monolage und flüssiger Phase zu berücksichtigen. Quantitativ hängen diese Beiträge natürlich von der jeweiligen Struktur und dem verwendeten Lösungsmittel ab. Gemessen an $k_B T$ sind die Freien Energien von Flower- bzw. Chickenwire-Struktur selbst vermutlich vergleichbar, da die Koexistenz beider Strukturen sowohl im UHV als auch in Heptansäure beobachtet wird.

Zudem ist, bedingt durch die Differenz der molekularen Flächendichten, je nach Struktur die Anzahl adsorbierter TMA-Moleküle unterschiedlich. Darum sind bei einer geschlossenen Monolage der dichteren Flower-Struktur etwa 30% mehr Moleküle auf der Oberfläche als bei der Chickenwire-Struktur. Folglich ist die Anzahl der TMA-Moleküle in der flüssigen Phase bei Ausbildung der Chickenwire-Struktur größer. Auch durch diese überzähligen TMA-Moleküle entstehen Beiträge zur Freien Energie. Leider sind viele der Einzelbeiträge nicht oder nur schwer zu quantifizieren, so daß dieses thermodynamische Modell nicht quantitativ diskutiert werden kann.

Kinetisches Wachstums-Modell

Als alternativer Vorschlag zur Erklärung des Polymorphismus soll auch ein kinetisches Wachstums-Modell vorgestellt werden.

Die Wechselwirkung der Lösungsmittel-Moleküle beeinflusst die Mobilität bzw. die Diffusivität der TMA-Moleküle in der flüssigen Phase. Je länger der aliphatische Rest der Alkansäure ist, desto stärker ausgeprägt sind auch die Kräfte zwischen den Solvens-Molekülen. Augenfällig wird das durch den monotonen Anstieg der Siedetemperaturen von Butan- bis Nonansäure. In Folge dessen haben TMA-Moleküle in den kurzkettigen Lösungsmitteln eine höhere Mobilität. Zusätzlich belegen die Löslichkeitsmessungen in Abb. 7.4 die größere TMA-Konzentration gesättigter Lösungen für kurzkettige Fettsäuren. Beide Effekte führen zu einer höheren Adsorptionsrate von TMA in Lösungen mit kurzkettigen Alkansäuren.

Wie bereits diskutiert worden ist, besteht in dem durch H-Brücken gebundenen Netzwerk der Flower-Struktur ein Drittel aller zwischenmolekularen Bindungen aus drei TMA-Molekülen. Zur Ausbildung dieser Dreier-Bindungen kann es nun durch Dreierstöße von TMA-Molekülen, die auf der Oberfläche diffundieren, kommen. Die Wahrscheinlichkeit für Dreierstöße steigt mit größer werdender Flächendichte adsorbierter Moleküle. Eine hohe Konzentration von TMA auf der Oberfläche ist die Folge einer hohen Adsorptionsrate, realisiert durch kurzkettige Alkansäuren als Lösungsmittel. Deshalb kann durch die erhöhte Wahrscheinlichkeit für Dreierstöße von TMA in Butan- bis Hexansäure dann die dichtere Flower-Struktur entstehen. Unterstützt wird die Hypothese des kinetisch dominierten Wachstums durch die Beobachtung, daß für aufgedampfte Schichten im UHV sich bei höheren Aufdampfzeiten bevorzugt die Flower-Struktur auszubilden scheint.

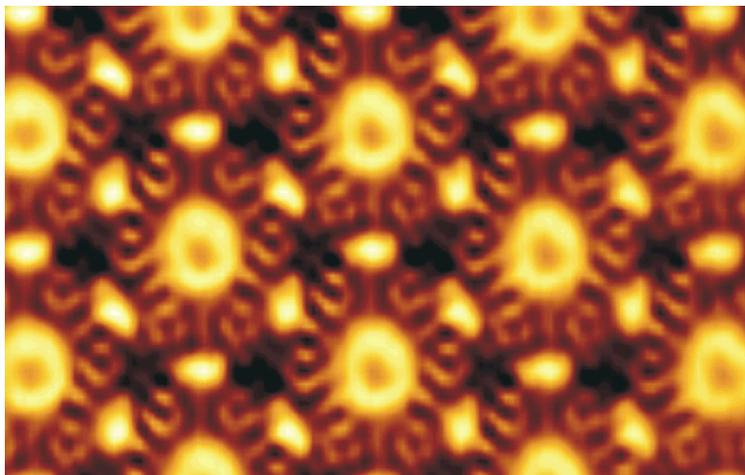
Außerdem bleibt die Frage offen, ob TMA monomolekular adsorbiert bzw. gelöst ist. Ebenso könnte TMA auch in durch H-Brücken gebundenen Dimeren, wie sie in Abb. 7.2(b) als Defekte zu sehen sind, auftreten. Die Flower-Struktur entsteht dann durch Dreierstöße und entsprechend die Chickenwire-Struktur durch Zweierstöße von TMA-Dimeren.

Stabilisierung durch Solvens-Koadsorption

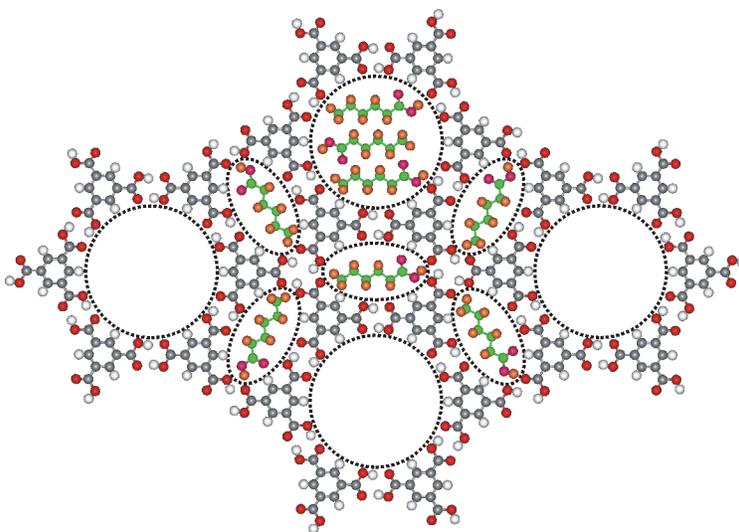
Für die Struktur im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Freie Energie des gesamten betrachteten Systems entscheidend. Weitere stabilisierende Beiträge können durch die Koadsorption von Lösungsmittel-Molekülen entstehen. Weil die 1.2 nm weiten runden Zellen ein Motiv sowohl der Flower- als auch der Chickenwire-Struktur sind, können sie in erster Näherung nur eine Rolle aufgrund ihrer unterschiedlichen Flächendichten spielen. Zusätzlich sind in der Flower-Struktur auch noch die kleineren ovalen Hohlräume vorhanden. Einfache geometrische Betrachtungen zeigen auf, daß die kleinen Poren gerade noch groß genug für die zum Substrat parallele Adsorption von Hexansäure, aber bereits zu klein für Heptansäure-Moleküle sind. In den großen runden Poren können nach der geometrischen Abschätzung bis zu drei Hexansäure-Moleküle koadsorbieren.

Unterstützt wird die Hypothese der Solvens-Koadsorption von STM-Bildern mit anomalen Kontrast, wie er bei Hexansäure gelegentlich beobachtet wird. Beide Arten Kavitäten der Flower-Struktur - die großen runden und die kleinen ovalen - erscheinen dann als topographische Erhebung, wie in Abb. 7.5(a) gezeigt. Allerdings können diese erhabenen Strukturen nicht näher aufgelöst werden. Das Modell in Abb. 7.5(b) verdeutlicht, die kleinen Zellen haben ausreichende Größe für die Adsorption von flach liegenden Hexansäure-Molekülen.

Diese simple geometrische Analyse schlägt also vor, aus sterischen Gründen könnte eine Koadsorption des Lösungsmittels in den kleinen Poren nur bis zur Hexansäure möglich sein. Dadurch entstehen zusätzliche Beiträge zur Freien Energie und die Koadsorption von Lösungsmittel-Molekülen liefert somit einen weiteren Erklärungsansatz für die Stabilisierung der Flower-Struktur in Butansäure bis Hexansäure. Jedoch stellt dieses Modell keine Erklärung für die Koexistenz von Flower- und Chickenwire-Struktur in Heptansäure bereit. Selbstredend berücksichtigt diese einfache geometrische Überlegung keine Relaxation, z.B. durch Konformationsänderungen, auch sind mögliche H-Brücken-Bindungen der Solvens-Moleküle in den Zellen nicht modelliert. Mehr Aufschluß darüber könnte von molekulardynamischen Simulationen erwartet werden.



(a) Flower-Struktur in Hexansäure; Gemitteltetes STM-Bild ($8 \times 5 \text{ nm}^2$).



(b) Modell mit koadsorbierten Solvens-Molekülen in den kleinen ovalen und großen runden Zellen.

Abbildung 7.5: Stabilisierung der Flower-Struktur durch Koadsorption von Lösungsmittel-Molekülen in den Poren. Hexansäure kann in den kleinen Poren gerade noch parallel zum Substrat adsorbieren.

7.3 Inkorporation von Gästen

Freilich soll das zweidimensionale Wirt-Gast-System durch die Inkorporation molekularer Gäste Anwendung finden, d.h. innerhalb der Kavitäten sollen weitere Moleküle koadsorbiert werden. Bereits in den UHV-Experimenten sind, ohne die zusätzliche Deposition einer anderen Spezies, in vereinzelt Zellen Gäste beobachtet worden [Gri02]. Dabei handelt es sich um überschüssige TMA-Moleküle, die innerhalb der Zellen, als Folge von H-Brücken-Bindungen mit den TMA-Molekülen der Wand, exzentrische Positionen einnehmen.

In den nachfolgend beschriebenen Experimenten erfolgt die Einlagerung der Gäste (C_{60} und Coronen) ebenfalls an der flüssig-fest Grenzfläche. Dafür wird zuerst durch Lösungen gesättigter Heptansäure die Chickenwire-Struktur auf Graphit erzeugt. Gleichermaßen werden von beiden als Gäste vorgesehenen Molekülen mit Heptansäure Lösungen hergestellt und einfach ein Tropfen davon der flüssigen Phase hinzugegeben.

7.3.1 C_{60} -Fulleren

C_{60} ist in Heptansäure nicht löslich, es lassen sich lediglich Suspensionen herstellen, die durch intensives Mischen dispersiv werden. Gibt man diese Lösungen der flüssigen Phase über einer bereits assemblierten Chickenwire-Struktur hinzu, können in-situ einzelne mit Fullerenen gefüllte Zellen beobachtet werden, Abb. 7.6(a) zeigt ein Beispiel mit zwei Gästen. Dabei erscheint C_{60} als runde, weitgehend strukturlose Erhebung, die geordnete TMA-Monolage ist ansonsten ungestört und kann weiterhin mit molekularer Auflösung abgebildet werden.

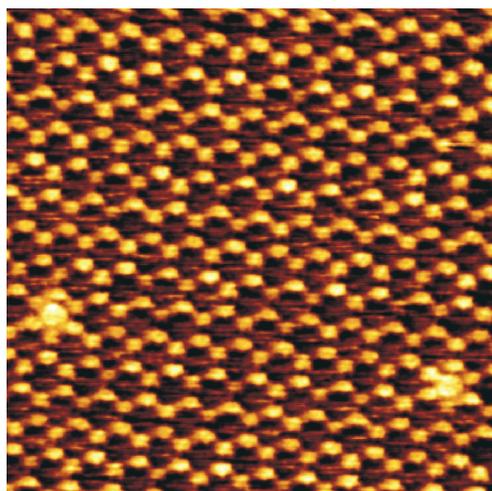
Der geringe Anteil gefüllter Zellen könnte darauf zurückzuführen sein, daß C_{60} in Heptansäure nicht gelöst ist. Die Fulleren-Kolloide in der Lösung stellen die stabile Form dar und nur wenige Moleküle lösen sich aus diesem Verband, um im TMA-Netzwerk zu adsorbieren.

Manipulation einzelner C_{60}

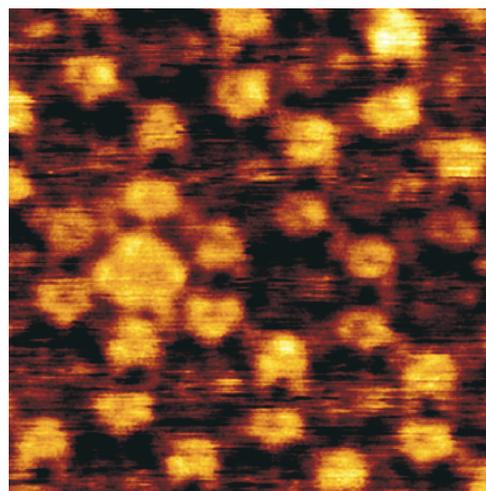
Das TMA-Netzwerk mit koadsorbierten Fullerenen als Gäste gestattet die gezielte Manipulation - d.h. laterale Verschiebung - einzelner C_{60} -Moleküle mit der STM-Spitze bei Raumtemperatur auch an der flüssig-fest Grenzfläche. Bereits früher konnte im UHV die Manipulation von C_{60} [Bet95] und Porphyrin-basierten Molekülen [Jun96, Gim97] bei Raumtemperatur demonstriert werden. Ebenfalls unter UHV-Bedingungen ist die laterale Manipulation einzelner C_{60} -Moleküle auf einer organischen Monolage als Templat möglich [Cub97].

Im Gegensatz zu den Experimenten auf kristallinen Metalloberflächen gibt hier die Chickenwire-Struktur das Raster für die Verschiebungen vor, da nur innerhalb der Zellen stabile Adsorption von C_{60} beobachtet wird. Auf reinen Substraten hingegen sind die potentiellen Adsorptionsplätze durch das Substrat-Gitter bestimmt. Während sie dort vergleichsweise dicht liegen, kann hier jeweils nur von einer TMA-Zelle in die nächste verschoben werden.

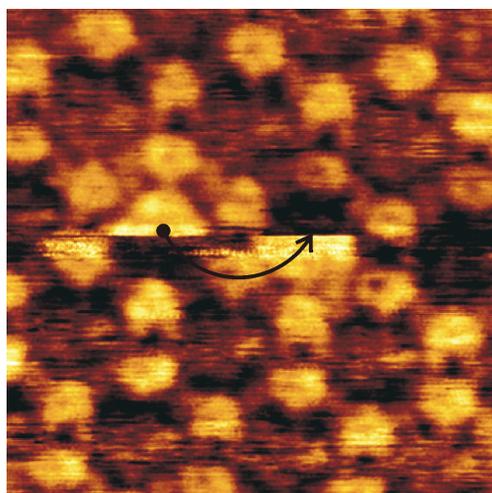
Die Manipulation selbst erfolgt analog zu der im UHV probaten Technik durch eine Verkleinerung des Spitze-Probe-Abstands. Indessen wird in diesen Experimenten bei



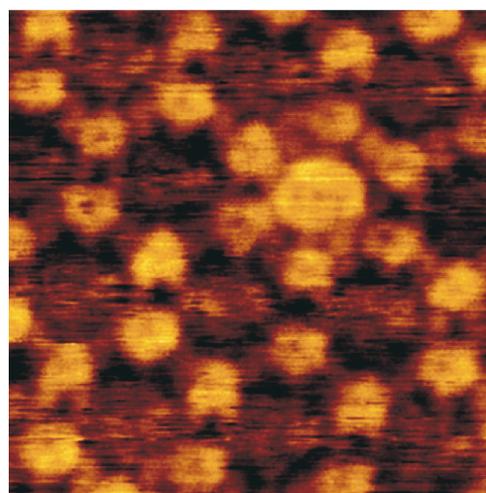
(a) Übersichtsbild ($20 \times 20 \text{ nm}^2$)



(b) Ausgangslage ($6 \times 6 \text{ nm}^2$)



(c) Manipulation ($6 \times 6 \text{ nm}^2$)



(d) Resultat ($6 \times 6 \text{ nm}^2$)

Abbildung 7.6: C_{60} als Gast im TMA-Netzwerk auf Graphit; (b)-(d) illustrieren die laterale Manipulation eines einzelnen Fullerenens.

aktiver Regelung und konstanter Tunnelspannung nur der Tunnelstrom auf etwa den doppelten Wert erhöht. Demzufolge muß für die Verschiebung des Moleküls in die nächste Zelle der Tunnelwiderstand nicht, wie in den UHV-Experimenten üblich, um ein bis zwei Größenordnungen reduziert werden.

Anhand einer Sequenz hintereinander aufgenommener Bilder illustrieren die Abb. 7.6(b) - (d) die Manipulation eines einzelnen C_{60} -Moleküls von einer Zelle in die nächste. In Abb. 7.6(b) ist als Ausgangslage eine hochaufgelöste STM-Aufnahme der Chickenwire-Struktur mit einer gefüllten Zelle zu sehen, (c) demonstriert den Manipulationsschritt. Nachdem etwa die Hälfte des Gastmoleküls abgebildet worden ist - die Scan-Richtung ist von oben nach unten - wird der Tunnelstrom kurzzeitig für einige Zeilen erhöht. Die Erhöhung der Wechselwirkung zwischen Molekül und Spitze durch den verkleinerten Tunnelpalt führt zum Übergang des Fullerenes eine Zelle weiter nach rechts, im Bild durch den Pfeil symbolisiert. Im restlichen Teil des Bilds wird die andere Hälfte des C_{60} -Moleküls bereits in der Nachbarzelle abgebildet. Abschließend zeigt Abb. 7.6(d) den darauf folgenden Scan, bei dem das Molekül vollständig in der Nachbarzelle erscheint. In Folge der thermischen Drift ändert sich die Position der Zellen im Bild etwas.

Ob es sich zwischen C_{60} und der Spitze um eine repulsive oder attraktive Wechselwirkung handelt, also das Molekül gezogen oder geschoben wird, kann aufgrund dieser einfachen Experimente nicht unterschieden werden. Weil sich der Übergang in die Nachbarzelle zu einem nicht bekannten Zeitpunkt während die Spitze weiter gerastert wird vollzieht, ist keine Aussage möglich ob es passiert, wenn sich die Spitze von rechts nach links oder umgekehrt bewegt. Auch erfolgt keine Aufzeichnung des Tunnelstroms, wodurch zusätzliche Informationen gewonnen werden könnten.

7.3.2 Coronen

Weil die Größe des planaren Coronen-Moleküls mit dem Durchmesser der aus sechs TMA-Molekülen aufgespannten Zelle kompatibel ist, wird um die Ausbildung der dicht gepackten TMA-Volumenstruktur zu verhindern, bereits die Idee der Kokristallisation mit Coronen geäußert. Die Abb. 7.7 zeigen für zwei unterschiedliche Vergrößerungen die hexagonale Anordnung der Coronen-Moleküle in den Zellen der Chickenwire-Struktur. Wobei jetzt die Gitterkonstante für Coronen von der TMA-Monolage aufgeprägt wird, die etwas tiefer liegend immer noch molekular aufgelöst abgebildet wird.

In Abb. 7.7(a) ist, neben der Domänengrenze im rechten Bildteil, auch eine Coronen-Fehlstelle erfaßt, d.h. eine Zelle der Chickenwire-Struktur ist nicht von Coronen besetzt und erscheint im STM-Bild als dunkle, kreisförmige Vertiefung. Solche Punkt-Defekte werden auch in weiteren STM-Bildern mit sehr geringer Häufigkeit registriert. Sie sind ein dienlicher Hinweis für die tatsächliche Einlagerung von Coronen in die Hohlräume des TMA-Netzwerks. Ansonsten könnte für die beobachteten topographischen Erhebungen in den Zellen der Chickenwire-Struktur auch ein Spitzenartefakt verantwortlich sein. Allerdings würden dann alle Zellen den gleichen anomalen Kontrast zeigen und Punkt-Defekte wie in den Abb. 7.7 könnten nie beobachtet werden.

Die relativ große Anzahl beieinander liegender Fehlstellen in Abb. 7.7(b) ist durch Wechselwirkung mit der Tunnelspitze induziert worden. Analog zur Manipulation der C_{60} -Moleküle führt eine Verringerung des Spitze-Probe-Abstands zu einer Entfernung der Coronen-Moleküle aus den Zellen der TMA-Struktur. Anders als bei den vorher disku-

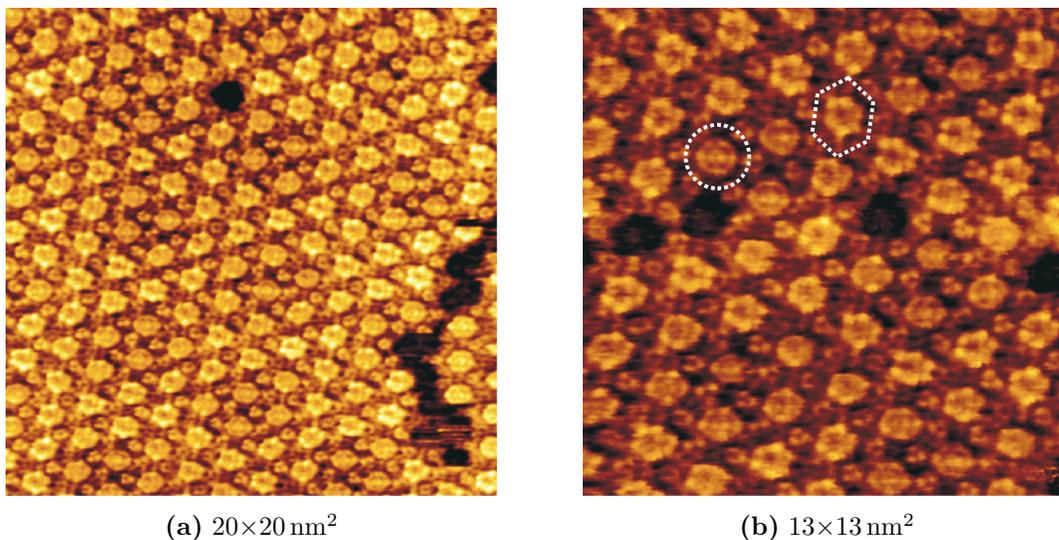
(a) $20 \times 20 \text{ nm}^2$ (b) $13 \times 13 \text{ nm}^2$

Abbildung 7.7: Chickenwire-Struktur in Heptansäure; In die hexagonal angeordneten Zellen des Wirt-Gast-Systems sind Coronen-Moleküle aus der flüssigen Phase eingelagert.

tierten Fullerenen sind für Coronen aber benachbarte Zellen besetzt, so daß die Moleküle zurück in die flüssige Phase gehen. Nachfolgende Scans desselben Probenausschnitts demonstrieren das Ausheilen dieser mit dem STM geschaffenen Defekte. Auf einer Zeitskala von Minuten werden die Zellen aus der flüssigen Phase wieder besetzt. Diese Beobachtung gibt Anlaß zu der Vermutung, die Situation mit fast vollständiger Besetzung der Kavitäten repräsentiert das thermodynamische Gleichgewicht. Die einzelnen Fehlstellen sind dann thermischer Anregung geschuldet und aus ihrer Häufigkeit könnte die Energiedifferenz besetzter und unbesetzter Zellen deduziert werden. Allerdings ist die auftretende Anzahl „natürlicher“ Fehlstellen für eine statistisch signifikante Aussage zu gering. Zudem müßte für die statistische Analyse eine Erzeugung auch der einzelnen Punkt-Defekte durch Wechselwirkung mit der STM-Spitze ausgeschlossen werden können.

Eine nähere Betrachtung der submolekular aufgelösten Coronen-Gäste enthüllt Unterschiede in ihrer internen Struktur. Manche Coronen-Moleküle erscheinen deutlich hexagonal mit klar aufgelösten inneren Maxima - ein Beispiel ist durch das Sechseck in Abb. 7.7(b) markiert. Andere dagegen erscheinen eher rotationssymmetrisch - ein Beispiel ist durch den Kreis in Abb. 7.7(b) markiert - dazwischen gibt es viele Übergangszustände. Eine Erklärung dafür kann die freie Rotation von Coronen in den Zellen bieten. Diesen Freiheitsgrad hätten dann aufgrund von Unterschieden in der Adsorbat-Substrat Bindung bzw. geringfügig anderer Wechselwirkung mit der TMA-Zellwand nicht alle Moleküle. Weiterhin sind in größeren geordneten Domänen, wie beispielsweise in Abb. 7.7(a), Anzeichen eines Moiré-Effekt durch etwas andere Adsorptionsplätze der unterschiedlich erscheinenden Coronen-Gäste. Hingegen in Ausschnitten mit hoher Defektdichte ist kein Ordnungsprinzip der runden und hexagonalen Coronen-Moleküle mehr erkennbar. Dieser Sachverhalt könnte mit der Relaxation der TMA-Struktur an den unbesetzten Kavitäten und damit einher gehenden Veränderungen der Adsorptionsplätze des Coronen in der Nachbarschaft erklärt werden.

Zusammenfassung

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen die Bestimmung sowohl kristallographischer als auch elektronischer Eigenschaften mittelgroßer organischer Adsorbate auf kristallinen Substraten mittels STM und STS. Zur Präparation und Charakterisierung ist die in-situ Untersuchung im UHV abgeschiedener Schichten aber auch die konzeptionell einfache Versuchsdurchführung an der flüssig-fest Grenzfläche zum Einsatz gekommen. Ergänzt wird die Strukturaufklärung langreichweitig geordneter Monolagen im UHV durch die Beugung langsamer Elektronen (LEED).

Für die UHV-Studien sind die planaren Moleküle Coronen, Palladium-Phthalocyanin (PdPc) und Naphthalocyanin (Nc), sowie das nicht planare Zinn-Phthalocyanin (SnPc) ausgewählt worden.

Coronen-Monolagen wachsen auf Graphit(0001) und Ag(111) kkommensurabel mit hexagonaler Elementarzelle auf. Mittels LEED und STM auf beiden Substraten bestimmte Gitterkonstanten weichen nur geringfügig voneinander ab. Die Kalibrierung von Adsorbat-Reflexen im LEED an den, bei höheren Energien erscheinenden Substrat-Reflexen gestattet die präzise Bestimmung der Gitterkonstanten. Für Monolagen auf Ag(111) deutet sich im STM eine Relaxation der Struktur durch eine leichte Verkipfung der Moleküle an, die durch Kraftfeld-Rechnungen bestätigt werden konnte. In sehr geringer Bedeckung stellen vereinzelte Coronen-Moleküle Streuzentren für die Elektronen des Shockley-Oberflächenzustands von Ag(111) dar. Im STM sind daraus resultierende stehende Elektronen-Wellen zu erkennen. Außerdem manifestiert sich die, durch den Oberflächenzustand vermittelte Wechselwirkung in charakteristischen Paarabständen von Coronen-Molekülen. Auf Graphit hingegen wird der submolekulare STM-Kontrast durch Wechselwirkung mit dem Substrat moduliert. Einzelne Benzo-Gruppen des Coronens weisen unterschiedliche Intensität auf. Für höhere Bedeckungen belegen auf einer geschlossenen Monolage adsorbierte Coronen-Inseln das Stranski-Krastanov-Wachstum dieses Systems.

Verschiedene Bedeckungen des nicht planaren SnPc-Moleküls sind auch auf Graphit(0001) und Ag(111) untersucht worden. Auf Graphit bilden sich defektarme, wohl geordnete Monolagen aus. Zudem kann in manchen Bildern eine periodische Modulation der scheinbaren Höhe einzelner Moleküle beobachtet werden. Als Ursachen dafür werden ein Moiré-Effekt oder die Wölbung der Schicht diskutiert. Dagegen koexistieren auf dem stärker wechselwirkenden Silber geordnete und ungeordnete Bereiche. Einzelne SnPc-Moleküle selbst zeigen in beiden Phasen unterschiedliche intramolekulare Kontraste, die ihrer Adsorptionsgeometrie zugeschrieben werden können. Entweder ist das "federballförmige" Molekül mit über oder unter der Molekülebene liegendem Sn-Atom adsorbiert. Im ersten Fall dominiert im STM-Bild daher das Zentralatom. Hat jedoch das Sn-Atom direkten Kontakt zur Oberfläche wird das nach oben weisende Phthalocyanin-

Gerüst mit einer zentralen Vertiefung abgebildet. Die kristalline Phase besteht aus einer periodischen Anordnung beider Adsorptionszustände des SnPc. Anhand einer statistischen Analyse auftretender Punkt-Defekte kann der Energieunterschied beider Adsorptionszustände abgeschätzt werden. Durch thermische Behandlung werden alle Moleküle in den Adsorptionszustand mit nach oben weisendem Phthalocyanin-Gerüst übergeführt. Ferner offenbaren Studien verschieden präparierter Multilagen eine deutliche Abhängigkeit des Ordnungsgrads von der Substrattemperatur während der Abscheidung.

Das planare PdPc konnte wiederum auf Graphit(0001) und Ag(111) submolekular aufgelöst werden. Auf Graphit haben die Moleküle im Zentrum an der Stelle des Pd-Atoms eine scheinbare Vertiefung, die mit berechneten Molekülorbitalen isolierter Moleküle zu erklären ist. Zudem hängt der intramolekulare Kontrast gravierend von der Tunnelspannung ab. Anhand einer Sequenz von STM-Bildern kann auf Graphit die Umordnung einzelner Moleküle verfolgt werden. Desweiteren koexistieren für Submonolagen von PdPc auf Silber ebenfalls ungeordnete und verschiedene dicht gepackte geordnete Bereiche. Im Gegensatz zu SnPc kann bei PdPc auf Ag(111) Mobilität der Moleküle in der ungeordneten Phase beobachtet werden.

Die, verglichen mit Phthalocyaninen, etwas vergrößerte Molekülstruktur von Naphthalocyanin führt auf Graphit(0001) zu etwas größeren Gitterkonstanten. Das Gitter ist nahezu quadratisch und sowohl die Größe der Elementarzelle als auch die STM-Bilder sprechen für Adsorption der planaren Moleküle parallel zum Substrat. Im submolekularen Kontrast tritt eine deutliche Abhängigkeit von der Polarität der Tunnelspannung auf. Unbesetzte Zustände erscheinen mit einer scheinbaren topographischen Erhebung im Zentrum, besetzte Zustände hingegen mit einer Vertiefung. Der Kontrast ist in Einklang mit den durch „Restricted-Hartree-Fock“ berechneten Molekülorbitalen isolierter Moleküle. Die Reversibilität der unterschiedlichen STM-Kontraste konnte durch zweimaliges Umschalten der Polarität in ein und demselben Bild belegt werden. Auch in STS-Untersuchungen fanden sich reproduzierbare Signaturen der adsorbierten Naphthalocyanin-Moleküle.

An der flüssig-fest Grenzfläche ist ein durch die Selbstassemblierung von Trimesinsäure (TMA) entstehendes Wirt-Gast-System studiert worden. Das Netzwerk formt sich durch Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen den Molekülen aus und ist für Raumtemperatur-Studien mit dem STM hinreichend stabil. Je nach verwendetem Lösungsmittel konnte eine der bereits aus vorangegangenen UHV-Untersuchungen bekannten kristallographisch unterschiedlichen Strukturen - „Flower“ oder „Chickenwire“ - eingestellt werden. Als Lösungsmittel eignet sich die homologe Reihe der Fettsäuren von Butan- bis Nonansäure. Zur Erklärung der lösungsmittelabhängigen Strukturbildung werden verschiedene Modelle diskutiert. Ebenfalls an der flüssig-fest Grenzfläche konnte die erfolgreiche Einlagerung molekularer Gäste gezeigt werden. Coronen besetzt im Gleichgewicht fast alle Poren des TMA-Templats, wohingegen bei C₆₀ nur einzelne besetzte Zellen zu beobachten sind. Außerdem konnte bei Raumtemperatur die laterale Manipulation einzelner Fullerene von einer Zelle in die nächste demonstriert werden.

Insgesamt konnte mit mehreren molekularen Adsorbaten anhand zweier prinzipiell verschieden wechselwirkender Oberflächen die Bedeutung der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung für das Wachstum organischer Schichten auf anorganischen Substraten aufgezeigt werden. Bei der stärker wechselwirkenden Metalloberfläche treten häufig Defekte auf, die im Realraum durch die hoch aufgelösten STM-Bilder analysiert werden können. Auf dem van der Waals Substrat Graphit hingegen können wegen der geringeren Korrugation des

Oberflächenpotentials die Moleküle leichter diffundieren und aggregieren, entsprechend weisen die Schichten einen höheren Ordnungsgrad auf. Für die Bestimmung der Gitterparameter bringt aber erst die Kombination mit dem Beugungsverfahren LEED eine mit dem STM nicht erreichbare Präzision. Zusätzlich läßt sich durch die Abbildung mittels STM die molekulare Konfiguration der Einheitszelle auf einfache Weise direkt aus dem Bild bestimmen. Allerdings bleibt in der Regel ohne Simulationen die Frage nach dem absoluten Adsorptionsplatz offen. Abschließend sei noch angemerkt, daß - adäquate Wahl des Lösungsmittels vorausgesetzt - die Selbstassemblierung an der flüssig-fest Grenzfläche ein vielversprechender Ansatz zur technologischen Herstellung organischer Schichten bzw. Schichtsysteme ist.

Literaturverzeichnis

- [Alv98] S.F. Alvarado, P.F. Seidler, D.G. Lidzey, D.D.C. Bradley, Phys. Rev. Lett. 81(5), 1082-1085 (1998)
- [Bar61] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett 6(2), 57-59 (1961)
- [Bar00] D.E. Barlow, K.W. Hipps, J. Phys. Chem. B 104, 5993-6000 (2000)
- [Ber01] S. Berner, M. Brunner, L. Ramoino, H. Suzuki, H.-J. Güntherodt, T.A. Jung, Chem. Phys. Lett. 348, 175-181 (2001)
- [Bet95] P.H. Beton, A.W. Dunn, P. Moriarty, Appl. Phys. Lett 67(8), 1075-1077 (1995)
- [Bie87] D.K. Biegelsen, F.A. Ponce, J.C. Tramontana, S.M. Koch, Appl. Phys. Lett. 50(11), 696-698 (1987)
- [Bin82a] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Appl. Phys. Lett 40(2), 178-180 (1982)
- [Bin82b] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 49(1), 57-61 (1982)
- [Bin83] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 50(2), 120-123 (1983)
- [Boc99] M.-L. Bocquet, J. Cerdá, P. Sautet, Phys. Rev. B 59(23), 15437-15445 (1999)
- [Böh97] M. Böhlinger, R. Berndt, W.-D. Schneider, Phys. Rev. B 55(3), 1384-1387 (1997)
- [Böh99] M. Böhlinger, K. Morgenstern, W.-D. Schneider, R. Berndt, F. Mauri, A. De Vita, R. Car, Phys. Rev. Lett. 83(2), 324-327 (1999)
- [Buc77] J.C. Buchholz, G.A. Somorjai, J. Chem. Phys. 66(2), 573-580 (1977)
- [Bür98] L. Bürgi, O. Jeandupeux, A. Hirstein, H. Brune, K. Kern, Phys. Rev. Lett. 81(24), 5370-5373(1998)
- [Cho98] K.A. Cho, T. Shimada, M. Sakurai, A. Koma, J. Appl. Phys. 84(1), 268-274 (1998)

- [Cla97] C.L. Claypool, F. Faglioni, W.A. Goddard III, H.B. Gray, N.S. Lewis, R.A. Marcus, *J. Phys. Chem. B* 101, 5978-5995 (1997)
- [Cro93a] M.F. Crommie, C.P. Lutz, D.M. Eigler, *Nature* 363, 524-527 (1993)
- [Cro93b] M.F. Crommie, C.P. Lutz, D.M. Eigler, *Science* 262, 218-220 (1993)
- [Cro00] M.F. Crommie, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 109, 1-17 (2000)
- [Cub97] M.T. Cuberes, R.R. Schlittler, J.K. Gimzewski, *Surf. Sci.* 371, L231-L234 (1997)
- [Cyr96] D.M. Cyr, B. Venkataraman, G.W. Flynn, *Chem. Mater.* 8, 1600-1615 (1996)
- [Day98] P.N. Day, Zhiqiang Wang, R. Pachter, *J. Mol. Struct. - Theochem* 455, 33-50 (1998)
- [Dek97] C. Dekker, S.J. Tans, B. Oberndorff, R. Meyer, L.C. Venema, *Synth. Met.* 84, 853-854 (1997)
- [Dmi02] A. Dmitriev, N. Lin, J. Weckesser, J.V. Barth, K. Kern, *J. Phys. Chem. B* 106, 6907-6912 (2002)
- [Dul99] W.W. Duley, S.S. Seahra, *Astrophys. J.* 522, L129-L132 (1999)
- [Ede98] M. Edelwirth, J. Freund, S.J. Sowerby, W.M. Heckl, *Surf. Sci.* 417, 201-209 (1998)
- [Eig90] D.M. Eigler, E.K. Schweizer, *Nature* 344, 524-526 (1990)
- [Eig91] D.M. Eigler, C.P. Lutz, W.E. Rudge, *Nature* 352, 600-603 (1991)
- [Ekv99] I. Ekvall, E. Wahlström, D. Claesson, H. Olin, E. Olsson, *Meas. Sci. Technol.* 10, 11-18 (1999)
- [Eng94] C.D. England, G.E. Collins, T.J. Schuerlein, N.R. Armstrong, *Langmuir* 10(8), 2748-2756 (1994)
- [Erk01] S. Erkoç, F. Erkoç, L. Türker, *J. Mol. Struct. - Theochem* 538, 91-97 (2001)
- [Fan98] H. Fang, L.C. Giancarlo, G.W. Flynn, *J. Phys. Chem. B* 102, 7311-7315 (1998)
- [Fan99] H. Fang, L.C. Giancarlo, G.W. Flynn, *J. Phys. Chem. B* 103, 5712-5715 (1998)
- [For97] S.R. Forrest, *Chem. Rev.* 97, 1793-1896 (1997)
- [Fos88] J.S. Foster, J.E. Frommer, *Nature* 333, 542-545 (1988)

- [Fre94] J. Freund, O. Probst, S. Grafström, S. Dey, J. Kowalski, R. Neumann, M. Wörtge, G. zu Putlitz, *J. Vac. Sci. Technol. B* 12(3), 1914-1917 (1994)
- [Fre97] J.E. Freund, M. Edelwirth, P. Kröbel, W.M. Heckl, *Phys. Rev. B* 55(8), 5394-5397 (1997)
- [Fri52] Friedel, *J. Philos. Mag.* 43, 153 (1952)
- [Fri70] M.K. Friedel, B.F. Hoskins, R.L. Martin, S.A. Mason, *Chem. Commun.*, 400-401 (1970)
- [Gia00] L.C. Giancarlo, G.W. Flynn, *Acc. Chem. Res.* 33, 491-501 (2000)
- [Gim87] J.K. Gimzewski, E. Stoll, R.R. Schlittler, *Surf. Sci.* 181, 267-277 (1987)
- [Gim97] J.K. Gimzewski, T.A. Jung, M.T. Cuberes, R.R. Schlittler, *Surf. Sci.* 386, 101-114 (1997)
- [Gim99] J.K. Gimzewski, C. Joachim, *Science* 283, 1683-1688 (1999)
- [Glö98] K. Glöckler, C. Seidel, A. Soukopp, M. Sokolowski, E. Umbach, M. Böhringer, R. Berndt, W.-D. Schneider, *Surf.Sci.* 405, 1-20 (1998)
- [Gra96] J.-Y. Grand, T. Kunstmann, D. Hoffmann, A. Haas, M. Dietsche, J. Seifritz, R. Möller, *Surf. Sci.* 366, 403-414 (1996)
- [Gri02] S. Griebel, M. Lackinger, M. Edelwirth, M. Hietschold, W.M. Heckl, *Single Mol.* 3(1), 25-31 (2002)
- [Gu98] G. Gu, V. Khalfin, S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 73(17), 2399-2401 (1998)
- [Hal95] V.M. Hallmark, S. Chiang, *Surf. Sci.* 329, 255-268 (1995)
- [Hec91] W.M. Heckl, D.P.E. Smith, G. Binnig, H. Klagges, T.W. Hänsch, J. Maddocks, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 88, 8003-8005 (1991)
- [Hei02] A.J. Heinrich, C.P. Lutz, J.A. Gupta, D.M. Eigler, *Science* 298, 1381-1387 (2002)
- [Hen94] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, B.G. Teubner Stuttgart (1994)
- [Her85] F.H. Herbstein, *Acta Cryst.* B41, 348-354 (1985)
- [Her00] M.C. Hersam, N.P. Guisinger, J.W. Lyding, *J. Vac. Sci. Technol. A* 18(4), 1349-1353 (2000)
- [Hie00] R. Hiesgen, M. Rabisch, H. Böttcher, D. Meissner, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 61, 73-85 (2000)
- [Hip96] K.W. Hipps, X. Lu, X.D. Wang, U. Mazur, *J. Phys. Chem.* 100, 11207-11210 (1996)

- [Hip00] K.W. Hipps, D.E. Barlow, U. Mazur, *J. Phys. Chem. B* 104, 2444-2447 (2000)
- [Hla00] S.-W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, *Phys. Rev. Lett* 85(13), 2777-2180 (2000)
- [Hos94] A. Hoshino, S. Isoda, H. Kurata, T. Kobayashi, *J. Appl. Phys.* 76(7), 4113-4120 (1994)
- [Hyl00] P. Hyldgaard, M. Persson, *J. Phys. Condens. Matter* 12, L13-L19 (2000)
- [Ish02] Y. Ishikawa, A. Ohira, M. Sakata, C. Hirayama, M. Kunitake, *Chem. Commun.*, 2652-2653 (2002)
- [Jak66] R.C. Jaklevic, J. Lambe, *Phys. Rev. Lett.* 17(22), 1139-1140 (1966)
- [Joa00] C. Joachim, J.K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* 408, 541-548 (2000)
- [Jun96] T.A. Jung, R.R. Schlittler, J.K. Gimzewski, H. Tang, C. Joachim, *Science* 271, 181-184 (1996)
- [Jun97] T.A. Jung, R.R. Schlittler, J.K. Gimzewski, *Nature* 386, 696-698 (1997)
- [Kan95] M. Kanai, T. Kawai, K. Motai, X.D. Wang, T. Hashizume, T. Sakura, *Surf. Sci.* 329, L619-623 (1995)
- [Kev87] S.D. Kevan, R.H. Gaylord, *Phys. Rev. B* 36(11), 5809-5818 (1987)
- [Kin95] A.W. McKinnon, M.E. Welland, S.J.D. Warren, *Thin Solid Films* 257, 63-67 (1995)
- [Lac02a] M. Lackinger, M. Hietschold, *Surf. Sci.* 520, L619-L624 (2002)
- [Lac02b] M. Lackinger, S. Griessl, W.M. Heckl, M. Hietschold, *J. Phys. Chem. B* 106, 4482-4485 (2002)
- [Lac02c] M. Lackinger, S. Griessl, W.M. Heckl, M. Hietschold, *Anal. Bioanal. Chem.* 374, 685-687 (2002)
- [Lei01a] S.B. Lei, C. Wang, S.X. Yin, H.N. Wang, F. Xi, H.W. Liu, B. Xu, L.J. Wan, C.L. Bai, *J. Phys. Chem. B* 105, 10838-10841 (2001)
- [Lei01b] S.B. Lei, C. Wang, S.X. Yin, C.L. Bai, *J. Phys. Chem. B* 105, 12272-12277 (2001)
- [Lei01c] S. Lei, B. Xu, C. Wang, Q. Xu, L. Wan, C. Bai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, 4273-4276 (2001)
- [Lei02] S.B. Lei, S.X. Yin, C. Wang, L.J. Wan, C.L. Bai, *Chem. Mater.* 14, 2837-2838 (2002)
- [Li97] J. Li, W.-D. Schneider, R. Berndt, *Phys. Rev. B* 56(12), 7656-7659 (1997)

- [Li98a] J. Li, W.-D. Schneider, R. Berndt, *Appl. Phys. A* 66, 167-169 (1998)
- [Li98b] J. Li, W.-D. Schneider, R. Berndt, S. Crampin, *Phys. Rev. Lett.* 80(15), 3332-3335 (1998)
- [Li99] J. Li, W.-D. Schneider, S. Crampin, R. Berndt, *Surf. Sci.* 442, 95-106 (1999)
- [Lib95] L. Libioulle, Y. Houbion, J.-M. Gilles, *Rev. Sci. Instrum.* 66(1), 97-100 (1995)
- [Lin02] N. Lin, A. Dmitriev, J. Weckesser, J.V. Barth, K. Kern, *Angew. Chemie* 114(24), 4973-4977 (2002)
- [Lip89] P.H. Lippel, R.J. Wilson, M.D. Miller, Ch. Wöll, S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 62(2), 171-174 (1989)
- [Liu02] L. Liu, J. Yu, N.O.L. Viernes, J.S. Moore, J.W. Lyding, *Surf. Sci.* 516, 118126 (2002)
- [Lop98] G.P. Lopinski, D.J. Moffatt, D.D.M. Wayner, R.A. Wolkow, *Nature* 392, 909-911 (1998)
- [Lop00] G.P. Lopinski, D.D.M. Wayner, R.A. Wolkow, *Nature* 406, 48-51 (2000)
- [Lu96] X. Lu, K.W. Hipps, X.D. Wang, U. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.* 118, 7197-7202 (1996)
- [Lu97] X. Lu, K.W. Hipps, *J. Phys. Chem. B* 101, 5391-5396 (1997)
- [Lu02] J. Lu, Q. Zeng, C. Wang, Q. Zheng, L. Wana, C. Bai, *J. Mater. Chem.* 12, 2856-2858 (2002)
- [Lud94] C. Ludwig, R. Strohmaier, J. Petersen, B. Gompf, W. Eisenmenger, *J. Vac. Sci. Technol. B* 12(3), 1963-1966 (1994)
- [Lüt95] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*, Third Edition, Springer (1995)
- [Mae96] Y. Maeda, T. Matsumoto, M. Kasaya, T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, L405-L407 (1996)
- [Mag91] S.N. Magonov, H.-J. Cantow, D.M.W. v.d. Ham, *Synth. Met.* 41-43, 2639-2642 (1991)
- [Man93a] A. Manivannan, L.A. Nagahara, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Langmuir* 9, 771-775 (1993)
- [Man93b] A. Manivannan, L.A. Nagahara, H. Yanagi, T. Kouzeki, M. Ashida, Y. Maruyama, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Thin Solid Films* 22, 6-8 (1993)
- [Maz99] U. Mazur, K.W. Hipps, *J. Phys. Chem. B* 103, 9721-9727 (1999)
- [Mel58] A.J. Melmed, E.W. Müller, *J. Chem. Phys.* 29(5), 1037-1041 (1958)

- [Mes02] P. Messina, A. Dmitriev, N. Lin, H. Spillmann, M. Abel, J.V. Barth, K. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 14000-14001 (2002)
- [Miz90] W. Mizutani, M. Shigeno, Y. Sakakibara, K. Kajimura, M. Ono, S. Tanishima, K. Ohno, N. Toshima, *J. Vac. Sci. Technol.* A8(1), 675-678 (1990)
- [Möl90] R. Möller, R. Coenen, A. Esslinger, B. Koslowski, *J. Vac. Sci. Technol.* A 8(1), 659-660 (1990)
- [Mor01] F. Moresco, G. Meyer, K.-H. Rieder, H. Tang, A. Gourdon, C. Joachim, *Phys. Rev. Lett* 86(4), 672-675 (2001)
- [Mrw95] A. Mrwa, M. Friedrich, A. Hofmann, D.R.T. Zahn, *Sensors and Actuators B* 24-25, 596-599 (1995)
- [Mül99] A.-D. Müller, F. Müller, M. Hietschold, F. Demming, J. Jersch, K. Dickmann, *Rev. Sci. Instrum.* 70(10), 3970-3072 (1999)
- [Mül03] T. Müller, G.W. Flynn, A.T. Mathauser, A.V. Teplyakov, *Langmuir*, eingereicht (2003)
- [Nag93] L.A. Nagahara, A. Manivannan, H. Yanagi, M. Toriida, M. Ashida, Y. Maruyama, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Vac. Sci. Technol. A* 11(4), 781-785 (1993)
- [Nai01] Y. Naitoh, T. Matsumoto, K. Sugiura, Y. Sakata, T. Kawai, *Surf. Sci.* 487, L534-L540 (2001)
- [Nak97] M. Nakamura, Y. Morita, H. Tokumoto, *Appl. Surf. Sci.* 113/114, 316-321 (1997)
- [Oka01] Y. Okawa, M. Aono, *Nature* 409, 683-684 (2001)
- [Osh01] T. Ohshiro, T. Ito, P. Bühlmann, Y. Umezawa, *Anal. Chem.* 73, 878-883 (2001)
- [Ott97] L. Ottaviano, L. Lozzi, S. Santucci, S. Di Nardo, M. Passacantando, *Surf. Sci.* 392, 52-61 (1997)
- [Pas01] K.R. Paserba, A.J. Gellman, *Phys. Rev. Lett* 86(19), 4338-4341 (2001)
- [Pes92] O. Pester, A. Mrwa, M. Hietschold, *phys. stat. sol. (a)* 131, 19-23 (1992)
- [PHB57] American Institute of Physics Handbook, McGraw-Hill Book Company Inc., New York, Toronto, London, 2-48 (1957)
- [Qiu00] X. Qiu, C. Wang, S. Yin, Q. Zeng, B. Xu, C. Bai, *J. Phys. Chem. B* 104, 3570-3574 (2000)
- [Rei01] M.M. Reiter, F. Jamitzky, F. Trixler, W.M. Heckl, *phys. stat. sol. (a)* 187(1), 171176 (2001)

- [Rep00] J. Repp, F. Moresco, G. Meyer, K.-H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* 85(14), 2981-2984 (2000)
- [Ros02] F. Rosei, M. Schunack, P. Jiang, A. Gourdon, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, C. Joachim, F. Besenbacher, *Science* 296, 328-331 (2002)
- [Rua99] C. Ruan, V. Mastryukov, M. Fink, *J. Chem. Phys.* 111(7), 3035-3041 (1999)
- [Sau88] P. Sautet, C. Joachim, *Phys. Rev. B* 38(7), 12238-12247 (1988)
- [Sau91] P. Sautet, C. Joachim, *Chem. Phys. Lett* 185, 23-30 (1991)
- [Sch94] T.J. Schuerlein, N.R. Armstrong, *J. Vac. Sci. Technol. A* 12(4), 1992-1997 (1994)
- [Sch00] T. Schmitz-Hübsch, F. Sellam, R. Staub, M. Törker, T. Fritz, Ch. Kübel, K. Müllen, K. Leo, *Surf. Sci.* 445, 358-367 (2000)
- [Sch02] R. Schloderer, „Aufbau einer UHV-Anlage mit 77K-STM für die Untersuchung organischer Adsorbate und erste Tests“, Dissertation, LMU München (2002)
- [Scu00] L. Scudiero, D.E. Barlow, K.W. Hipps, *J. Phys. Chem. B* 104, 11899-11905 (2000)
- [Sei98] C. Seidel, J. Poppensieker, H. Fuchs, *Surf. Sci.* 408, 223231 (1998)
- [Sei01] C. Seidel, R. Ellerbrake, L. Gross, H. Fuchs, *Phys. Rev. B* 64, 195418-1-10 (2001)
- [Sel01] F. Sellam, T. Schmitz-Hübsch, M. Toerker, S. Mannsfeld, H. Proehl, T. Fritz, K. Leo, C. Simpson, K. Müllen, *Surf. Sci.* 478, 113-121 (2001)
- [Sim63a] J.G. Simmons, *J. Appl. Phys.* 34(6), 1793-1803 (1963)
- [Sim63b] J.G. Simmons, *J. Appl. Phys.* 34(9), 2581-2590 (1963)
- [Sim64] J.G. Simmons, *J. Appl. Phys.* 35(8), 2472-2481 (1964)
- [Sly96] S.A. Slyke, C.H. Chen, C.W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 69 (15), 2160-2162 (1996)
- [Sør99] A.H. Sørensen, U. Hvid, M.W. Mortensen, K.A. Mørch, *Rev. Sci. Instrum.* 70(7), 3059-3067
- [Sow98] S.J. Sowerby, M. Edelwirth, W.M. Heckl, *Appl. Phys. A* 66, 649-653 (1998)
- [Sti97] B.C. Stipe, M.A. Rezaei, W. Ho, S. Gao, M. Persson, B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* 78(23), 4410-4413 (1997)
- [Sti98] B.C. Stipe, M.A. Rezaei, W. Ho, *Science* 280, 1732-1735 (1998)
- [Sti99] B.C. Stipe, M.A. Rezaei, W. Ho, *Phys. Rev. Lett.* 82(8), 1724-1727 (1999)

- [Stö01] M. Stöhr, T. Wagner, M. Gabriel, B. Weyers, R. Möller, *Adv. Funct. Mater.* 11(3), 175-178 (2001)
- [Str96] R. Strohmaier, C. Ludwig, J. Petersen, B. Gompf, W. Eisenmenger, *J. Vac. Sci. Technol. B* 14(2), 1079-1082 (1996)
- [Str98] R. Strohmaier, J. Petersen, B. Gompf, W. Eisenmenger, *Surf. Sci.* 418, 91-104 (1998)
- [Tao96] N.J. Tao, *Phys. Rev. Lett.* 76(21), 4066-4069 (1996)
- [Tap98] V.M. Tapilin, *Phys. Low-Dim. Struct.* 7/8, 29-34 (1998)
- [Ter83] J. Tersoff, D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 50(25), 1998-2001 (1983)
- [Ter85] J. Tersoff, D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* 31(2), 805-813 (1985)
- [Til98] I.S. Tilinin, M.K. Rose, J.C. Dunphy, M. Salmeron, M.A. Van Hove, *Surf. Sci.* 418, 511520 (1998)
- [Tom88] D. Tománek, S.G. Louie, *Phys. Rev. B.* 37(14), 8327-8336 (1988)
- [Uem02] S. Uemura, M. Sakata, I. Taniguchi, C. Hirayama, M. Kunitake, *Thin Solid Films* 409, 206-210 (2002)
- [Uke73] K. Ukei, *Acta Cryst. B* 29, 2290-2292 (1973)
- [Upw99] M.D. Upward, P.H. Beton, P. Moriarty, *Surf. Sci.* 441, 21-25 (1999)
- [Ven95] B. Venkataraman, J.J. Breen, G.W. Flynn, *J. Phys. Chem.* 99, 6608-6619 (1995)
- [Vet00] P. Vettiger, M. Despont, U. Drechsler, U. Dürig W. Häberle, M.I. Lutwyche, H.E. Rothuizen, R. Stutz, R. Widmer, G.K. Binnig, *IBM J. Res. Develop.* 44(3), 323-340 (2000)
- [Wal98] K. Walzer, M. Sternberg, M. Hietschold, *Surf.Sci.* 415 (3), 376-384 (1998)
- [Wal00] K. Walzer, „Raster-Tunnel-Mikroskopie und -Spektroskopie an organischen Adsorbatsystemen“, Dissertation, TU-Chemnitz (2000)
- [Wal01] K. Walzer, M. Hietschold, *Surf. Sci.* 471, 1-10 (2001)
- [Wan99] D.X. Wang, Y. Tanaka, M. Iizuka, S. Kuniyoshi, K. Kudo, K. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, 256-259 (1999)
- [Wan01] H. Wang, C. Wang, Q. Zeng, S. Xu, S. Yin, B. Xu, C. Bai, *Surf. Interface Anal.* 32, 266270 (2001)
- [Xu00] B. Xu, S. Yin, C. Wang, X. Qiu, Q. Zeng, C. Bai, *J. Phys. Chem. B* 104, 10502-10505 (2000)

- [Yab01] D.G. Yablon, J. Guo, D. Knapp, H. Fang, G.W. Flynn, J. Phys. Chem. B 105, 4314-4316 (2001)
- [Yab02] D.G. Yablon, D. Wintgens, G.W. Flynn, J. Phys. Chem. B 106, 5470-45475 (2002)
- [Yam98a] A. Yamashita, S. Matsumoto, S. Sakata, T. Hayashi, H. Kanbara, J.Phys.Chem. B 102, 5165-5167 (1998)
- [Yam98b] M. Yamashita, F. Inui, K. Irokawa, A. Morinaga, T. Tako, A. Mito, H. Moriwaki, Appl.Surf.Sci. 130-132, 883-888 (1998)
- [Yan87] P. Yannoulis, R. Dudde, K.H. Frank, E.E. Koch, Surf. Sci. 189/190, 519-528 (1987)
- [Yim02] S. Yim, T.S. Jones, Surf. Sci. 521, 151-159 (2002)
- [Yok01] T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado, Y. Okuno, S. Mashiko, Nature 413, 619-621 (2001)
- [Yos02] S. Yoshimoto, R. Narita, M. Wakisaka, K. Itaya, J. Electroanal. Chem. 532, 331-335 (2002)
- [Zim92] U. Zimmermann, N. Karl, Surf. Sci. 268(1-3), 296-306 (1992)

Danksagung

Abschließend möchte ich all denen danken, die zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben. Allen voran Michael Hietschold, der durch seine Betreuung mir erst diesen Weg zu einer Promotion eröffnet hat. Mein besonderer Dank gilt auch unserer Arbeitsgruppe. Durch ihre praktische sowie ideelle Hilfestellung und nicht zuletzt der sächsischen Geselligkeit wegen waren sie für mein Fortkommen unentbehrlich. Namentlich erwähnen möchte ich Gisela Baumann, Steffen Schulze, Gopakumar, Matthias Hackert, Anne und Falk Müller, Barbara Werlich, Stefan Klein, Angelika Bunk und Wolfgang Grünewald. Wesentliche Impulse für meine Forschung sind der Zusammenarbeit mit Stefan Griebel geschuldet. Unser synergienreiches gemeinsames Wirken war nicht nur der Wissenschaft dienlich. Für die bewährt schnelle und gute Unterstützung in Fragen der Orthographie und Interpunktion danke ich Christina Walser.

Eine besondere Erfahrung war auch mein Auslandsaufenthalt in New York in der Gruppe von George Flynn. Seine freundschaftliche Art und die dort verbrachte Zeit haben meinen Horizont in vielerlei Hinsicht erweitern geholfen. Auch seine Gruppe hat mich bei meiner Arbeit fortwährend unterstützt, stellvertretend nennen möchte ich Thomas Müller und Ryan Pearman. Ebenso möchte ich Wolfgang Heckl danken für die Unterstützung meiner Arbeit sowie den zwar kurzen, aber dennoch lehrreichen Aufenthalt in seinem Labor. Aus seiner Gruppe haben sich auch Thomas Markert und Richard Schloderer mit ihrer Hilfe verdient gemacht.

Für die unbürokratische und oft spontane Unterstützung beim Ausbau und Erhalt meiner UHV-Anlage möchte ich die Elektronik-Werkstatt sowie die Mechanik-Werkstatt, vertreten durch ihren Leiter Herrn Arnold, lobend erwähnen.

Abschließend bringe ich meine Dankbarkeit für jene zum Ausdruck, die die finanziellen Rahmenbedingungen geschaffen haben. Für die an mich vergebenen Stipendien bedanke ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Deutschen Akademischen Austausch Dienst und der Edgar-Heinemann-Stiftung. Mein Dank gilt auch meinen Familien, insbesondere meinen Eltern und Isabel, die nicht nur der letzten Kategorie angehören, sondern mich auch sonst auf meinem Weg stets unterstützt haben.

Erklärung

Ich erkläre hiermit, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Benutzung der angegebenen Literatur als Hilfsmittel angefertigt habe.

Chemnitz, den 10.07.2003

Markus Lackinger

Wissenschaftlicher Werdegang

10/94 - 04/95	FH-München, Physikalische Technik Unterbrechung durch den Grundwehrdienst
03/96	FH-München, Wiederaufnahme des Studiums
10/96 - 02/97	Stadtwerke München Praxissemester
03/98 - 09/98	dbb (Daimler-Benz-Ballard) Praxissemester
10/98 - 07/99	FH-München Mathematik Tutorium
03/00	FH-München, Dipl.-Ing.(FH) mit Auszeichnung Gesamtnote: 1.0
10/99 - 03/00	TU-Chemnitz, Diplomarbeit <i>Untersuchung des Tunnelstromrauschens mit einem Rastertunnelmikroskop</i>
04/00 - 08/02	TU-Chemnitz, Stipendiat des Graduiertenkollegs <i>„Dünne Schichten und nichtkristalline Materialien“</i>
07/02 - 11/02	Columbia University, New York, Auslandsaufenthalt finanziert über Doktorandenprogramm des DAAD
seit 12/02	TU-Chemnitz, Stipendiat der Edgar-Heinemann-Stiftung