

Die in dieser Dissertation präsentierten Ergebnisse entstanden im Rahmen meiner Doktorarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Repp an der Fakultät für Physik der Universität Regensburg. Es werden Studien an Adsorbaten (Molekülen und Atomen) auf Metall- und isolierenden Substraten mittels Rastersondenmikroskopie und -spektroskopie präsentiert.

Mit Hilfe von Simulationen werden Quantenresonatoren entwickelt, um eine Vermessung elektronischer Oberflächenzustände mittels Kelvin-Kraftspektroskopie zu ermöglichen.

Der molekular induzierte Grenzflächendipol wird am Modellsystem $\text{Ir}(\text{ppy})_3/\text{Cu}(111)$ untersucht.

Mittels Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskopie sowie mittels theoretischer Modelle und Simulationen wird das Bindungsmotiv metall-organischer Komplexe auf Metalloberflächen untersucht. Die aus dieser Studie hervorgehenden Ergebnisse stellen die bisherige Literatur in diesem Teilgebiet in Frage. Das sonst übliche Bild der Koordination muss damit neu überdacht werden.

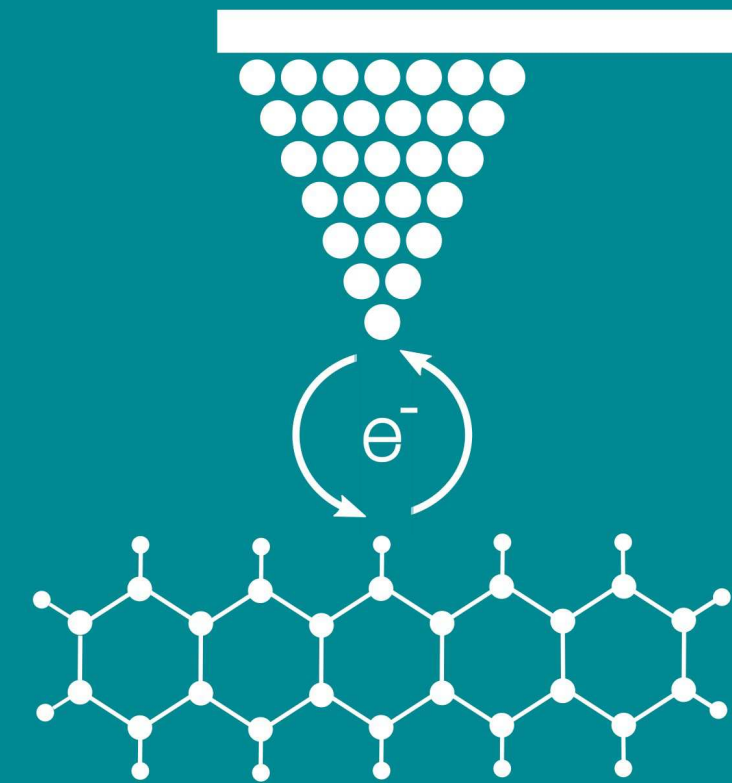
Für Experimente an magnetischen Molekülen wird der Aufbau eines Spin-aufgelösten Rastertunnelmikroskops beschrieben.

Die Entwicklung eines neuen Konzepts der Rastermikroskopie, genannt einzel-Elektronen alternierend ladendes Rastertunnelmikroskop (kurz „AC-STM“), ermöglicht erstmals rastertunnelmikroskopische Aufnahmen molekularer Orbitale von vollständig isolierten Molekülen unter Kontrolle des Redox-Übergangs. Messungen an verschiedenen Systemen zeigen die einzigartigen und vielfältigen Möglichkeiten dieser neuen Technik. Weiter kann sie mit herkömmlichen Rasterkraft-Methoden kombiniert werden, um neben elektronischen auch geometrische Informationen des Probensystems zu erhalten.

Fabian Queck-Scharrer

Fabian Queck-Scharrer

Implementierung der Rastertunnelmikroskopie auf Isolatoren



2018



Universität Regensburg

Implementierung der Rastertunnelmikroskopie auf Isolatoren



Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Fakultät für Physik
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Fabian Queck-Scharrer
aus Regensburg

2018

Die Arbeit wurde von Prof. Dr. Jascha Repp angeleitet.
Das Promotionsgesuch wurde am 29. Juni 2018 eingereicht.

Prüfungsausschuss: Vorsitzender: PD Dr. M. Göckeler
1. Gutachter: Prof. Dr. J. Repp
2. Gutachter: Prof. Dr. Ch. Schüller
weiterer Prüfer: Prof. Dr. J. Zweck

Verfasser
Fabian Philipp Konstantin Queck-Scharrer
Geboren am 20. Juni 1986 in Regensburg

1. Gutachter
Prof. Dr. Jascha Repp
Universität Regensburg
Fakultät für Physik

2. Gutachter
Prof. Dr. Christian Schüller
Universität Regensburg
Fakultät für Physik

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Studien an Adsorbaten (Molekülen und Atomen) auf Metall- und isolierenden Substraten mittels Rastersondenmikroskopie und –spektroskopie präsentiert.

Am System Cu/Cu(111) werden Messungen mit dem Rasterkraftmikroskop, genauer der Kelvin-Kraftspektroskopie an **elektronischen Oberflächenzuständen** durchgeführt. Mit Hilfe von Simulationen werden Quantenresonatoren entwickelt, welche eine Messung dieser Oberflächenzustände ermöglichen sollen. Umfassende kraftspektroskopische Messungen an den so optimierten und im Experiment umgesetzten Strukturen zeigen im Vergleich mit den Simulationen gute Übereinstimmung. Es zeigt sich jedoch auch, dass die beobachteten Effekte an der Grenze der Nachweisbarkeit liegen.

Beim Ladungstransport über eine Grenzfläche zwischen einem Metall und einem organischen Halbleiter spielen die **Grenzflächendipole** eine entscheidende Rolle. Solche Grenzflächendipole werden hier am Modellsystem Ir(ppy)₃/Cu(111) untersucht. Diese Moleküle spielen in der organischen (Opto-)Elektronik eine große Rolle. Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen ermöglichen eine geometrische Zuordnung unterschiedlicher Isomere dieses Moleküls und kraftspektroskopische Untersuchungen zur Quantifizierung des Dipols zeigen neue Erkenntnisse zu seiner Ausrichtung für die verschiedenen Isomere.

Metall-organische Verbindungen werden in der Literatur grundsätzlich Koordinationsnetzwerke genannt. Der Begriff der Koordination ist in der Chemie dabei wohldefiniert. Hier ist die Fähigkeit der Metall-Atome entscheidend, Ladungen der Liganden (freie Elektronenpaare) aufzunehmen. Mittels Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskopie sowie mittels theoretischer Modelle und Simulationen wird hier das **Bindungsmotiv metall-organischer Komplexe auf Metalloberflächen** eingehend untersucht. Wir beobachten im System Cu+Phenazin/Cu(111) allerdings einen gegenläufigen Ladungstransfer – vom Metall zum Molekül – einhergehend mit einer Verbreiterung und teilweisen Bevölkerung molekularer Grenzorbitale. Dies weist auf eine kovalente Bindung im herkömmlichen donation/back-donation Prinzip hin und schließt koordinative Bindungsmotive aus.

Um künftig Experimente an magnetischen Molekülen zu ermöglichen, wird der Aufbau eines **Spin-aufgelösten Rastertunnelmikroskops** für Temperaturen unter 2 K sowie für Magnetfelder von bis zu 9 T beschrieben. Diese Anlage war bereits in einer ersten Version aufgebaut, jedoch mussten unter anderem im Bereich des Mikroskopkopfes einige konzeptionelle Änderungen geplant, umgesetzt und getestet werden. Diese Anlage befindet sich derzeit in einem weiteren Test, auf welchen – bei positivem Ausgang – erste Experimente an magnetischen Strukturen folgen werden.

Die Entwicklung eines neuen Konzepts der Rastermikroskopie, genannt einzel-Elektronen **alternierend ladendes Rastertunnelmikroskop** (kurz „AC-STM“), ermöglicht erstmals rastertunnelmikroskopische Aufnahmen molekularer Orbitale von vollständig isolierten Molekülen unter Kontrolle des Redox-Übergangs. Dabei tunnelt ein einzelnes Elektron zwischen einer leitfähigen, geerdeten Spitze und einem Molekül hin und her, wobei netto kein Ladungstransfer stattfindet. Auf die für Rastertunnelaufnahmen benötigten leitfähigen Substrate kann somit verzichtet werden. Am System **Pentacen/NaCl** wird die Machbarkeit dieser Technik demonstriert und am Maßstab bisheriger Rastertunnelabbildungen bewertet. Aus dieser neuartigen Methode ergeben sich vollkommen neue Möglichkeiten. Einzelne Redox-Übergänge kontrolliert abbilden zu können, wird anhand der Ausprägung des **Jahn-Teller Effekts** im System Cu-Phthalocyanin/NaCl gezeigt. Weiter wird die Lokalisierung molekularer Orbitale durch **statische Polaronen** an einer tetrathiafulvalen-Verbindung auf NaCl untersucht. Ebenfalls am System Cu-Phthalocyanin/NaCl werden durch Umladungen hervorgerufene **Änderungen des Adsorptionswinkels** beobachtet. Weiter kann diese Technik mit herkömmlichen rasterkraftmikroskopischen Methoden kombiniert werden, um neben elektronischen auch **geometrische Informationen** zu erhalten. Diesbezüglich werden Ladungsinjektionen an Phenylketten auf NaCl untersucht. Es kann festgestellt werden, dass die molekularen Orbitale geladener Spezies stark lokalisiert sind und geometrische Änderungen dieser Ketten ebenfalls nur lokal zu beobachten sind. Zuletzt wird demonstriert, wie am System Cu-Phthalocyanin/NaCl auch **höhere Ladungszustände** nach Injektion zweier zusätzlicher Elektronen untersucht und die jeweiligen elektronischen Übergänge abgebildet werden können.

Abstract

In this thesis investigations of adsorbates (molecules and atoms) on metal and insulating substrates by means of scanning probe microscopy and spectroscopy is presented.

Electronic surface states are studied by means of atomic force microscopy and Kelvin force spectroscopy on Cu/Cu(111). Using comprehensive simulations, optimized quantum resonators are developed to facilitate the investigation of these surface states. Extensive force spectroscopy measurements carried out on these experimentally implemented quantum resonators show good agreement with the simulations.

Charge transport across interfaces between metal and organic semiconductors is likewise governed by **interface dipoles**. Herein, interface dipoles are inspected for the model system Ir(ppy)₃/Cu(111). These molecules are important for organic (opto-)electronics. Scanning tunneling microscopy facilitates the geometric assignment of different molecular isomers and atomic force spectroscopy for quantifying this dipole reveals new insight on their alignment for the different isomers.

Metal-organic compounds are generally called coordination networks throughout the literature. The term coordination, however, is well defined in chemistry. Here, the metal center's capability of accepting the ligand's (lone pair) electrons is of crucial importance. Using a combination of atomic force and scanning tunneling microscopy accompanied by theoretical modelling and simulations, the **bonding motif of metal-organic compounds on metal surfaces** is extensively studied. For the system Cu+phenazine/Cu(111), we observe charge transfer into the opposite direction – from metal to molecule – in combination with a broadening and partial population of the frontier molecular orbitals. This points towards a common covalent bond in the donation/back-donation picture and rules out coordinative bonding motifs.

To further accomplish experiments on magnetic molecules the built-up of a **spin-polarized scanning tunneling microscope** running at temperatures below 2 K and magnetic fields up to 9 T is impelled. While a first version of this facility was built when starting my doctoral studies,

the microscope's scanning head and other parts had to be conceptually redesigned, refurbished and tested. This facility is currently under extensive tests which – in case of positive outcome – will be followed by first experiments on magnetic structures.

The development of a conceptually new scanning probe technique, called single-electron **alternate charging scanning tunneling microscopy** ("AC-STM") allows for the first time scanning tunneling microscopy imaging of molecular orbitals of fully isolated molecules while retaining full control over the redox transition. A single electron tunnels forth and back between a conductive grounded tip and a molecule, while no net current flows. Thus, in contrast to conventional scanning tunneling experiments, no conductive substrates are needed. As a test-case, the system **pentacene/NaCl** demonstrates the proof of concept of this technique and is evaluated by the scale of previous scanning tunneling experiments. This novel method opens up new possibilities. The capability of investigating single redox-transitions under controlled manner is presented by the manifestation of the **Jahn-Teller effect** in Cu-phthalocyanine on a NaCl substrate. Moreover, the localization of molecular orbitals due to **static polarons** is studied using tetrathiafulvalen-compounds. **Variations in the adsorption angle** of Cu-phthalocyanine molecules due to charge reversal is observed. Furthermore, this technique can be combined with common atomic force microscopy methods to receive electronic as well as **geometric information**. Here, effects of charge injection on phenyl chains adsorbed on NaCl substrates are investigated. While observing charge localization in AC-STM, geometric changes of these chains are likewise localized. Finally, achieving higher charge states after injecting two electrons into Cu-phthalocyanine molecules on NaCl substrates enables imaging of **higher electronic transitions**.

Inhalt

1	EINLEITUNG	2
TEIL I: EXPERIMENTE AM RASTERKRAFT- UND RASTERTUNNELMIKROSKOP		
2	GRUNDLAGEN DER RASTERMIKROSKOPIE	7
2.1	RASTERTUNNELMIKROSKOPIE	7
2.2	RASTERKRAFTMIKROSKOPIE	10
2.3	EXPERIMENTELLE METHODEN	15
2.4	PROBENPRÄPARATION	17
2.5	VERTIKALE UND LATERALE MANIPULATION	18
3	KRAFTMIKROSKOPIE AN QUANTENRESONATOREN	19
3.1	GRUNDLAGEN UND MOTIVATION	20
3.2	SIMULATIONEN VON QUANTENRESONATOREN	25
3.3	PROBENPRÄPARATION	28
3.4	MESSUNGEN AN QUANTENRESONATOREN	29
3.5	FEHLERBETRACHTUNG	33
3.6	ZUSAMMENFASSUNG	34
4	MOLEKULAR INDUZIERTER GRENZFLÄCHENDIPOL	35
4.1	MOTIVATION UND LITERATURÜBERBLICK	35
4.2	IR(PPY) ₃ AUF Cu(111)	37
4.3	BEITRÄGE DER THEORIE	38
4.4	KELVIN-SPEKTROSKOPIE AM IR(PPY) ₃	40
4.5	ZUSAMMENFASSUNG	41
5	METALL-ORGANISCHE VERBINDUNGEN AUF METALLOBERFLÄCHEN	43
5.1	EINLEITUNG UND MOTIVATION	43
5.2	LITERATURÜBERBLICK	45
5.3	PROBENPRÄPARATION UND AUFBAU DER KOMPLEXE	47
5.4	VERKIPPUNG DES LIGANDEN	48
5.5	DFT-BERECHNUNGEN UND SIMULATIONEN	49
5.6	DISKUSSION	53
5.7	ZUSAMMENFASSUNG	54

TEIL II: AUFBAU EINES RASTERTUNNELMIKROSKOPS MIT MAGNETFELD..... 57

6 AUFBAU EINES \vec{B} -FELD-RASTERMIKROSKOPS 59

6.1 MOTIVATION UND KONZEPTION 60

6.2 DER STATUS QUO 63

6.3 PROBLEMANALYSE 68

6.4 NEUKONZEPTION UND VERBESSERUNGEN 71

6.5 TEMPERATURVERLAUF..... 78

6.6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK..... 79

TEIL III: IMPLEMENTIERUNG DER RASTERTUNNELMIKROSKOPIE AUF ISOLATOREN81

7 RASTERTUNNELMIKROSKOPIE AUF ISOLATOREN 83

7.1 EINLEITUNG UND MOTIVATION 83

7.2 PRINZIP DES AC-STM 88

7.3 TECHNISCHE IMPLEMENTIERUNG 90

7.4 ERÖRTERUNG DER SPANNUNGSPULSE 91

7.5 FINDUNG GEEIGNETER PARAMETER..... 92

7.6 VERGLEICHSTEST: AC-STM AM PENTACEN-MOLEKÜL..... 93

7.7 DER JAHN-TELLER EFFEKT VON CU-PHTHALOCYANIN..... 95

7.8 LADUNGSLOKALISIERUNG IN TTF-VERBINDUNGEN 98

7.9 GEOMETRISCHE ÄNDERUNGEN DURCH LADUNGSPROZESSE IM AC-STM 100

7.10 ABBILDUNG HÖHERER LADUNGSZUSTÄNDE 104

7.11 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK 106

8 ZUSAMMENFASSUNG 106

9 ANHANG 113

1 Einleitung

"Why cannot we write the entire 24 volumes of the Encyclopaedia Britannica on the head of a pin?" (Richard Feynman)^[1]

Mit diesem Satz begann 1959 der berühmte Vortrag „*There is Plenty of Room at the Bottom*“ des Physik-Nobelpreisträgers Richard Feynman (zu Deutsch etwa *“Warum können wir nicht die gesamte 24-bändige Encyclopaedia Britannica auf einen Stecknadelkopf schreiben?”*).^[1] Seine Aussage ist bezeichnend für den Wunsch Mitte des 20. Jahrhunderts, Materie auf atomarer Skala abbilden und auch manipulieren zu können. Es sollten mehr als drei Dekaden vergehen, ehe beides Wirklichkeit wurde. Durch die Erfindungen des Rastertunnel- und des Rasterkraftmikroskops in den 1980er Jahren waren Möglichkeiten zur atomaren Abbildung von Oberflächen und Adsorbaten geschaffen und die Entwicklung der atomaren Manipulation 1991 ermöglichte das gezielte Positionieren von Atomen und Molekülen.^[2–4]

Heute sind diese Techniken weiter vorangeschritten. Dennoch ist das Feld der Rastermikroskopie weit entfernt von einem Werkzeug zur bloßen Ablichtung, vielmehr werden auch hier immer kleinere Strukturen und detailliertere Vorgänge betrachtet und die Apparaturen stets weiterentwickelt.

In dieser Arbeit sollen ebendiese beiden Ausprägungen – die Grundlagenforschung und die Entwicklung neuer Techniken – demonstriert werden. In einem ersten Teil wird das Basiswissen der Rastertunnel- sowie der Rasterkraftmikroskopie eingeführt und Experimente am Rande der Möglichkeiten dieser werden gezeigt. Es werden zunächst in Kapitel 3 durch atomare Resonatoren quantisierte Oberflächenzustände mittels Kraftmikroskopie vermessen und mit Simulationen verglichen. Diese Oberflächenzustände sind eingehend mit anderen Methoden untersucht worden, jedoch konnten sie bisher nicht im Rasterkraftmikroskop nachgewiesen werden.

In Kapitel 4 werden dreidimensionale Moleküle, welche in der organischen Elektronik Anwendung finden, mittels rasterkraftmikroskopischen Methoden untersucht – *per se* eine komplizierte Aufgabe für ein Rastermikroskop, welches grundsätzlich Wechselwirkungen in

einer festen Ebene detektiert. Es können unterschiedliche Dipole nachgewiesen und durch Kombination mit Rastertunnelaufnahmen sowie dichtefunktionaltheoretischen Berechnungen neuer Einblick in die Adsorption dieser Moleküle gefunden werden.

In Kapitel 5 wird die genaue Bindung zwischen einem einzelnen Metallatom und einem organischen Molekül untersucht. Solche metall-organischen Verbindungen haben große Relevanz in der Chemie (Koordinationschemie) und haben auch in der Oberflächenphysik in den letzten Jahrzehnten große Bedeutung erlangt. Eine genaue Untersuchung dieser Bindung offenbart jedoch entscheidende und bislang ungeklärte Unterschiede zur Koordinationschemie.^[5]

Teil II dieser Arbeit behandelt den Aufbau eines Rastertunnelmikroskops für tiefere Temperaturen ($< 2 \text{ K}$) und hohe Magnetfelder (bis 9 T). Dieses Mikroskop wurde in groben Zügen von Niko Pavliček im Verlauf seiner Dissertation in unserer Arbeitsgruppe fertig gestellt.^[6] Bei ersten Testläufen mit dieser Anlage mussten jedoch teils gravierende Probleme festgestellt werden, sodass meine Doktorarbeit die Neukonzeption und Planung sowie den Aufbau und erste Tests dieser Anlage beinhalten sollte.

Im dritten, letzten und für diese Dissertation wesentlichen Teil wird eine neue Methode der Rastersondenmikroskopie vorgestellt, welche alternate-charging scanning tunneling microscope – oder kurz AC-STM, zu Deutsch einzel-Elektronen alternierend ladendes Rastertunnelmikroskop – genannt wird. Da die Entwicklung dieser Technik für meine Dissertation ein zentraler Bestandteil war, ist auch der Titel der gesamten Arbeit diesem Thema gewidmet. Das AC-STM basiert auf einer Kombination von Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskop, geht jedoch über deren jeweilige Anwendungsbereiche hinaus. Durch die Kopplung von elektronischen Ladungszuständen von Adsorbaten an die Resonanzfrequenz des Rasterkraftmikroskops können erstmals molekulare Orbitale fernab des Gleichgewichtszustandes von isolierten Molekülen abgebildet und charakterisiert werden. Dies ermöglicht die kontrollierte Messung von Redox-Übergängen individueller Moleküle und eröffnet damit ein ganz neues Feld der Rastersondenmikroskopie. Seine Leistungsfähigkeit wird demonstriert durch die Untersuchung von Ladungslokalisierungen durch polaronische Effekte in verschiedenen Systemen. Durch die Kombination mit herkömmlichen Rasterkraftmethoden können außerdem geometrische Änderungen von Molekülen durch deren Ladung untersucht werden. Nicht zuletzt können auch höhere Ladungszustände erreicht und abgebildet werden.

Teil I:
Experimente am Rasterkraft- und
Rastertunnelmikroskop

2 Grundlagen der Rastermikroskopie

"Was wir wissen, ist ein Tropfen, was wir nicht wissen, ein Ozean"

(Isaac Newton zugeschrieben)

Die Grundlagen der Rastermikroskopie (SPM, engl. scanning probe microscopy) – der Rastertunnel- sowie der Rasterkraftmikroskopie – werden in diesem Kapitel kurz eingeführt. Zunächst wird das Rastertunnelmikroskop (STM, engl. scanning tunneling microscope)^[2,7] beschrieben und die verschiedenen Abbildungsmodi werden erläutert. Anschließend werden das Rasterkraftmikroskop (AFM, engl. atomic force microscopy)^[3] sowie die Kelvin-Kraftspektroskopie (KPF, engl. Kelvin probe force spectroscopy) vorgestellt. Die genannten Techniken stellen die Grundlagen aller Messungen in den folgenden Kapiteln dar. Dennoch werden sie nur in Grundzügen umrissen. Für weiterführende Literatur sei unter anderem auf die Referenzen [8,9] verwiesen. Im Anschluss werden die für die Messungen verwendete Vakuumkammer sowie der hier Anwendung findende qPlus-Sensor gezeigt und beschrieben. Schließlich werden Techniken zur Proben- und Spitzenpräparation dargestellt.

2.1 Rastertunnelmikroskopie

Die Idee zu einem Rastertunnelmikroskop hatten 1982 Binnig und Kollegen.^[10] Sie zeigten, wie der Abstand einer Wolframspitze von einer Platinprobe durch piezoelektrische Aktuatoren (im Folgenden Piezo genannt) im Bereich weniger Ångström kontrolliert und der Tunnelstrom aufgezeichnet werden kann. Der Aufbau glich dabei nahezu heute typischen STM-Anlagen. Noch im selben Jahr erweiterten sie ihren Aufbau um eine Rastereinheit, welche die Position der Spitze nicht nur im Abstand zur Oberfläche, sondern auch parallel zu ihr variieren konnte.^[2,11] Das Rastertunnelmikroskop war geboren und Gerd Binnig und Heinrich Rohrer erhielten dafür 1986 den Nobelpreis in Physik.^[12]

In diesem Abschnitt soll auf die theoretischen Grundlagen des STM eingegangen und die verschiedenen gebräuchlichen Messmodi eingeführt werden.

2.1.1 Transmission einer Barriere

Im STM rastert eine leitfähige Spitze in x-, y- und z-Richtung über eine leitfähige Probenoberfläche. Für diese Arbeit sollen die Koordinaten so gewählt werden, dass die z-Richtung stets als Flächennormale der Probenoberfläche angesehen werden kann, während x- und y-Koordinaten die Oberfläche aufspannen. Sind Spitze und Probenoberfläche bis auf wenige Ångström entfernt, können die Wellenfunktionen der Spitze und der Oberfläche überlappen und Elektronen von besetzten Zuständen der einen in unbesetzte Zustände der anderen Seite tunneln – es fließt ein messbarer Strom, der sogenannte Tunnelstrom.^[10] Seine quantenmechanische Herleitung soll hier kurz eingeführt werden.

Die Elektronen werden in der Quantenmechanik mit einer Wellenfunktion $\Psi(\vec{r}, t)$ beschrieben, deren Betragsquadrat die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Ort \vec{r} zum Zeitpunkt t beschreibt. Zwischen Spitze und Probenoberfläche befindet sich ein Vakuum, welches für die Elektronen eine Potentialbarriere darstellt. An ihr werden die Elektronen teilweise reflektiert, teilweise können sie jedoch in die Barriere eindringen – mit einem exponentiellen Abfall der Wahrscheinlichkeitsamplitude, siehe Abbildung 2-1-a. Zur Berechnung der Transmissionswahrscheinlichkeit muss die zeitunabhängige Schrödingergleichung gelöst werden, zur Vereinfachung wird nur eine Dimension z angenommen:

$$\left\{ -\frac{\hbar}{2m}\Delta + V(z) \right\} \Psi(z) = E\Psi(z). \quad (1)$$

Des Weiteren wird die Tunnelbarriere zunächst als rechteckig betrachtet. Sie ist gegeben durch:

$$V(z) = \begin{cases} \Phi, & 0 < z < d \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \quad (2)$$

mit der Austrittsarbeit Φ . Die eindimensionale, zeitunabhängige Schrödingergleichung kann nun in den drei Teilbereichen – vor der Barriere; in der Barriere; nach der Barriere – jeweils gelöst werden. Die Energie des Elektrons sei dabei U_{bias} .

$$\begin{aligned} z \leq 0: & \quad \Psi(z) = \alpha \cdot e^{ikz} + \beta \cdot e^{-ikz} & \text{mit } \hbar k = \sqrt{2mV} \\ 0 < z < d: & \quad \Psi(z) = \gamma \cdot e^{kz} + \delta \cdot e^{-kz} & \text{mit } \hbar k = \sqrt{2m(\Phi - U_{bias})} \\ z \geq d: & \quad \Psi(z) = \epsilon \cdot e^{ikz} + \zeta \cdot e^{-ikz} & \text{mit } \hbar k = \sqrt{2mV} \end{aligned} \quad (3)$$

Ein einfaches Beispiel soll im Folgenden die wesentliche Abstandsabhängigkeit beim quantenmechanischen Tunneleffekt erläutern, siehe Abbildung 2-1-a. Das Elektron soll sich in positive z-Richtung bewegen, somit muss $\zeta = 0$ gelten. Des Weiteren muss sich an den Grenzen (0 und d) Stetigkeit sowohl für die Wellenfunktion als auch für deren Ableitung nach z ergeben.

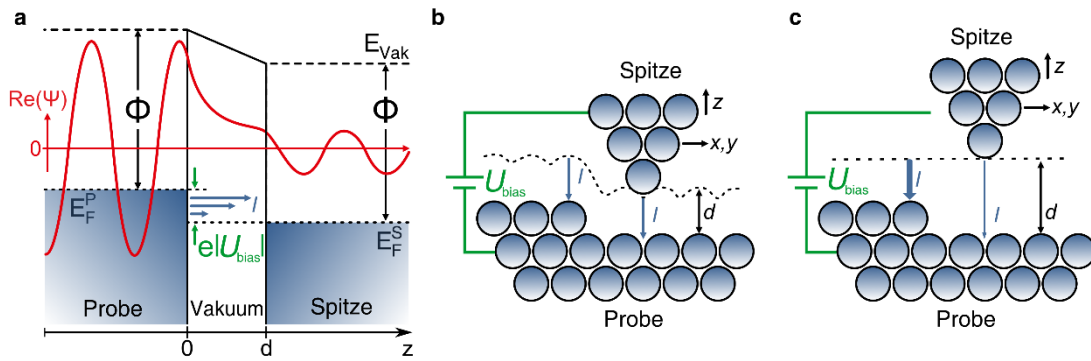


Abbildung 2-1: Schemata des STM. (a) Transmission am Potentialwall. Ausgehend von einer gleichen Austrittsarbeit Φ für Probe und Spitze mit Fermi-niveaus der Probe (E_F^P) und der Spitze (E_F^S) kann durch die Potentialdifferenz U_{bias} ein Elektron die eindimensionale Tunnelbarriere der Breite d durchtunneln. Gezeigt ist ebenfalls der Realteil der Wellenfunktion des Elektrons $Re(\Psi)$ (rot). (b,c) Modus konstanten Stroms und konstanter Höhe des STM. Es wird eine Spannung U_{bias} zwischen Spitze und Probe angelegt, wodurch ein Tunnelstrom I fließen kann. Die Spitze wird lateral in x - und y -Richtung über die Probe gerastert, während in (a) der Tunnelstrom durch anpassen des Spitze-Proben Abstandes d konstant gehalten und in (b) dieser Abstand d konstant gehalten und der Strom I gemessen wird. Abbildungen nach [8,13].

Das Betragsquadrat des Transmissionskoeffizienten, $T = |\hat{T}|^2$, gibt die Wahrscheinlichkeit der Transmission des Elektrons an. Sie lässt sich für den Fall einer hohen Barriere nähern zu

$$T \cong e^{-4\sqrt{2m(\Phi-U_{bias})} \cdot d/\hbar} \quad (4)$$

Anhand der Transmissionswahrscheinlichkeit zeigt sich sofort die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand der beiden Kontakte d . Die zuvor gemachte Einschränkung einer rechteckigen Tunnelbarriere kann aufgelöst werden, indem eine beliebig geformte, kontinuierliche Tunnelbarriere in beliebig viele rechteckige Teilbarrieren zerlegt wird. Multipliziert man die jeweiligen Transmissionswahrscheinlichkeiten erhält man näherungsweise die Wahrscheinlichkeit für das Durchtunneln der gesamten Barriere.

2.1.2 Messmodi

Es kommen im Wesentlichen zwei Messmodi zum Einsatz: der Modus konstanten Stroms (engl. constant current mode) und der Modus konstanter Höhe (engl. constant height mode).^[8] Bei Ersterem wird ein gesetzter Tunnelstrom bei angelegter Probenspannung konstant gehalten. Dies geschieht durch eine invertierende Rückkopplung zwischen Strom und Spitze-Probe Abstand, siehe Abbildung 2-1-b. Das an den z-Piezo gehende Regelsignal ergibt die Abbildung als Topographie. Diese Rückkopplung bewirkt ein sicheres Abbilden von Oberflächen, auch wenn diese Adsorbate, Stufenkanten oder Defekte aufweisen. Jedoch kann die Abbildung nur mit einer von der Schnelligkeit der Regelschleife abhängigen Geschwindigkeit erfolgen. Diese Einschränkung wird im Modus konstanter Höhe aufgehoben, siehe Abbildung 2-1-c. Hier wird

die Höhe der Spitze über der Probe fixiert und der Strom bei gegebener Probenspannung aufgezeichnet, während die Spitze lateral über die Probe rastert. Die Abbildungsgeschwindigkeit ist dann nur von der Bandbreite der Stromverstärker abhängig, jedoch kann die Spitze leicht mit Adsorbaten oder der Probenoberfläche – etwa bei einem bereits um wenige Grad gegenüber der Spitzenebene geneigten Probenkristall – kollidieren.

Es ist ersichtlich, dass das STM weniger die Geometrie der Probe (der Oberfläche oder Adsorbate) abbildet, sondern vielmehr die elektronische Struktur. Genauer wird die Überlappung der (von der angelegten Spannung abhängigen) Zustandsdichte der Spitze mit derjenigen der Probe gemessen.^[14–16]

2.2 Rasterkraftmikroskopie

Bereits kurz nach Erfindung des oben beschriebenen STM entwickelten Binnig, Quate und Gerber ein weiteres Rastersondenmikroskop, dessen Arbeitsprinzip nicht auf dem Tunnelstrom basierte, sondern auf Kräften zwischen einer Spitze und der Oberfläche – das Rasterkraftmikroskop.^[3] Dabei wird ein Sensor, bestehend aus einem weichen Federbalken mit einer Spitze, über die Oberfläche gerastert. Durch Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probenoberfläche kommt es zu einer statischen Verbiegung des Federbalkens, welche zunächst mittels einem rücklings angebrachten STM gemessen wurde. Damit konnte die im STM geltende Einschränkung von leitfähigen Proben und Spitzen überwunden und im Folgejahr auch experimentell dargelegt werden.^[17,18]

Das beschriebene AFM wird statisches AFM genannt, da die statische Verbiegung des Federbalkens als Messsignal dient. Eine Weiterentwicklung stellt das dynamische AFM dar, bei welchem der Federbalken kontinuierlich zu einer Schwingung orthogonal zur Oberfläche angeregt wird und die durch die Spitze-Probe-Wechselwirkung hervorgerufene Änderung der Schwingung (Amplitude, Frequenz) gemessen wird. Dies erhöhte die Stabilität des AFM enorm. In dieser Arbeit wird ausschließlich mit dem dynamischen AFM, genauer dem frequenzmodulierten AFM (FM-AFM) gearbeitet, weswegen auch nur dieses im Folgenden vorgestellt werden soll.

2.2.1 Frequenzmodulierte Rasterkraftmikroskopie

Das FM-AFM wurde 1991 von Albrecht und Kollegen vorgestellt und verwendet Federbalken hoher Güte ($Q > 10.000$) mit Eigenfrequenz f_0 und Steifigkeit k .^[19] Über eine positive Regelschleife wird dieser Federbalken zu einer Schwingung konstanter und meist kleiner Amplitude ($A < 5 \text{ \AA}$) angeregt, siehe Abbildung 2-2-a. Die Auslenkung des Federbalkens wird gemessen und das Messsignal durchläuft einen Bandpass-Filter. Während einerseits über einen Phasen-starren Regelkreis (PLL, engl. phase-locked loop) die Phase zwischen Anregung und tatsächlicher Auslenkung bei der Resonanzbedingung $\varphi = \pi/2$ gehalten wird und somit die Verschiebung der Frequenz Δf extrahiert werden kann, wird parallel dazu die Amplitude gemessen und in einem zweiten Regelkreis verarbeitet. Sowohl die aktuelle Frequenz des Federbalkens als auch die angepasste Anregungsamplitude werden analog multipliziert und an den Anreger (meist Piezo-Aktuatoren) angelegt. Durch diese Regelschleife wird die Amplitude des Federbalkens konstant gehalten und sowohl die aufgrund der Spitze-Probe-Interaktion auftretende Verschiebung der Frequenz Δf vom frei schwingenden Federbalken f_0 als auch die im System dissipierte Energie (entspricht der Dämpfung der Oszillation) gemessen. Meist wird die Spitze bei konstanter Höhe über die Probe gerastert, während die Frequenzverschiebung als Messsignal dient. Ein zusätzlicher (dritter) Regelkreis kann die Frequenzverschiebung Δf durch Variation des Spitze-Probe-Abstandes konstant halten. Dies ist das Pendant zu dem für STM gebräuchlichen Modus konstanten Stroms (siehe Abschnitt 2.1.2) und ermöglicht die Aufnahme der Topografie der Oberfläche. Er kommt in dieser Arbeit nur in Teil III (Kapitel 7) zu tragen, da dort auf Isolatoren gemessen wird und somit keine STM-Regelung verwendet werden kann. Im

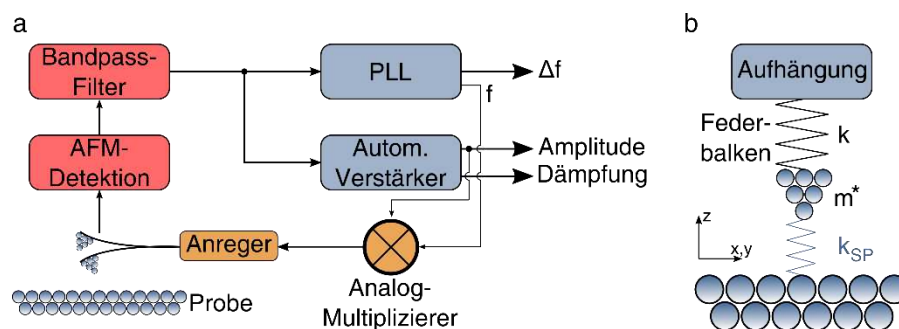


Abbildung 2-2: Schemata des AFM. (a) Rückkopplung im AFM. Das Signal des Federbalkens wird detektiert und durchläuft einen Bandpass-Filter. Der PLL misst die Frequenzverschiebung Δf , während der automatische Verstärker Amplitude und Dämpfung ausgibt. Die neue Frequenz des PLL sowie die geregelte Amplitude gehen über einen analogen Multiplizierer an den Anreger des Federbalkens. (b) Der Federbalken mit Spitze, effektiver Masse m^* und Steifigkeit k erfährt in der Nähe der Probenoberfläche eine Wechselwirkung k_{SP} .

Folgenden soll der Zusammenhang von Kraft und Frequenzverschiebung kurz eingeführt werden. Diese Herleitung findet sich ausführlich in Referenz [20].

Die Eigenfrequenz eines harmonischen, schwingenden Systems ist allgemein

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k^*}{m^*}} \quad (5)$$

mit der effektiven Masse m^* und der effektiven Federkonstante k^* . Nahe der Oberfläche muss auch die Wechselwirkung der Spitze mit der Probenoberfläche $k_{SP} = \frac{\delta F_{SP}}{\delta z} = -\frac{\delta^2 V_{SP}}{\delta z^2}$ eingehen, siehe Abbildung 2-2-b. F_{SP} und V_{SP} sind dabei die Kraft bzw. das Potential zwischen Spitze und Probe. Unter der Annahme, dass k_{SP} für den Verlauf des schwingenden Federbalkens konstant ist, gilt $k^* = k + k_{SP}$. Diese Annahme ist gerechtfertigt für kleine Amplituden. Formel (5) wird dann zu

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k + k_{SP}}{m^*}} \quad (6)$$

Für große Amplituden muss k_{SP} über eine Oszillation gemittelt werden. Für steife Federbalken und geringe Spitze-Probe-Wechselwirkungen kann zusätzlich $k_{SP} \ll k$ angenommen werden und Formel (6) kann durch eine Taylorreihe entwickelt werden. Es ergibt sich eine Frequenzverschiebung

$$\Delta f \cong -\frac{f_0}{2k} k_{SP} = -\frac{f_0}{2k} \cdot \frac{\delta}{\delta z} F_{SP} = \frac{f_0}{2k} \cdot \frac{\delta^2}{\delta z^2} V_{SP}. \quad (7)$$

Im FM-AFM wird also nicht die Kraft selbst gemessen, sondern nur der Kraftgradient in Schwingungsrichtung z . Meist wird das FM-AFM verwendet, um die Topografie einer Oberfläche oder die geometrische Struktur von Adsorbaten zu untersuchen.^[21] In diesen Fällen werden meist nur langreichweitige, attraktive van-der-Waals und kurzreichweitige, repulsive Pauli-Kräfte beachtet. Jedoch ist das AFM stets sensitiv auf alle Wechselwirkungen, so etwa auch magnetische und elektrostatische. Letztere entstehen durch Ladungsverteilungen auf der Oberfläche und variieren dadurch lokal die Austrittsarbeit. Diese wiederum kann mittels Spektroskopie Methoden untersucht werden. Eine dieser Methoden findet im Verlauf dieser Arbeit Anwendung. Daher soll im Folgenden das Konzept der lokalen Austrittsarbeit und eine Methode zu ihrer Messung vorgestellt werden.

2.2.2 Konzept der (lokalen) Austrittsarbeit

Als Austrittsarbeit eines Kristalls ist diejenige Arbeit definiert, welche mindestens benötigt wird, um ein Elektron aus dem Kristallvolumen vollständig zu entfernen.^[22] Die Definition ist dabei beschränkt auf den absoluten Temperatur-Nullpunkt ($T = 0 \text{ K}$) sowie auf einen halbinendlichen Kristall. Das Elektron hat dann gerade keine kinetische Energie mehr, ruht also in hinreichendem Abstand zur Oberfläche. Die Beschaffenheit der Oberfläche (Orientierung bezüglich des Kristalls, Rauheit, Adsorbatdichte, etc.) spielt eine große Rolle. Die Austrittsarbeit kann etwa durch Adsorbate und Stufenkanten lokal variieren. Die Vakuumenergie muss sich damit ebenfalls verändern, da sonst ein lokal veränderliches Fermi-niveau zu Strömen führen würde. Das Konzept einer lokalen Austrittsarbeit trägt dem Rechnung.^[23,24] An Stufenkanten und metallischen Adatomen auf Metallen dominiert der sogenannte Smoluchowski-Effekt.^[25] Hier kann sich die Ladungsverteilung durch die endliche kinetische Energie der Elektronen nicht sprunghaft ändern, es kommt zu einer Glättung (Smoluchowski-Glättung). Die positive Ladung der Atomrümpfe wird nicht mehr vollständig durch die verschmierte Elektronendichte abgeschirmt. Es kommt zu einer positiven Nettoladung im oberen Bereich der Stufenkante und zu einer negativen im unteren Bereich bzw. zu einer positiven Ladung auf dem Adatom. Auf den Smoluchowski-Effekt wird in Kapitel 3 näher eingegangen.

2.2.3 Kelvin-Kraftspektroskopie

Die Kelvin-Kraftspektroskopie geht auf eine Beobachtung Lord Kelvins von 1898 zurück.^[27] Er experimentierte mit zwei planparallelen Metallplatten in geringem Abstand, welche durch einen

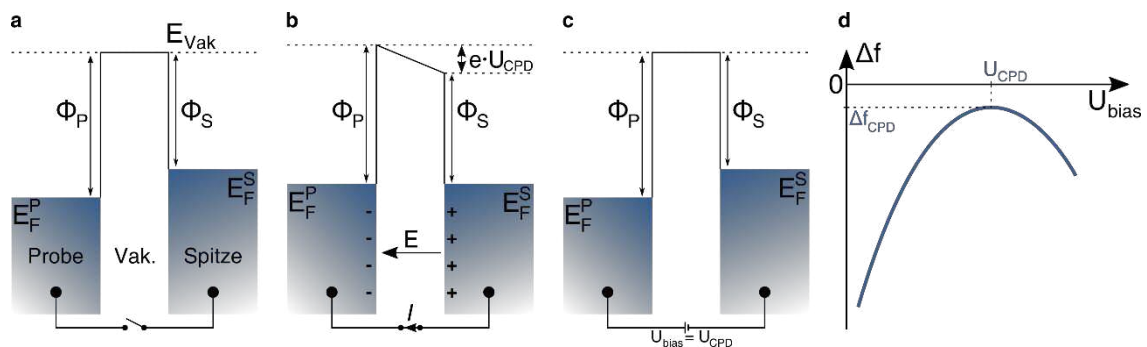


Abbildung 2-3: Energieschema und $\Delta f(U_{\text{bias}})$ -Kurve im KPFS. (a) Ohne elektrischen Kontakt richten sich die Austrittsarbeit von Spitze Φ_S und Probe Φ_P am Vakuumniveau E_{vak} aus. Die Fermi-niveaus von Spitze E_F^S und Probe E_F^P sind unterschiedlich. (b) Nach elektrischer Kontaktierung von Spitze und Probe fließt ein Strom I bis sich die Fermi-niveaus angeglichen haben. Es entsteht ein elektrisches Feld E zwischen Spitze und Probe, welches eine attraktive Kraft bewirkt. Der Unterschied der Austrittsarbeit entspricht der Kontaktpotentialdifferenz U_{CPD} . (c) Durch Anlegen einer Bias Spannung $U_{\text{bias}} = U_{\text{CPD}}$ wird die Situation aus Panel (a) wiederhergestellt und die elektrostatische Wechselwirkung minimiert. (d) Ein $\Delta f(U_{\text{bias}})$ -Spektrum zeigt die parabolische Abhängigkeit. Abbildungen (a-c) nach [26].

Stromkreis verbunden waren. Bei Änderung des Abstandes durch Vibration einer der Platten konnte er einen kapazitiv induzierten Strom zwischen ihnen messen, welcher sich durch Anlegen einer Spannung an eine der Platten minimieren ließ. Er erkannte, dass der Strom auf den Unterschied in der Austrittsarbeit (Kontaktpotentialdifferenz, engl contact potential difference, CPD) schließen ließ und die Spannung zur Minimierung dieser entsprach. Dieses Prinzip scheint sich auch auf das SPM übertragen zu lassen, jedoch ist die Querschnittsfläche der SPM-Spitze derart gering, dass die Sensitivität nicht ausreichend wäre. Daher hatten Nonnenmacher und Kollegen ein neues Konzept vorgeschlagen, welches auf der Minimierung der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen SPM-Spitze und Probe basiert, genannt Kelvin-Kraftspektroskopie.^[28] Das Konzept dafür ist in Abbildung 2-3 dargestellt. Zu Beginn (Abbildung 2-3-a) sollen Spitze (S) und Probe (P) elektrisch nicht kontaktiert sein. Aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeit von Spitze (Φ_S) und Probe (Φ_P) ergeben sich unterschiedliche Fermienergien für Spitze (E_F^S) und Probe (E_F^P) relativ zur Vakuumenergie (E_{Vak}). Nach elektrischer Kontaktierung (Abbildung 2-3-b) werden sich die Fermienergien angleichen. Dies bedeutet, dass ein Strom fließen muss und sich Ladungsträger lokal an den Oberflächen von Spitze und Probe ansammeln. Diese erzeugen ein elektrisches Feld (E), welches als attraktive Kraft im AFM messbar wird. Weiter erzeugen diese Ladungsträger eine Potentialdifferenz U_{CPD} über ihren Abstand, welche die Fermienergien angleicht. Im Gleichgewichtsfall gilt dann $eU_{\text{CPD}} = |\Phi_P - \Phi_S| = \Delta\Phi$. Nun kann eine Bias-Spannung derart angelegt werden, diese elektrostatische Wechselwirkung zu minimieren, siehe Abbildung 2-3-c. Es ergibt sich $U_{\text{bias}} = U_{\text{CPD}} = \frac{1}{e}\Delta\Phi$.

Ein Kelvin-Kraftspektrum $\Delta f(U_{\text{bias}})$ ist in Abbildung 2-3-d gezeigt. Die Abhängigkeit ist parabolisch und soll im Folgenden hergeleitet werden. Wie im Abschnitt 2.2.1 erläutert, gilt für kleine Amplituden

$$\Delta f \cong -\frac{f_0}{2k}k_{SP} = -\frac{f_0}{2k} \cdot \frac{\delta}{\delta Z} F_{SP} = \frac{f_0}{2k} \cdot \frac{\delta^2}{\delta Z^2} V_{SP}. \quad (8)$$

Spitze und Probe können als Kondensator angesehen werden, dessen potentielle Energie $E = \frac{1}{2}U_{\text{eff}}^2 C$ ist, mit effektiver Spannung U_{eff} und Kapazität C . Die effektive Spannung geht aus der angelegten Bias-Spannung und der Kontaktpotentialdifferenz hervor: $U_{\text{eff}} = U_{\text{CPD}} - U_{\text{bias}}$. Damit ergibt sich eine quadratische Abhängigkeit der Frequenzverschiebung Δf von der Spannung, U_{eff}^2 :

$$\Delta f \propto \frac{\delta^2}{\delta Z^2} V_{SP} \propto \frac{1}{2}U_{\text{eff}}^2 \frac{\delta^2}{\delta Z^2} C \propto U_{\text{eff}}^2. \quad (9)$$

Mit dieser Methode konnten Gross und Kollegen 2009 demonstrieren, dass sich bereits Ladungen einzelner Elektronen auf einzelnen Adatomen mit großer Genauigkeit nachweisen ließen.^[29] Es muss erwähnt werden, dass elektrostatische Kräfte von großer Reichweite sind und im KPFS daher über eine gewisse Fläche gemittelt wird.^[30] Intramolekulare Auflösung zu erreichen ist daher nicht selbstverständlich.^[31]

2.3 Experimentelle Methoden

Der grundsätzliche Aufbau einer Ultra-Hochvakuum (UHV) Kammer mit SPM ist in Abbildung 2-4 gezeigt und folgt dem Design der Firma *SPS-CreaTec*. Ein stabiler und massiver Rahmen aus Edelstahl steht auf vier pneumatischen Dämpfern, welche wiederum auf einem eigenen Fundament stehen (nicht gezeigt). Der Rahmen trägt die vier Hauptkammern: Präparationskammer, Pumpenkammer, Ladekammer und STM-Kammer. Die Kammern sind untereinander durch Schieberventile verbunden. Der SPM-Kopf ist im Besocke-Design aufgebaut.^[32]

Im hinteren Bereich der Maschine befindet sich die Ladekammer mit eigener Turbo-Molekularpumpe. Wie der Name impliziert, dient diese Kammer als Schleuse. Über sie werden mittels Transferstab Proben und Verdampferquellen in die Präparationskammer transferiert.

Die Präparationskammer dient der allgemeinen Probenpräparation. Sie beinhaltet einen Manipulator, einen Salzverdampfer mit Quarzwaage, Aufbewahrungsmöglichkeiten für etliche Proben und anderes Equipment sowie ein Massenspektrometer zur Restgasanalyse.

Der Manipulator dient dem Probentransfer innerhalb der Kammern. Er kann Proben, Verdampfer u.a. greifen, sie mit elektrischen

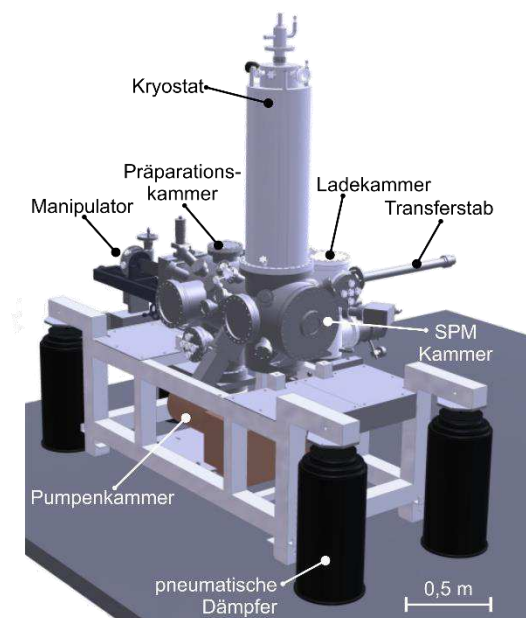


Abbildung 2-4: Überblick UHV-Kammer. Der Manipulator befindet sich an der Präparationskammer. An sie schließen sich Ladekammer mit Transferstab, die Pumpen- und die SPM-Kammer mit Kryostat an. Die gesamte Anlage steht dabei auf pneumatischen Dämpfern. Abbildung nach [13].

Kontakten verbinden, in allen Raumrichtungen bewegen und drehen. Außerdem kann der Manipulator durch den Einsatz von flüssigem Stickstoff (IN_2) auf bis zu 77 K heruntergekühlt werden.

Unter der Präparationskammer befinden sich eine Titan-Sublimationspumpe sowie eine Ionen-Getterpumpe. Durch sie, sowie durch die Wirkung des Kryostaten als Kältepumpe, erreicht man in der Kammer typischerweise einen Druck von unter 10^{-10} mbar.

An die Präparationskammer angrenzend befindet sich außerdem die SPM-Kammer, in welcher das SPM an einem Kryostaten, umgebend von Strahlungsschilden, aufgehängt ist. Abbildung 2-5-a zeigt einen Querschnitt durch den Kryostaten. Ein Tank für flüssiges Helium (lHe) ist umgeben von einem für IN_2 , jeweils Vakuum-isoliert. Der SPM-Kopf ist an Federn am Boden des lHe-Tanks aufgehängt. Ihn umgeben Strahlungsschilde, welche in Richtung des Manipulators bzw. der Präparationskammer über ein Tor geöffnet werden können. Dies dient dem Probentransfer. Abbildung 2-5-b,c zeigt den SPM-Kopf im Besocke-Design.^[32] Er besteht aus einem mechanisch stabilen Rahmen (goldfarben) auf welchem auf drei Piezo-Röhren (rosa) ein Ring (kupferfarben) aufliegt. Der Ring ist auf seiner Unterseite derart geformt, dass sich drei gleichmäßige Rampen von wenigen Grad Neigung ergeben, daher nennt man diesen Ring meist

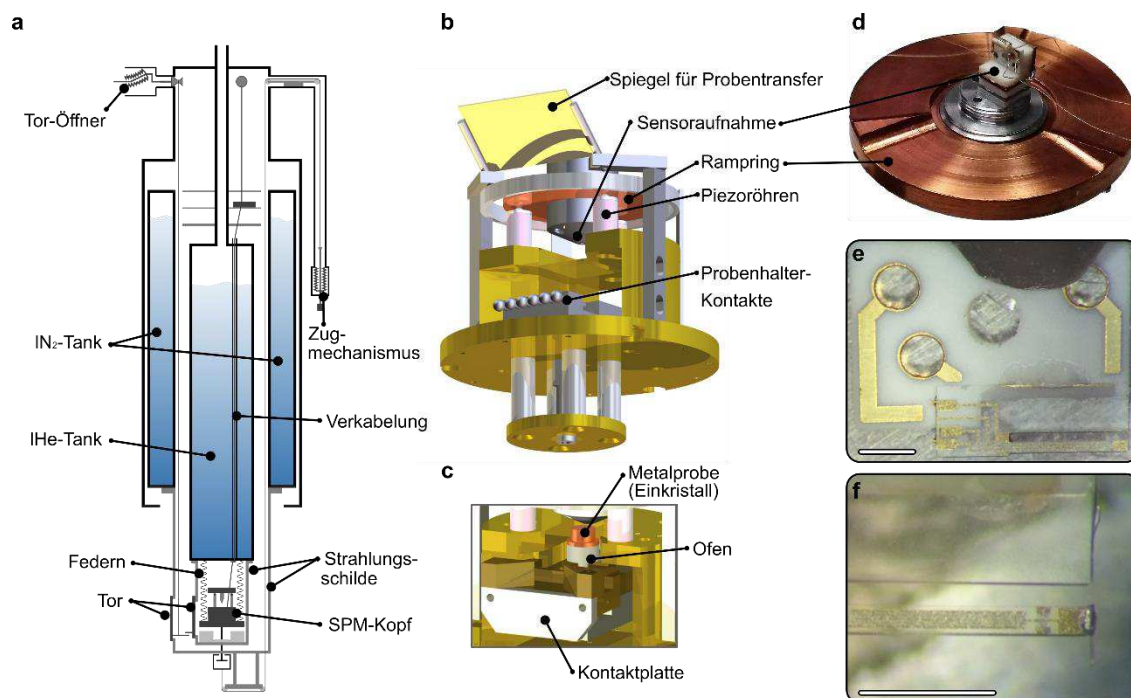


Abbildung 2-5: Kryostat, SPM-Kopf und Sensor. (a) Querschnitt des Kryostaten. Erkennbar sind die beiden Tanks für IN_2 und lHe sowie der SPM-Kopf im Inneren der Strahlungsschilde. (b) Ansicht des SPM-Kopfes mit Kontakten für den Probenhalter, Rampring mit Sensoraufnahme auf den Piezo-Röhren und Spiegel für den Transfer. (c) Detailansicht des SPM-Kopfes mit einkristalliner Metall-Probe auf Probenhalter. (d) Rampring-Unterseite mit aufgebautem qPlus-Sensor. (e) qPlus-Sensor, ohne Spitze und Kontaktierungen. (f) qPlus-Sensor in Detailansicht: Federbalken mit kontaktierter Spitze. Längsbalken 1 mm. Abbildungen (a-c) nach [6].

engl. Rampring, siehe Abbildung 2-5-d. Bei der sogenannten slip-stick-Bewegung werden die Piezo-Aktuatoren zunächst vergleichsweise langsam (einige 10 μs) in eine Richtung bewegt, um danach schlagartig (Dauer unter 10 μs) in die entgegengesetzte Richtung gebogen zu werden. Der Rampring macht dabei die erste Bewegung mit, folgt der zweiten aufgrund seiner Trägheit jedoch nicht und verbleibt auf der Stelle. Dadurch kann der Ring schrittweise bei tangentialer Auslenkung der Piezos gedreht werden. Bei seitlicher Auslenkung können außerdem laterale Bewegungen realisiert werden.

Im Zentrum des Ramprings befindet sich der Sensor, qPlus genannt.^[33,34] Dieser besteht aus einer Quarzstimmgabel mit einer leitfähigen und kontaktierten Spitze aus einem PtIr-Draht, siehe Abbildung 2-5-e,f. Die obere Zinke der Stimmgabel ist fest auf ein Substrat geklebt, welches mit einem Piezo am Rampring befestigt wird. Die untere Zinke kann frei schwingen. Bringt der Piezo die untere Zinke in Schwingungen, kommt es dort infolge des piezoelektrischen Effekts der Quarzstimmgabel zu Ladungsakkumulationen.^[9] Diese werden über einen Verstärker detektiert. Die Güte des Resonators beträgt etwa $Q \approx 30\,000$, die Resonanzfrequenz liegt bei etwa $f_{\text{res}} \approx 28\text{ kHz}$ und die Steifigkeit liegt bei $k \approx 1800\text{ N/m}$.

2.4 Probenpräparation

Die in den folgenden Kapiteln verwendeten einkristallinen Metallproben wurden grundsätzlich nach demselben Schema vorbereitet. Die Reinigung der Oberfläche erfolgt im UHV mittels Ionenbeschuss. Dafür wird Neon-Gas bis zu einem Partialdruck von $5 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$ in die Präparationskammer eingelassen. Die Neon-Ionen werden über ein elektrisches Feld auf die Probe beschleunigt, ihre kinetische Energie beträgt dabei 1 keV. Der Ionenstrom an der Probe wird gemessen und beträgt im Regelfall zwischen 8 μA und 15 μA für eine Dauer von etwa 30 Minuten. Anschließend wird die Probe durch Erhitzen auf 500-550°C ausgeheilt. Dies geschieht über einen Ofen unter dem Probenkristall mittels Joulescher Wärme. Die genannten Prozesse können einige Male wiederholt werden. Weitere, für die jeweiligen Experimente spezifische Präparationsschritte sind in den entsprechenden Kapiteln genauer erläutert.

2.5 Vertikale und laterale Manipulation

Die vertikale Manipulation bezeichnet das Aufheben oder Absetzen von Adsorbaten, etwa Molekülen oder Adatomen, mit der SPM-Spitze und wurde erstmals 1991 von Eigler und Kollegen am STM demonstriert.^[4] Diese Technik dient zum Einen dem Aufbau von Strukturen auf der Oberfläche,^[35] zum Anderen der Passivierung der Rasterspitze mit Molekülen oder Atomen.^[21,36] Durch diese Passivierung konnten die Auflösung des STM und des AFM gesteigert werden, bis hin zur Aufnahme der chemischen Struktur eines adsorbierten Moleküls im AFM.^[21]

Unter lateraler Manipulation mit einem Rastermikroskop versteht man das laterale Verschieben von Adatomen oder Admolekülen auf Oberflächen.^[37–44] Erstmals gezeigt wurde diese Art der atomaren Manipulation von Eigler und Kollegen im Jahr 1990.^[45,46] Dabei spielen die attraktiven und repulsiven Kräfte zwischen Spitze und Probe eine große Rolle. Seltener kommen inelastische Prozesse in Admolekülen durch den Tunnelstrom zum Tragen.^[47]

Bei der lateralen Manipulation eines Adsorbats wird die Spitze in geringem vertikalen Abstand über das Adsorbat geführt, siehe Abbildung 2-6. Dies kann sowohl im Modus konstanten Stroms als auch im Modus konstanter Höhe geschehen. Die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe bewirkt ein Schieben (engl. *pushing mode*) bei repulsiver oder Ziehen (engl. *pulling mode*) bei attraktiver Wechselwirkung.

Die laterale Manipulation öffnete ein weites Feld atomarer und molekularer Versuchsaufbauten und binnen wenigen Jahren wurden kleine wie große Strukturen auf Metalloberflächen realisiert: Quantum Corrals,^[38,48,49] siehe auch Kapitel 3, chemische Reaktionen,^[50–52] siehe auch Kapitel 5, sowie molekulare Kaskaden.^[53]

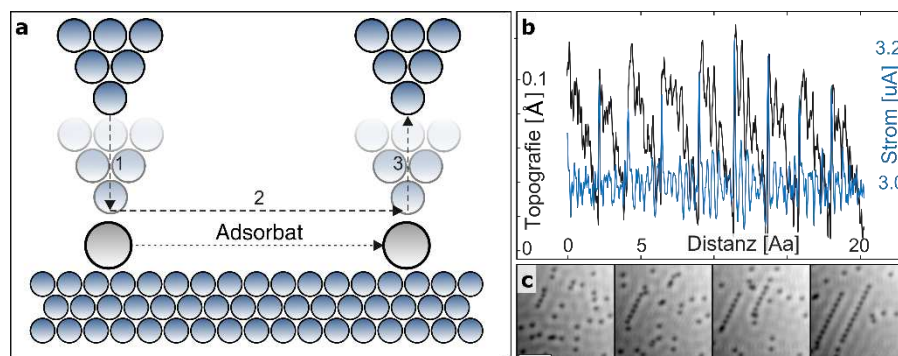


Abbildung 2-6: Laterale Manipulation von CO-Molekülen auf Cu(111). (a) Prinzip der Manipulation: Die Spitze nähert sich dem Adsorbat (1), bewegt sich entlang der Oberfläche (2) und entfernt sich schließlich vom Adsorbat (3). Dabei wird das Adsorbat durch Wechselwirkungen mit der Spitze mitgenommen. (b) Topografie (schwarz) und Strom (blau) während einer Manipulation eines CO-Moleküls auf Cu(111). (c) STM-Abbildungen vom Aufbau eines Quantenresonators aus CO-Molekülen. Längsbalken 40 Å.

3 Kraftmikroskopie an Quantenresonatoren

„Die meiste Lebensfreude kommt mir aus der Geige“
(Albert Einstein zugeschrieben)

Einer der größten Physiker des 20. Jahrhunderts, Albert Einstein, war bekanntermaßen nicht nur ein großer Freund der Musik, sondern spielte auch selbst Geige. Dabei ist er nicht alleine – Werner Heisenberg wollte ursprünglich nicht Physik, sondern Musik studieren, Max Born spielte Klavier, und eines der populärsten Fotografien von Richard Feynman zeigt ihn beim Bongo-Spielen.

Eine wesentliche Charakteristik aller analogen Musikinstrumente ist die Fähigkeit, Grundswingungen jeweils eines Tons sowie dessen Obertöne zu verstärken.

Sehen wir uns ein Streich- oder Zupfinstrument wie die Geige genauer an, so erkennen wir, dass die Saite zwei raumfeste Punkte hat. Diese sind der Steg, auf welchem sie aufliegt, und der Sattel, welcher am Ende des Halses ist. Letztgenannter kann durch den Abgreifpunkt des Spielers variiert werden. An diesen beiden Punkten ist die Saite stets in Ruhe, es bilden sich sog. Knotenpunkte. In einer vereinfachten Darstellung definiert die effektive Länge der Saite zwischen diesen beiden Fixpunkten die möglichen Wellenlängen der Schwingung, sprich die Grundswingung und deren Harmonische. Es bilden sich diskrete Wellenlängen. Die Wellenlänge der Grundswingung entspricht dabei dem Doppelten der effektiven Saitenlänge.

Dieses einfache Beispiel aus der Musik kann auf das sehr komplexe Thema eines atomaren Quantenresonators – sogenannten Quantum Corrals (QC) – übertragen werden. Wird ein System eines zweidimensionalen Elektronengases wie elektronische Oberflächenzustände (eOFZ) in einer weiteren Dimension eingeschränkt, so ergeben sich – analog zur Saite – diskrete Energien und damit einhergehend diskrete Wellenlängen.

Die im STM beobachteten stehenden Wellen der eOFZ stellen dabei Modulationen der lokalen Zustandsdichte (LDOS, engl. local density of states) dar.^[54] Diese sollten wiederum mit einer Variation der Austrittsarbeit einhergehen.^[23] Wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, kann die Austrittsarbeit eines Materials im AFM mittels KPFS gemessen werden. Ob auch eOFZ im AFM

respektive mittels KPFS sichtbar gemacht werden können, wird in diesem Kapitel thematisiert und experimentell überprüft.

Im Folgenden sollen zunächst in Abschnitt 3.1 die Grundlagen gelegt werden: die Entstehung der eOFZ. Die gängige Literatur zu QC wird in Abschnitt 3.1.2 vorgestellt und eingehend diskutiert. Danach werden in Abschnitt 3.2 umfangreiche Simulationen von QC vorgestellt. Sie dienen dem Zweck, vor den eigentlichen Experimenten geeignete Geometrien für einen Nachweis von eOFZ im AFM zu finden und die experimentellen Daten mit der Theorie zu vergleichen. Der Aufbau solcher QC geschieht mittels lateraler Manipulation, vergleiche dazu Abschnitt 2.5.

Schließlich werden in Abschnitt 3.4 STM- und KPFS-Experimente an QC vorgestellt. Sie zeigen gute Übereinstimmung mit den simulierten Mustern. Zuletzt wird in Abschnitt 3.6 ein Ausblick auf künftige AFM- und KPFS-bezogene Experimente an QC gegeben.

Es muss angemerkt werden, dass Auszüge dieses Kapitels bereits im Rahmen meiner Masterarbeit durchgeführt und dargestellt wurden.^[55]

3.1 Grundlagen und Motivation

Zunächst soll hier die Entstehung von eOFZ eingeführt werden. Dieser Abschnitt stellt eine Grundlage für die folgend vorgestellten Simulationen und Experimente dar. Anschließend wird ein Literaturüberblick gegeben.

3.1.1 Oberflächenzustände

Die Begrenzung eines unendlichen Kristalls führt zu einer Änderung der Bindungsverhältnisse aller oberflächennahen Atome. Dies führt zunächst zu Relaxationen und Rekonstruktionen der Oberfläche und damit auch zu einer Änderung der elektronischen Struktur im Vergleich zum Volumen. Die Oberfläche stellt damit einen Symmetriebruch dar. Die hier dargelegte Argumentation folgt im Wesentlichen der Approximation quasi-freier Elektronen aus Kapitel 10 von Referenz [9]. Eine andere Herangehensweise zeigen Kapitel 1.2 von Referenz [22] sowie Kapitel 6 in Referenz [56].

Die Grundlagen der Festkörperphysik sollen hier nur angeschnitten werden und können etwa in Referenz [57] nachgeschlagen werden. Wir beginnen mit den bekannten parabelförmigen Bändern des eindimensionalen Modells eines Festkörpers mit periodischem Gitter. An den Grenzen der Brillouin-Zonen

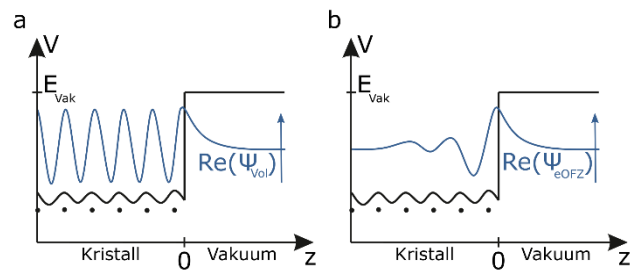


Abbildung 3-1: Realteil der Wellenfunktionen in einer Dimension. Bloch-Welle des Volumenkristalls Ψ_{Vol} mit exponentiell sinkendem Anteil im Vakuum (a) im Vergleich zu einer Bloch-Welle der Oberflächenzustände Ψ_{eOFZ} mit oszillatorischem Anteil im Kristall und exponentiell abfallendem Anteil im Vakuum (b).

kreuzen sich diese Bänder und aufgrund des periodischen Potentials des Kristalls \hat{V} kommt es zu einer Öffnung der Bänder an diesen Grenzen; eine Bandlücke entsteht. In einer Dimension z erhält man die Wellenfunktion für den Kristall über das Bloch-Theorem:

$$\Psi_k(z) = u_k(z) \cdot e^{-ikz} \quad (10)$$

mit dem Wellenvektor k , dem periodischen Potential $\Psi_k(z)$ und der periodischen Modulation der Wellenfunktion $u_k(z) = u_k(z + z_n)$ für den Translationsvektor z_n . Der Exponent muss negativ sein, da sich exponentiell wachsende Funktionen nicht mehr normieren lassen.

Formel (10) gilt für das Innere des Kristalls ($z < 0$). An der Oberfläche ($z = 0$) endet dieses periodische Potential und steigt sprunghaft auf das Vakuumpotential E_{Vak} , siehe Abbildung 3-1-a. Alle Lösungen innerhalb des Kristalls Ψ_{Vol} müssen sich kontinuierlich an diejenigen außerhalb des Kristalls Ψ_{Vak} anschließen. Es resultieren Blochwellen des Volumens, welche exponentiell ins Vakuum abfallen; es gibt also Volumenzustände, welche bis an die Oberfläche reichen.

Der Wellenvektor k wird meist als realwertig angenommen, doch diese Einschränkung ergibt sich zu keinem Zeitpunkt aus dem Bloch-Theorem. Somit kann der Wellenvektor auch komplexwertig sein: $k = \hat{k} + i\kappa$ mit Realteil \hat{k} und Imaginärteil κ . Damit kommen zu (10) weitere Lösungen hinzu:

$$\Psi(z) = u_k(z) \cdot e^{i(\hat{k}+i\kappa)z} = [u_k(z) \cdot e^{i\hat{k}z}] \cdot e^{-\kappa z}. \quad (11)$$

Je nach Vorzeichen von κ wachsen diese Wellenfunktionen in eine Richtung von z und sinken exponentiell in die andere. Da Wellenfunktionen aber stets endlich sein müssen, haben diese Lösungen keine Relevanz im Volumen des Kristalls; sehr wohl sind diese Lösungen aber relevant an der Oberfläche, da hier das Wachstum der Wellenfunktion durch das Vakuumpotential

eingeschränkt wird. Man erhält Wellenfunktionen, welche direkt an der Oberfläche lokalisiert sind, siehe Abbildung 3-1-b.

Diese Herleitung bezieht sich auf nur eine Dimension. Für einen dreidimensionalen Kristall mit einer zweidimensionalen Oberfläche kann dies aber analog eingeführt werden. Dafür wird der realwertige Wellenvektor \vec{k} zu k_{\perp} , dem Wellenvektor orthogonal zur Oberfläche. Es muss ein weiterer Wellenvektor in der Ebene der Oberfläche eingeführt werden, k_{\parallel} . Da in der Ebene der Oberfläche weiterhin periodische Randbedingungen herrschen, ist eine Wellenfunktion der eOFZ wieder Bloch-artig. Somit ergibt sich eine zweidimensionale Bandstruktur der eOFZ, in welchem jeder Oberflächenzustand durch seine Energie E_{eOFZ} und seinen Wellenvektor k_{\parallel} beschrieben wird. Genau diese Wellenvektoren k_{\parallel} in der Oberfläche sind die Grundlage für die folgenden theoretischen und experimentellen Methoden. Sie sollen in mindestens einer weiteren Dimension durch Adsorbate gestreut und in Form von QC eingeschränkt werden.

3.1.2 Literaturüberblick

In den 1960er Jahren erkannte man unter Anderem in Photoemissionsspektren von Nickel Zustände, welche sich nicht mit bisherigen Modellen erklären ließen.^[58] Erst gegen Ende der 1960er und zu Beginn der 1970er Jahre wurde die mögliche Existenz von Oberflächenzuständen untersucht.^[59] Dies mündete in die wegweisenden Arbeiten von Forstmann.^[60,61] Ihr eindeutiger experimenteller Nachweis gelang 1975 Gartland und Slagsvold.^[62] Sie untersuchten (100) und (111) Oberflächen von Kupfer mittels winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie (ARPES, engl. angle-resolved photo-emission spectroscopy). Während das Energiespektrum von Cu(100) keine wesentlichen Merkmale aufwies, konnte auf Cu(111) ein deutliches Merkmal bei -0.4 eV aufgezeichnet werden. Dieses ließ sich durch Aufräuhung der Oberfläche (durch Ionen-Bombardement) verbreitern und durch Oxidation der Oberfläche unterdrücken. Sie schlussfolgerten, dass es sich um an der Oberfläche lokalisierte, elektronische Zustände handelt. Diese konnten mittels parabolischer Dispersion angenähert werden. Weitere Arbeiten an eOFZ mittels ARPES schlossen sich dem an.^[63]

Im Jahre 1983 konnten Kevan und Kollegen die genaue Dispersion von eOFZ auf Cu(111) mittels ARPES aufzeigen.^[64,65] Sie wiesen weiter nach, dass das Band der eOFZ sich in der Nähe der Fermienergie demjenigen der Volumenzustände nähert und somit eine Kopplung der eOFZ mit diejenigen des Volumens stattfinden kann. Dies bewirkt eine Verbreiterung der Energiespektren nahe dem Fermi-niveau.

Everson und Kollegen veröffentlichten einige Jahre später erste STM-Aufnahmen von eOFZ auf Au(111).^[66,67] Sie konnten insbesondere zeigen, dass atomare Stufenkanten eine Rückstreuung bewirken. Es kommt zu Interferenzen, welche mit dem STM (im Abbildungs- sowie im Spektroskopiemodus) sichtbar gemacht werden können. Davis und Kollegen lieferten 1991 eine erste, umfangreiche theoretische Betrachtung zu den von Everson *et al.* vorgestellten Beobachtungen.^[68] Ihre Theorie beruht auf einfacher Reflektion und Transmission von Elektronenwellen, während Stufenkanten als repulsive Barrieren fungieren.

Sehr eindrucksvoll konnten parallel – aber unabhängig voneinander – sowohl Crommie und Kollegen, als auch Hasegawa und Avouris 1993 stehende Wellen auf Cu(111) respektive Au(111) nachweisen.^[69,70] In beiden Fällen konnte die Dispersionsrelation durch Messung der Wellenlänge als Funktion der Energie – gegeben durch die angelegte Bias-Spannung – extrahiert werden. Weiter wiesen Hasegawa und Avouris eine Energieabhängigkeit der Streuphase sowie ihre Abhängigkeit von der Kristallrichtung nach.

Crommie und Kollegen konnten das Wissen aus der Dimensionsbeschränkung nutzen, indem sie noch im selben Jahr zeigten, wie man durch atomare Manipulation Quantengehege aufbauen kann.^[48] Sie erstellten aus 48 Eisenatomen auf Cu(111) einen Kreis mit einem Durchmesser von 71,3 Å. Es ergaben sich Resonanzen diskreter Energien im Inneren dieses Kreises. Sie konnten weiter zeigen, dass sich die Elektronen im Kreisinneren verhalten wie in einem zweidimensionalen Quantentopf. Diese Arbeit ebnete den Weg für eine eingehende Untersuchung von eOFZ in Quantengehegen in den folgenden beiden Jahrzehnten.

Alle bisher vorgestellten Arbeiten waren bei tiefen Temperaturen durchgeführt worden. Avouris und Kollegen präsentierten erstmals 1994 Studien, welche zeigten, dass auch bei Raumtemperatur eine Quantisierung von eOFZ möglich ist.^[71,72] Sie nutzten dabei nahe Stufenkanten als Barrieren. Eine anschließende Veröffentlichung von Avouris und Kollegen brachte weitere Eigenheiten der Quantisierung zutage:^[73] Während direkt an Stufenkanten der Smoluchowski-Effekt dominiert, wirkt die Störung der eOFZ durch solche Kanten lateral bis zu einem Abstand von etwa 10 Å. Sie sind außerdem für eine stärkere Kopplung der eOFZ an Volumenzustände verantwortlich.^[73] Ihre Idee nahmen Bürgi und Kollegen 1998 wieder auf, indem sie parallele oder nahezu parallele Stufenkanten nutzten, um ein atomares Fabry-Pérot Interferometer auf Ag(111) umzusetzen.^[74] Die Streuung von eOFZ in Volumenzustände untersuchten Crampin und Kollegen 1994 eingehend.^[75] Sie zeigten, dass dies ein enorm wichtiger Beitrag zu einer Verbreiterung der lokalen Zustandsdichte von eOFZ darstellt.

Bei der Betrachtung von Stufenkanten und Adsorbaten als Streuer konnten Heller und Kollegen einen weiteren, wesentlichen Beitrag zur Theorie liefern.^[76] Diese Veröffentlichung ist für die weitere Arbeit an eOFZ in dieser Dissertation von entscheidender Bedeutung und wird daher weiter unten separat betrachtet. Umfangreiche Beiträge zur Simulation von QC existieren selbstverständlich auch von anderen Autoren.^[77,78] Dennoch wurde für die vorliegende Arbeit auf das Konzept von Heller und Kollegen zurückgegriffen, da ihr Formalismus besonders elegant ist sowie gut geeignet für schnelle, aber qualitativ hochwertige Simulationen.

Mittels Rastertunnelspektroskopie (STS) konnten Li und Kollegen 1998 die Lebensdauer von eOFZ zu etwa 67 fs bestimmen.^[79] Braun und Rieder konnten diese Arbeiten 2002 ergänzen, indem sie die Lebensdauer von eOFZ nicht nur nachwiesen, sondern durch QC auch modifizierten.^[80]

Repp und Kollegen lieferten im Jahr 2000 einen ersten Nachweis, dass stehende Wellen nicht nur eine Modulation der lokalen Zustandsdichte der eOFZ bewirken, sondern dass durch diese auch eine langreichweitige Wechselwirkung zwischen Adsorbaten vermittelt wird.^[81] Diese Wechselwirkung hat eine Periode von einer halben Fermiwellenlänge und fällt quadratisch mit dem Abstand zum Adsorbat ab.

Neuen Aufschwung bekommt das Thema eOFZ wieder seit etwa 2010 durch die Entwicklung von topologischen Isolatoren (TI).^[82,83] Diese sind Isolatoren, welche jedoch an ihrer Oberfläche durch spezielle atomare und damit elektronische Eigenschaften leitfähig sind. Sie haben also *per definitionem* eOFZ. Bereits 2011 zeigten Fu und Kollegen den Aufbau von QC auf TI.^[84]

Es konnten weiter auch zweidimensionale TI gezeigt werden, welche keine eOFZ *per se* aufweisen, aber elektronische Stufenkanten-Zustände – eindimensionale, elektronische Zustände also, welche nur an Stufenkanten lokalisiert sind.^[85]

Für weitere Literatur sei auf Referenzen [86–90] verwiesen. Dieser Überblick über die verfügbare Literatur zeigt, dass eOFZ bereits eingehend mittels ARPES, STM und STS untersucht wurden. Sie alle zeigen jedoch auch, dass eine Untersuchung mittels AFM bislang ausgeblieben ist. Weiter soll erwähnt sein, dass bereits 1971 Lang und Kohn (Nobelpreis Chemie 1998) Einflüsse der eOFZ auf die Austrittsarbeit für möglich hielten.^[23] Da die Austrittsarbeit über KPFS (siehe Abschnitt 2.2.2) messbar ist, sollten auch eOFZ im AFM experimentell zugänglich sein. Weiter konnte im Jahr 2000 von Repp *et al.* gezeigt werden, dass stehende Wellen von eOFZ eine langreichweitige Wechselwirkung vermitteln. Dies spricht ebenfalls für eine Messbarkeit im AFM.

3.2 Simulationen von Quantenresonatoren

Die folgenden Simulationen wurden mit dem mathematischen Analyseprogramm Matlab^[91] der Firma MathWorks® durchgeführt und stützen sich im Wesentlichen auf die Berechnungen von E. J. Heller und Kollegen aus dem Jahr 1994.^[76] Zunächst soll auf diese Publikation näher eingegangen werden.

3.2.1 Grundlagen der Simulationen

Heller beschreibt die im STM sichtbaren Wellen als Interferenzmuster. Dabei verlassen Elektronen die STM-Spitze und tunneln in die (111)-Oberfläche des Einkristalls (analoge Überlegungen können aber auch für die entgegengesetzte Stromrichtung angeführt werden). Dies ist ein anschauliches Bild, jedoch würde dies bedeuten, dass in Abwesenheit der STM-Spitze oder eines Tunnelstroms die eOFZ nicht besetzt sind. Eine andere Herangehensweise kann über das Huygenssche Prinzip geschehen: von jedem Punkt, an dem man die lokale Zustandsdichte messen möchte, geht eine Huygenssche Elementarwelle aus, welche an Adsorbaten, Defekten oder Stufenkanten ganz oder teilweise streut und an ihrem Ursprungspunkt interferiert.^[92] Der Strom ist dabei vom Amplitudenquadrat der Wellenfunktion abhängig. Es entsteht eine Modulation des Tunnelstroms, welche von der Energie – gegeben durch die an der Probe anliegende Bias-Spannung – und dem Spitze-Streuer Abstand abhängt.

Die große Leistung Hellers besteht darin, durch geeignete Näherungen einen vergleichsweise einfachen Formalismus zur Berechnung der LDOS in solchen QC erstellt zu haben, welcher sich wegen seiner Einfachheit besonders gut für qualitative und schnelle Simulationen eignet. Die von Heller und Kollegen verwendeten Streuer (Eisenatome) sind punktiert. Damit ist ihr streuendes Potential klein und δ -förmig im Vergleich zur Fermiwellenlänge der eOFZ. Solche δ -Streuer können einen gewissen Absorptionsanteil (Absorption in Volumenzustände) haben und streuen in alle Richtungen gleichförmig. Man spricht von *s-artigen* Streuern.^[54] Der Abstand zwischen den Streuern ist groß gegenüber ihrem eigenen Durchmesser, daher kann jeder Streuer als Einzelobjekt behandelt werden.^[93,94]

Eine von der Spitze (S) ausgehende Elektronendichtewelle sei eine Kreiswelle

$$a_S(r) = \sqrt{\frac{2}{\pi kr}} e^{ikr - \frac{i\pi}{4}} \quad (12)$$

mit dem Wellenvektor der Elektronendichtewelle k und dem Abstand von der Spitze r . Die an einem einzelnen Streuer reflektierte Welle sei:

$$a_S(r_j)a(r) = a_S(r_j) \sqrt{\frac{2}{\pi k}} e^{\frac{i\pi}{4}} \frac{(e^{2i\eta_0} - 1) e^{ikr}}{2i} \frac{1}{\sqrt{r}}. \quad (13)$$

Hierbei ist r_j der Abstand zum Streuer und η_0 ist eine durch die Streuung erzeugte Phase. Letztere hängt vor allem davon ab, wie gut die Elektronendichtewelle gestreut wird. Es besteht die Möglichkeit, dass ein Teil der einfallenden Welle am Streuer etwa durch inelastische Prozesse absorbiert, an Zustände im Kristallvolumen abgegeben wird oder den Streuer transmittiert.^[64] Es muss angemerkt werden, dass dieser Verlust in den Simulationen an die experimentellen Daten angepasst werden muss.

Formel (13) kann nun auf zwei Streuer angewendet werden. Die vom ersten Streuer r_j beim zweiten Streuer r_{jj} ankommende Wellenamplitude ergibt sich zu $a_S(r_j)a(r_{jj})$ mit dem Abstand r_{jj} zwischen den Streuern j und \hat{j} . Damit kann die an der Spitze am Ort \vec{r} nach einem einzelnen Streuereignis ankommende Wellenamplitude berechnet werden zu $g_1(\vec{r}) = \sum_j a_S(\vec{r}_j)a(\vec{r}_j)$. Bei zwei Streuereignissen gilt dementsprechend

$$g_2(\vec{r}) = \sum_j \sum_{\hat{j}} a_S(r_j)a(r_{jj}) a(r_j) = \mathbf{a}_S \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{a}.$$

Für beliebig viele Streuereignisse lässt sich der Wert der Interferenz am Ort der Spitze \vec{r} als Summe aller möglichen (Mehrfach-) Streuereignisse darstellen:

$$\begin{aligned} J(\vec{r}, k) &= 2 \cdot \text{Re} \left[\sum_n g_n(\vec{r}) \right] \\ &= 2 \cdot \text{Re}[\mathbf{a}_S(1 + \mathbf{A} + \mathbf{A}^2 + \mathbf{A}^3 + \dots)\mathbf{a}] \\ &= 2 \cdot \text{Re}[\mathbf{a}_S(1 - \mathbf{A})^{-1}\mathbf{a}]. \end{aligned} \quad (14)$$

Hierbei sind \mathbf{a}_S (von der Spitze kommende Welle) und \mathbf{a} (zur Spitze laufende Welle) Vektoren der Länge N , wobei N gleich der Anzahl der Streuer ist. \mathbf{A} ist eine $N \times N$ Matrix, welche die Koordinaten der Streuer enthält. Re bezeichnet den Realteil der Funktion. Es kann gezeigt werden, dass die beiden Vektoren \mathbf{a}_S und \mathbf{a} vom Aufenthaltsort der Spitze abhängen, \mathbf{A} jedoch konstant bleibt. Es muss erwähnt werden, dass im letzten Schritt in Formel (14) eine sogenannte geometrische Reihe angewendet wurde. Es handelt sich daher um keine Vereinfachung, sondern ist mathematisch korrekt und damit vollständig.^[95]

$J(\vec{r}, k)$ kann weiter als lokale Zustandsdichte interpretiert werden, $J(\vec{r}, k) \propto LDOS(\vec{r}, \epsilon) = \sum_{\nu} |\Psi_{\nu}(\vec{r})|^2 \delta(E_{\nu} - \epsilon)$, mit der durch Bias-Spannung und Fermienergie gegebenen Energie ϵ , der Wellenfunktion Ψ und den durch die Streuung gegebenen Eigenzuständen ν .

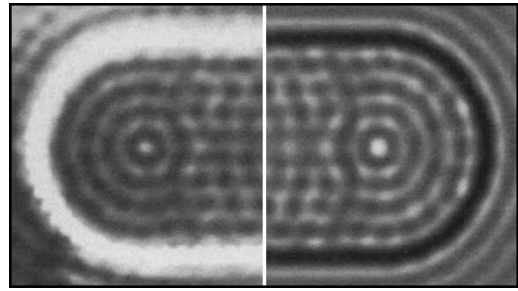


Abbildung 3-2: Vergleich von Experiment (links) und Simulation (rechts). 76 Eisenatome wurden auf Cu(111) zu einem Stadion geformt. Entnommen aus [76].

Abbildung 3-2 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der hier beschriebenen Berechnungen mit dem Experiment. Das Muster ist selbst in Detailbereichen nahezu identisch. Formel (14) ist Grundlage für die nun folgenden Simulationen.

3.2.2 Struktur der Simulationen

Die Simulationen und Experimente wurden in drei Schritten durchgeführt. Zunächst wurden aus ersten Simulationen an einer Vielzahl von Geometrien solche ausgewählt, welche sich als vielversprechend erwiesen und diese weiter optimiert. Diese wurden dann in einem Experiment umgesetzt. Da hier mitunter eine Umsetzung nicht perfekt gelingen konnte (Ungenauigkeiten bei Adsorptionsplätzen, Versetzung von Adsorbaten während der Messungen), wurde die im Experiment genutzte Geometrie abermals simuliert und die so erlangten Ergebnisse verglichen. Der schrittweise Aufbau am Beispiel einer ellipsenförmigen QC ist in Abbildung 3-3-a-d dargestellt. Zunächst werden in einer definierten Zelle (bspw. $7 \text{ nm} \times 4 \text{ nm}$) alle möglichen Adsorptionsplätze für das jeweilige Adsorbat auf der hexagonalen Cu(111)-Oberfläche

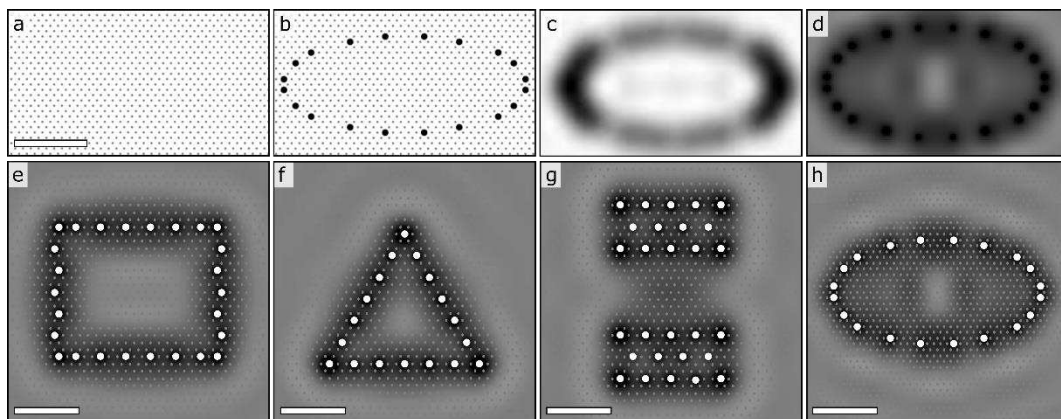


Abbildung 3-3: Aufbau der Simulationen verschiedener Grundformen. (a) Bestimmung der möglichen Adsorptionsplätze. (b) Setzen der Streuer. (c) Einzelstreuung $g_1(\vec{r})$. (d) Vielfachstreuung. (e-h) Simulation verschiedener Grundformen wie Rechteck (e), Dreieck (f), Übergitter mit Spalt (g) und Ellipse (h). Gezeigt sind jeweils die möglichen Adsorptionsplätze (hellgrau) und die gesetzten Adsorbate (weiß). Die Simulationen sind in willkürlichen Einheiten gegeben (a.u.). Längsbalken 20 \AA .

berechnet. Mögliche Adsorptionsplätze für die in diesem Kapitel verwendeten Adsorbate (CO-Moleküle und Cu-Adatome) sind für Cu(111) hexagonal angeordnet. Im nächsten Schritt wird die grundsätzliche Form der QC berechnet. Es wurden diverse Grundformen erprobt: Parallelogramm, Rechteck, Quadrat, Kreis, Ellipse, Stadion, Dreieck, zwei Wände, Übergitter, siehe exemplarisch Abbildung 3-3-e-h. Nun können Abbildungen simuliert werden. Für die Elektronendichte muss dann über alle besetzten Zustände ($k < k_F$, k_F ist dabei der Fermi-Wellenvektor) integriert werden. Die Modulation der Elektronendichte sollte dann dem erwarteten Signal in der Kelvin-Kraftspektroskopie entsprechen. Für STM-Abbildungen bei geringer Spannung tragen dagegen nur diejenigen Elektronen am Fermi-niveau bei. Daher muss bei der Simulation von STM-Abbildungen nur um einen kleinen Bereich um k_F integriert werden.

Anhand dieser Simulationen für diverse unterschiedliche Geometrien kann mit geringem Zeiteinsatz nach jenen Geometrien gesucht werden, die folgenden Voraussetzungen genügen:

- 1.) **Resonanz:** es soll sich mindestens eine starke Überhöhung, also Resonanz der Wellenamplitude in oder an der QC ergeben.
- 2.) **Responsivität:** eine subtile Änderung der QC – etwa durch hinzufügen, entfernen oder verschieben eines einzelnen Adsorbats – soll das erwartete AFM-Signal stark beeinflussen.
- 3.) **Nicht-Korrelation:** das erwartete AFM-Signal soll sich vom Hintergrund absetzen; d.h. der Verlauf der Amplitude der erzeugten stehenden Wellen soll mit dem topografischen Verlauf der QC weder korreliert noch antikorreliert sein. So ändert etwa der Smoluchowski-Effekt die Elektronendichte am Adatom, was mit einer lokalen Variation der Austrittsarbeit einhergeht.^[73] Daher muss der QC derart sein, dass Messungen innerhalb des QC und dabei in möglichst großem Abstand zu den Adsorbaten möglich sind.

3.3 Probenpräparation

Neben der in Abschnitt 2.4 beschriebenen Reinigung des verwendeten Cu(111)-Einkristalls wurden CO-Moleküle aus der Gas-Phase abgeschieden und Cu-Atome wurden in geringen Mengen aufgedampft, während sich die Probe im SPM bei einer Temperatur von unter 10 K befand.

3.4 Messungen an Quantenresonatoren

Im Folgenden sollen zunächst die Simulationen an zwei QC überprüft werden, ehe Experimente an verschiedenen QC durchgeführt und mit den Simulationen verglichen werden.

3.4.1 Bewertung der Simulationen

Für eine Bewertung der Simulationen wurden zwei eindimensionale Resonatoren aus CO-Molekülen auf einer Cu(111)-Oberfläche aufgebaut, siehe Abbildung 3-4-a.

Jede der drei parallelen Reihen besteht aus elf CO-Molekülen, welche mittels lateraler Manipulation angeordnet wurden. Der Abstand zweier CO-Moleküle innerhalb einer Reihe entspricht dabei drei Adsorptionsplätzen, also $3 \cdot 2,55 \text{ \AA} = 7,65 \text{ \AA}$. Damit ist jede Reihe 76 \AA lang (gemessen jeweils in der Adsorbatmitte). Der Abstand der Reihen zueinander beträgt jeweils 26 \AA und 56 \AA . Nun wird ein Bereich innerhalb dieser Resonatoren sowie rechtsseitig von ihnen definiert (Rechteck in Abbildung 3-4-a). In diesem Bereich werden der Länge nach 63 Pixel auf einer Linie äquidistant aufgesetzt. An jedem dieser Pixel wird die STM-Spitze bei einem Abstandsäquivalent von 20 pA und 650 mV positioniert, die Rückkopplung von Spitzenabstand und Strom aufgehoben und die Bias-Spannung von $+750 \text{ mV}$ auf -300 mV gefahren, während der Strom aufgezeichnet wird.

Aus den so erhaltenen Daten lässt sich numerisch für jeden dieser Messpunkte die Änderung des Stroms bei einer Spannungsänderung – die Leitfähigkeit des Tunnelkontakts, dI/dV – im Inneren dieses Rechtecks als Funktion von Ort (x -Achse) und Energie bzw. Bias-Spannung (y -Achse) bestimmen. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abbildung 3-4-b zu sehen. Außerhalb der Resonatoren ist eine parabolische, kontinuierliche Dispersionsrelation zu erkennen (blaue Linie). Dies war zu erwarten, da hier die Dispersionsrelation der freien eOFZ gemessen wird.^[70] Innerhalb der Resonatoren existieren quantisierte Zustände in der Leitfähigkeit, sichtbar in Form aufsteigender Maxima. Diese sind für beide Resonatoren an energetisch unterschiedlichen Bereichen.

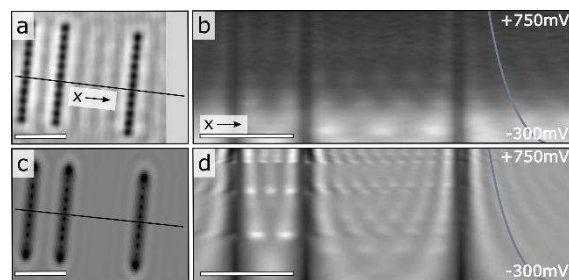


Abbildung 3-4: dI/dV an zwei Quantenresonatoren. (a) Konstantstrom STM-Aufnahme [100 mV, 10 nA]. (b) numerische Ableitung des Stroms nach der Spannung als Funktion von Bias-Spannung (y -Achse) und Ort (x -Achse) der in (a) markierten schwarzen Linie. (c) Simulation eines STM-Bildes bei geringen Spannungen. (d) dI/dV -Simulation im zu (b) äquivalenten Bereich. Die blaue Kurve deutet die Dispersionsrelation außerhalb der Resonatoren an. Längsbalken 40 \AA .

Für einen Vergleich mit den Simulationen wurden identische Resonatoren virtuell aufgebaut, siehe Abbildung 3-4-c und die Streuung als Funktion des Ortes (entlang einer Linie rechtwinklig zu den Resonatorwänden) und der Energie aufgetragen. Das Ergebnis ist in Abbildung 3-4-d zu sehen. Auch hier zeigt sich außerhalb der Resonatoren ein kontinuierlicher Verlauf der Wellenlängen mit einer parabolischen Dispersionsrelation. Innerhalb der Resonatoren kommt es zu starken Ausprägungen von diskreten Maxima, deren Anzahl mit steigender Energie schrittweise um eines zunehmen. Aufgrund der unterschiedlichen Breite beider Resonatoren sind sie an energetisch jeweils unterschiedlichen Positionen. Insgesamt kann eine hinreichend gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten festgestellt werden. Die Art unserer Simulationen erweisen sich also als zuverlässig.

3.4.2 Experimente und Simulationen gegenübergestellt

Aus den umfangreichen Simulationen an verschiedenen Geometrien gehen zwei vielversprechende Kandidaten hervor, siehe Abbildung 3-5. Bei diesen Resonatoren zeigt sich entlang der Resonatorwände die geforderte Überhöhung der Dichteamplitude an den Eingängen des Resonators. Außerdem ist ein von der Topografie des Resonators unterscheidbarer Verlauf innerhalb der Wände erkennbar. Der erste Resonator ist symmetrisch. Der Verlauf der Amplitude zeigt zwei lokale und ein globales Minimum im Zentrum. Entfernt man ein Adsorbat aus einer Wand im zweiten Resonator, ergibt sich ein neues Bild. Die Symmetrie ist gebrochen und es zeigt sich ein ausgeprägtes Maximum inmitten zweier Minima nahe dem Zentrum. Die beschriebenen Resonatoren wurden mit Cu-Adatomen auf Cu(111) aufgebaut. Wie oben dargestellt, scheint eine Messung parallel zu den Wänden dieser Resonatoren aussichtsreicher als

im rechten Winkel. Daher werden auf einer Linie parallel und mittig zu den Wänden Messpunkte definiert. An jedem Messpunkt wird die Spitze des STM platziert, der Regelkreis für die Spitzenhöhe unterbrochen und die Spannung in einem definierten Bereich vor- und zurückgefahren. Relevante

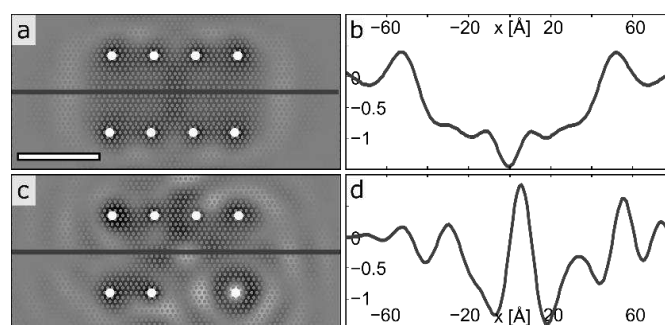


Abbildung 3-5: Optimierte Resonatoren mit Wandabstand 40 Å. (a,b) Symmetrischer Resonator. (c,d) Asymmetrischer Resonator, bei welchem ein Adsorbat entfernt wurde. (a,c) zeigt simulierte AFM Bilder. (b,d) zeigen Linienprofile in willkürlichen Einheiten entlang der Linien aus (a,c). Längenbalken 40 Å.

Messgrößen wie Strom, Frequenzverschiebung und AFM-Amplitude werden unterdessen aufgezeichnet. Allgemein werden solche Messungen Kelvin-Kraft Spektroskopie (siehe auch Abschnitt 2.2.2) genannt. Im ersten Fall des symmetrischen Resonators wird die Spitze mit einem Xe-Atom zur Passivierung der metallischen Spitze terminiert. Abbildung 3-6 zeigt eine STM-Aufnahme des symmetrischen Resonators aus Abbildung 3-5-a und die Position der Messung. Des Weiteren sind ein simuliertes STM- sowie ein simuliertes AFM-Bild dargestellt. Es muss angemerkt werden, dass sich der hier gezeigte Resonator geringfügig von der optimierten Variante aus Abbildung 3-5-a unterscheidet. Die beiden linken Adsorbate in der oberen Reihe sind um einen Adsorptionsplatz nach rechts versetzt. Das liegt daran, dass in vorhergehenden Messungen diese Adsorbate durch Spitze-Probe Wechselwirkungen um einen Platz gesprungen sind. Obwohl derartig geringfügige Abweichungen das Streubild nicht maßgeblich beeinflussen, wurde nach diesen Messungen der exakte Resonator erneut simuliert.

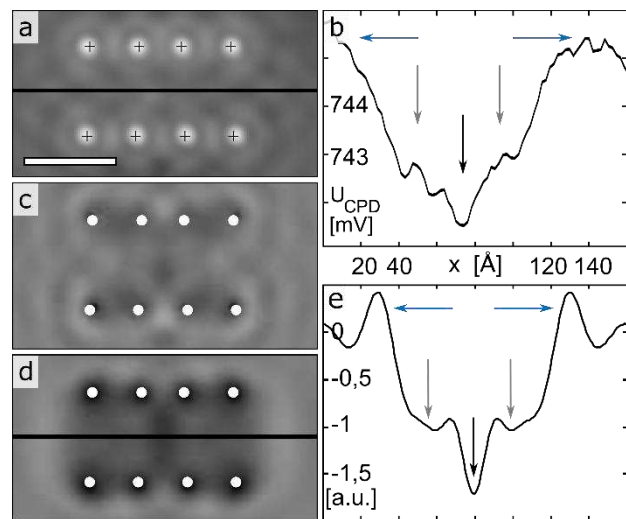


Abbildung 3-6: Simulation und Experiment am symmetrischen Cu-Resonator. (a) STM-Aufnahme [100 mV; 2 pA]. Kreuze markieren die in den Simulationen verwendeten Adsorbatpositionen. (b) U_{CPD} entlang der in (a) gezeigten Linie. (c) Simulierte STM Abbildung. (d) Simulierte AFM Abbildung. (e) Linienprofil der in (d) gezeigten Linie. Längsbalken 40 Å.

Das aus den KPFS-Messungen extrahierte U_{CPD} -Signal (Abbildung 3-6-b) ist dem Linienprofil aus diesen Simulationen (Abbildung 3-6-e) gegenübergestellt. Diese Messung wurde wiederholt durchgeführt, stets mit vergleichbarem Ergebnis. Es zeigt eine gute Übereinstimmung, wenn auch nicht bis in die Detailbereiche. Es weist eine Symmetrie bezüglich der x-Achse auf. Diese ist trotz der geringfügig gebrochenen Symmetrie des Aufbaus (durch die versetzten Adatome) auch in der Simulation vorhanden. An den Eingängen des Resonators ist in beiden Fällen ein Maximum bezüglich des Hintergrundsignals erkennbar (blaue Pfeile). Nahe dem Zentrum des Resonators ist ein deutlich ausgeprägtes Minimum (schwarzer Pfeil) ersichtlich, welches von zwei Schultern (graue Pfeile) flankiert wird. Das Minimum befindet sich bei 73 Å in der Messung und bei 79 Å in der Simulation.

Das aus den KPFS-Messungen extrahierte U_{CPD} -Signal (Abbildung 3-6-b) ist dem Linienprofil aus diesen Simulationen (Abbildung 3-6-e) gegenübergestellt. Diese Messung wurde wiederholt durchgeführt, stets mit vergleichbarem Ergebnis. Es zeigt eine gute Übereinstimmung, wenn auch nicht bis in die Detailbereiche. Es weist eine Symmetrie bezüglich der x-Achse auf. Diese ist trotz der geringfügig gebrochenen Symmetrie des Aufbaus (durch die versetzten Adatome) auch in der Simulation vorhanden. An den Eingängen des Resonators ist in beiden Fällen ein Maximum bezüglich des Hintergrundsignals erkennbar (blaue Pfeile). Nahe dem Zentrum des Resonators ist ein deutlich ausgeprägtes Minimum (schwarzer Pfeil) ersichtlich, welches von zwei Schultern (graue Pfeile) flankiert wird. Das Minimum befindet sich bei 73 Å in der Messung und bei 79 Å in der Simulation.

Zur Verifizierung dieser Messungen wird der asymmetrische Resonator aus Abbildung 3-5-c aus Cu-Dimeren auf Cu(111) aufgebaut, siehe Abbildung 3-7. Es wurden Cu-Dimere verwendet

um ein versehentliches Verschieben der Adsorbate durch Messungen zu unterbinden. Es ist bekannt, dass Cu-Dimere auf Cu(111) um ein Oberflächenatom rotieren können.^[96] Dies wird ersichtlich an den äußeren Adsorbaten der unteren Reihe in Abbildung 3-7-a. Diese wurden durch den Einfluss der Spitze während der Aufnahme gedreht und damit in mehreren Zuständen abgebildet. Es wird angenommen, dass diese Rotation das Streubild nicht maßgeblich beeinflusst

Es wurden mehrere Messungen wie oben beschrieben durchgeführt, jedoch wurde auf eine andere Spitzenterminierung, ein CO-Molekül anstelle eines Xe-Atoms, zurückgegriffen. Dadurch werden die in Abbildung 3-6 und Abbildung 3-7 gezeigten Ergebnisse untereinander zwar nicht mehr vergleichbar, gewinnen jedoch an Glaubwürdigkeit, da sie nicht auf etwaige Spitzeneffekte zurückzuführen sind. Abbildung 3-7-a zeigt eine STM-Aufnahme des Resonators. Das entlang der dargestellten horizontalen Linie extrahierte U_{CPD} -Signal ist in Abbildung 3-7-b gezeigt. Es weist im

Wesentlichen ein Maximum nahe dem Zentrum auf. Es ergeben sich zwei Minima links sowie eines rechts dieses Maximums. Es muss angemerkt werden, dass weder die äußeren Minima, noch das Maximum am Ort eines Adsorbats (graue Linien) oder der Fehlstelle (graue gestrichelte Linie) liegen, sie also nicht auf die Topografie des Resonators zurückzuführen sind. Diese Messung zeigt weitgehende Übereinstimmung mit der Simulation (Abbildung 3-7-e). Auch

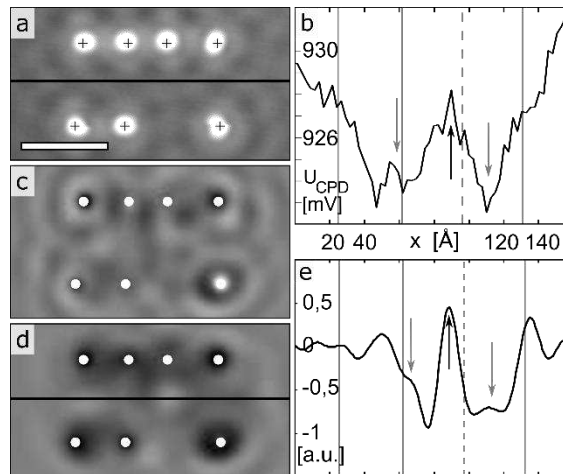


Abbildung 3-7: Simulation und Experiment am asymmetrischen Cu-Resonator. (a) STM-Abbildung [100 mV; 2 pA]. (b) U_{CPD} entlang der in (a) gezeigten Linie. (c) Simulierte STM Abbildung. (d) Simulierte AFM Abbildung. (e) Linienprofil der in (d) gezeigten Linie. Graue Linien in (b) und (e) zeigen die Orte der Adsorbate in der unteren Resonatorwand an. Die gestrichelte Linie zeigt die Fehlstelle an. Längsbalken 40 Å.

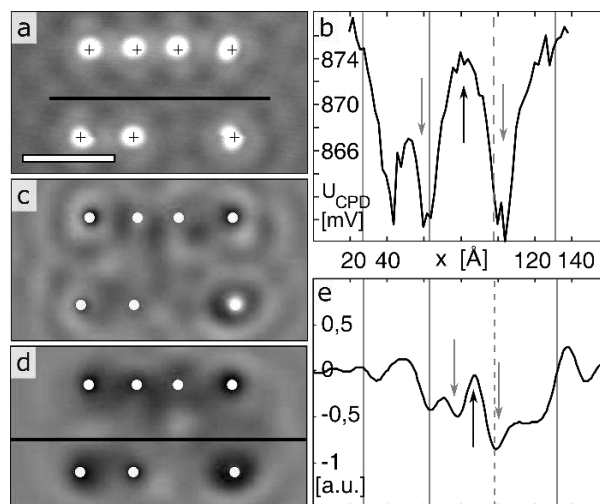


Abbildung 3-8: Simulation und Experiment, dezentral. (a) STM-Abbildung [100 mV; 2 pA]. (b) U_{CPD} entlang der in (a) gezeigten Linie. (c) Simulierte STM Abbildung. (d) Simulierte AFM Abbildung. (e) Linienprofil der in (d) gezeigten Linie. Längsbalken 40 Å.

hier ist ein Maximum nahe dem Zentrum erkennbar, umgeben von zwei Minima links und rechts. In den Simulationen wird die Spitze-Probe Wechselwirkung durch Topografie nicht berücksichtigt, es ergibt sich daher kein Zusammenhang des Linienprofils mit den Adsorbaten oder der Fehlstelle.

Eine weitere Messung mit derselben Spitze parallel innerhalb dieses Resonators, jedoch leicht dezentral, soll die gezeigten Ergebnisse weiter bestätigen, siehe Abbildung 3-8. Das extrahierte U_{CPD} ist in Abbildung 3-8-b gezeigt. Es weist, ähnlich wie in der vorhergehenden Messung, ein Maximum nahe dem Zentrum auf. Die Minima sind nun deutlich ausgeprägter. Das Linienprofil der Simulation (Abbildung 3-8-e) weist hinreichende Gemeinsamkeiten mit der Messung auf, jedoch sind die relativen Intensitäten der Extrema geringer im Vergleich mit Abbildung 3-7-e.

3.5 Fehlerbetrachtung

Die in Abschnitt 3.4 gezeigten Ergebnisse weisen gute Übereinstimmungen mit den Simulationen auf. Dennoch sind die Abweichungen nicht von der Hand zu weisen. Diese könnten durch verschiedene Probleme verursacht werden. Darauf soll in diesem Abschnitt kurz eingegangen werden.

Bei der Bestimmung möglicher Adsorptionsplätze im Experiment wird zunächst ein sogenanntes drag-pattern (etwa Schlepp-Muster) erstellt. Dafür wird ein Cu-Adatom bei sehr kleinen Spannungen und hohen Strömen (üblicherweise $U_{\text{bias}} < 10 \text{ mV}$, $I > 1 \text{ nA}$) durch laterale Manipulation während einer Abbildung mitgezogen. Als Topografie ergibt sich für Cu(111) ein hexagonales Muster, welches die Oberflächensymmetrie abbildet. Die möglichen Positionen für Adsorbate können somit festgestellt werden. Dieses drag-pattern kann nur mit einer von der Eichung der Piezo-Aktuatoren abhängigen Genauigkeit gemessen werden; diese liegt im Bereich von $\pm 2 \%$.

Weiter können Cu-Adatome auf Cu(111) nicht nur auf hcp-Muldenplätzen adsorbieren. Gerade nach atomarer Manipulation ist auch eine Adsorption auf fcc-Muldenplätzen möglich. Der Unterschied zwischen diesen beiden Adsorptionsplätzen entspricht dabei etwa dem Fehler bei Messung der drag-patterns. Eine genaue Bestimmung des Adsorptionsplatzes gelingt also maximal im Bereich von 1-2 Å.

3.6 Zusammenfassung

Elektronische Oberflächenzustände spielen in der Oberflächenphysik vor allem für Adsorbate eine wichtige Rolle. Sie wurden eingehend mit STM, STS und ARPES untersucht. Dennoch blieb eine Untersuchung mittels Rasterkraft-Methoden bislang aus.

In der hier vorgestellten Studie wurden mit Hilfe von Simulationen verschiedene ein- und zweidimensionale Resonatoren erprobt und solche ausgewählt, welche sich für KPFS-Messungen eignen. Diese wurden mittels lateraler Manipulation von Cu-Adatomen auf Cu(111) aufgebaut und mittels KPFS mit funktionalisierten Rasterspitzen vermessen.

Es konnten gute Übereinstimmungen der so erhaltenen Daten mit den Simulationen gefunden werden. Die experimentell erhobenen U_{CPD} -Verläufe stimmen im Wesentlichen gut mit den aus den Simulationen hervorgehenden Kurven überein. Dennoch können Unterschiede festgestellt werden. Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass die experimentell beobachteten Kontraste im mV-Bereich liegen und damit der unteren Grenze des Messbaren unseres AFM entsprechen. Auch soll erwähnt sein, dass einige weitere, hier nicht gezeigte Messungen keine den Simulationen entsprechenden Signale lieferten. Aus diesem Grunde sehen wir nach eingehender Diskussion derzeit von einer Veröffentlichung der Daten ab.

Zur weiteren Verifizierung der gezeigten Daten könnten ähnliche Experimente wiederholt werden, etwa auch mit einem etwas aufwändiger zu realisierenden elliptischen Resonator. Bei geeigneter Wahl der Halbachsen könnte so eine Struktur geschaffen werden, welche eine starke Resonanz an den beiden Fokalfpunkten zeigt. Weiter kann die Ellipse derart gestaltet sein, dass sich diese Fokalfpunkte in größtmöglicher Distanz von den Adsorbaten befindet, um einen Einfluss der Adsorbate auf das Messsignal zu minimieren.

Letztendlich könnte man die Ellipse weiter modifizieren, etwa durch Einsetzen eines Adsorbats in einen Fokalfpunkt (durch vertikale Manipulation). Dies würde das KPFS-Signal am zweiten Fokalfpunkt beeinflussen.

4 Molekular Induzierter Grenzflächendipol

*„Nur scheinbar hat ein Ding eine Farbe; in Wirklichkeit gibt es nur Atome und leeren Raum“
(Demokrit zugeschrieben)*

Die in diesem Kapitel präsentierte Studie wurde in Zusammenarbeit mit Florian Albrecht, Jascha Repp, Alastair McLean¹, Ondrej Krejčí², Pingo Mutombo² und Pavel Jelínek² erarbeitet. Die Erhebung, Auswertung, Interpretation und Darstellung der experimentellen Daten, sowie die Einbettung in die Literatur wurde im Rahmen dieser Dissertation ausgearbeitet. Die von Ondrej Krejčí, Pingo Mutombo und Pavel Jelínek durchgeführten Berechnungen und Simulationen werden in diesem Kapitel nur begrenzt behandelt, da sie nicht im Rahmen meiner Dissertation entstanden. Eine Publikation im Fachjournal Physical Review B wird angestrebt.

4.1 Motivation und Literaturüberblick

In der organischen Elektronik, vornehmlich in der organischen Optoelektronik, ist das Zusammenspiel der organischen Materialien mit den metallischen Kontakten (Metall-Polymer Schottky-Kontakt) von großer Bedeutung.^[97] Hier spielt die Ladungsträgerinjektion an den Kontakten eine große Rolle. Dafür sind die molekularen Energielevel (HOMO und LUMO) sowie ihre Ausrichtung bezüglich der Austrittsarbeit der Metallkontakte ausschlaggebend. Hier wirken sich Grenzflächendipole maßgeblich auf die Energiebarrieren aus. Diese können durch Ladungsaustausch an der Grenzfläche herrühren oder auch intrinsisch in den verwendeten Molekülen vorkommen.^[98–101] Im letztgenannten Fall ist die Ausrichtung des Moleküls und damit diejenige des Dipols gegenüber der Grenzfläche von entscheidender Bedeutung. Hier stellt sich die Frage, ob die Moleküle langreichweitigen Wechselwirkungen ausgesetzt sind und ob sich die einzelnen Dipole identisch oder gegensätzlich ausrichten.

¹ Department of Physics, Engineering Physics and Astronomy, Queen's University, Kingston, ON, Canada

² Institute of Physics of the Czech Academy of Science, CZ-16253 Praha, Czech Republic

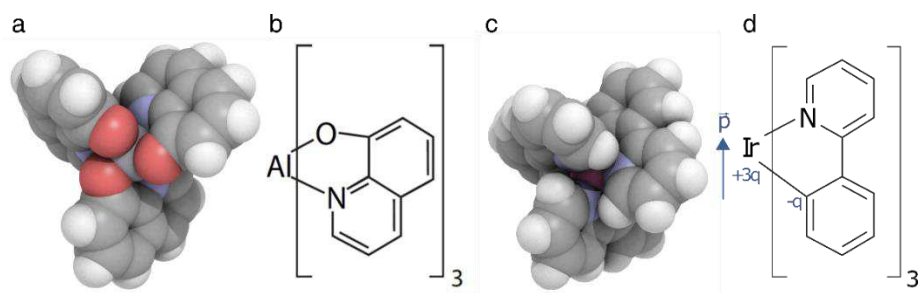


Abbildung 4-1: Chemische Strukturen von Alq₃ und Ir(ppy)₃. (a,b) Modell und chemische Struktur von Alq₃. (c,d) Modell und chemische Struktur von Ir(ppy)₃. In (d) ist das Dipolmoment gezeigt.

Ein Modellsystem zur Untersuchung solcher Grenzflächendipole stellt der zyklometallierte Komplex tris-(2-phenylpyridin)iridium(III) (Ir(ppy)₃) auf Metalloberflächen dar. Strukturell ist es einem oft verwendeten organischen Leuchtstoff, dem aluminium-tris(8-hydroxyquinoline) (Alq₃),^[102–105] ähnlich, siehe Abbildung 4-1. Ir(ppy)₃ besitzt aufgrund seiner dreidimensionalen propellerartigen Struktur (sog. *fac*-Geometrie) ein großes Dipolmoment und wurde auf Metalloberflächen in verschiedenen Konformationen gefunden.^[106–108] Solche konformativen Zustände des Moleküls beeinflussen wiederum sowohl Stärke als auch Ausrichtung seines Dipols. Sollte die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Moleküle auf Metalloberflächen dominieren, wäre eine antiparallele Ausrichtung der Dipole wahrscheinlich. Dem entgegen steht, dass auch die Oberfläche aus geometrischen Gründen eine gleichartige Ausrichtung der Moleküle – und damit der Dipole – begünstigt.

Yokoyama und Kollegen untersuchten Ir(ppy)₃ auf Cu(111) bei Temperaturen um 80 K.^[107] In Submonolagen kam es zu einer offenen Bedeckung mit gewissen Mindestabständen zwischen den Admolekülen. Es konnten drei Adsorptionsstrukturen (genannt L, L' und R) aufgezeigt werden. Während L und R geometrischen Strukturen zugeordnet werden konnten, blieb L' zunächst unklar. Es konnten Übergänge L ↔ L' beobachtet werden. Außerdem zeigten sie als energetisch günstigste Orientierung der Moleküle diejenige, bei welcher das Dipolmoment entlang der Flächennormalen in Richtung Metalloberfläche zeigt. Weiter untersuchten sie die Diffusion von Ir(ppy)₃ auf Cu(111) im Temperaturbereich von 65 K bis 94 K. Es konnte festgestellt werden, dass das Molekül bei diesen Temperaturen sowohl Translationen und Rotationen, aber auch konformative Änderungen durchlaufen kann.

Im Folgenden wird Ir(ppy)₃ ebenfalls auf Cu(111) mittels einer Kombination von STM, AFM und KPFS untersucht, jedoch bei weitaus tieferen Temperaturen um 7 K. Somit kann sichergestellt werden, dass temperaturinduzierte Diffusionen und Rotationen ausgefroren sind. Mit Hilfe der

experimentellen Daten und *ab initio* Berechnungen können den drei Konformationen L, L' und R geometrischen Strukturen neu zugewiesen werden.

Weiter werden die Dipole unterschiedlicher Konformanten mittels KPFS untersucht. Unterschiede in der gemessenen CPD zwischen den Konformationen L/R und L' könnten auf unterschiedliche Dipolmomente hinweisen. Denkbar wäre eine solche Änderung durch Drehung eines ppy-Liganden im $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (sog. *mer*-Konformation), welche eine veränderte Ladungsverteilung zwischen Metallzentrum und Liganden nach sich ziehen würde. Weiter könnte eine Rotation des Moleküls aus der Ebene dafür verantwortlich sein.

Die Probenoberfläche wurde wie in Abschnitt 2.4 vorbereitet und $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Moleküle wurden aus der Gas-Phase auf die Probenoberfläche gegeben, während diese auf unter 10 K gekühlt war.

4.2 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ auf Cu(111)

Abbildung 4-2 zeigt eine STM-Aufnahme der drei ebenfalls von Yokoyama und Kollegen benannten Konformationen L, R und L'.^[107] Gezeigt sind zwei Adsorbate mit C_3 -Symmetrie, welche L und R repräsentieren. Ihre Zuordnung untereinander ist dabei willkürlich. Sie können durch eine azimutale Rotation um 180° ineinander übergehen. Jedes dieser Moleküle zeigt drei kreisförmig angeordnete, gleichartige Erhöhungen. Diese entsprechen den drei ppy-Liganden. Das dritte Molekül zeigt eine dazu reduzierte Symmetrie mit einem breiten Bereich größerer scheinbarer Höhe. Diese Konformation wurde von Yokoyama und Kollegen L' genannt.

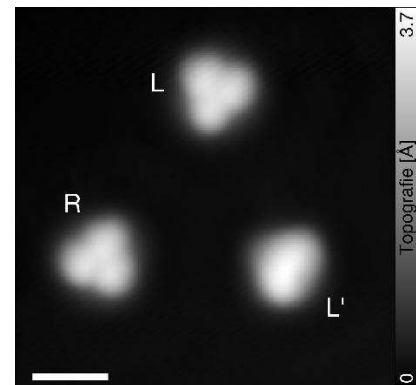


Abbildung 4-2: Bekannte Konformationen von $\text{Ir}(\text{ppy})_3$. Gezeigt sind zwei Moleküle mit C_3 -Symmetrie (L, R) sowie eines mit reduzierter Symmetrie (L'). Längenbalken 20 Å.

4.3 Beiträge der Theorie

Von Seiten der Theorie konnten mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) die verschiedenen Möglichkeiten der Adsorption des Moleküls berechnet und deren energetisch günstigste Form dargestellt werden. Es zeigt sich zunächst, dass der Einbindung der van-der-Waals-Wechselwirkung (vdW-WW) eine entscheidende Bedeutung zukommt. Abbildung 4-3 zeigt die Konfiguration minimaler Energie ohne (a) und mit (b) Einbindung der vdW-WW. Im letztgenannten Fall sinkt die Adsorptionshöhe (gemessen am Metallzentrum) um $0,3 \text{ \AA}$ ab und das Molekül wird entlang der Hochsymmetrieachse stark komprimiert. Die propellerartig angeordneten ppy-Liganden sind nun nicht mehr planar. Eine Deformation der Oberflächenatome im Cu(111) findet aufgrund der höheren Steifigkeit nur in sehr geringem Maße statt.

Die den DFT-Berechnungen entnommene Konfiguration geringster Energie adsorbiert mit dem Ir-Atom etwa $3,8 \text{ \AA}$ über einem Cu-Oberflächenatom und den Stickstoffen über hcp-Muldenplätzen. Der intrinsische Dipol des Moleküls zeigt dabei senkrecht aus der Oberfläche heraus. Diese Konfiguration entspricht L bzw. R und ist in Abbildung 4-3-c,e,g je als Schema, STM-Simulation und experimentelle STM-Abbildung gezeigt.

Unklar war bislang die Adsorptionskonfiguration des L'-Konformanten. Mittels DFT-Berechnungen und STM-Simulationen konnte eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen STM-Daten gefunden werden, siehe Abbildung 4-3-d,f,h. Bei dieser Konformation befindet sich das Ir-Atom über einem hcp-Muldenplatz. Weiter stimmt die Hochsymmetrieachse nicht mehr mit der Flächennormalen überein, sondern ist um einen Raumwinkel zu ihr rotiert. Das Molekül liegt also gewissermaßen auf der Seite, wobei ein ppy-Ligand keinen Kontakt mehr zur Oberfläche besitzt. Damit zeigt sich auch, warum die im STM beobachtete scheinbare Höhe größer ist als für L und R. Der nach oben gerichtete ppy-Ligand ist beinahe parallel zur Cu-Oberfläche, wodurch dessen p_z -Orbitale nahezu mit der Flächennormalen übereinstimmen. Dies führt zu einer höheren Leitfähigkeit des Tunnelkontakts über diesem Bereich. Auch kann damit die Asymmetrie erklärt werden, da nur ein ppy-Ligand zu dieser erhöhten Leitfähigkeit beiträgt und dieser sich nicht im Zentrum des Moleküls befindet.

Ähnliche Berechnungen und STM-Simulationen wurden ebenfalls für die weiter oben beschriebene *mer*-Konformation durchgeführt, lieferten jedoch keine gute Übereinstimmung mit den Experimenten. Es kann also geschlussfolgert werden, dass die beobachteten Konformationen alle *fac*-Geometrie aufweisen. Im Falle von L bzw. R liegt die Hochsymmetrieachse des Moleküls auf der Flächennormalen und der Dipol zeigt aus der Oberfläche heraus, während für die L'-Konformation das Molekül auf zwei Liganden liegt und der dritte keinen Oberflächenkontakt aufweist. Dementsprechend ist auch die Hochsymmetrieachse und damit das Dipolmoment im letztgenannten Fall gegen die Flächennormale gedreht. Es zeigte sich in weiteren Berechnungen, dass es an der Grenzfläche zwischen Molekül und Metalloberfläche zu einer Reorganisation von Ladungsträgern kommt. Diese bewirkt ebenfalls eine Änderung des molekularen Dipols, wodurch dieser auch für die L'-Konformation wieder parallel zur Flächennormalen zeigt, jedoch um 55% vermindert ist. Damit einhergehend ist eine Änderung der lokalen Austrittsarbeit zu erwarten. Dies soll im Folgenden experimentell durch die KPFS-Methode überprüft werden.

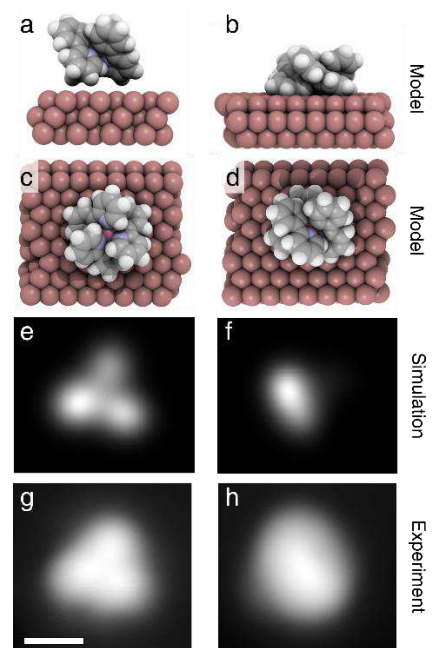


Abbildung 4-3: Zuordnung der Geometrien zu R/L und L'. (a,b) Gezeigt ist die Konformation für R/L ohne (a) und mit (b) Einbeziehung der van-der-Waals Kräfte in die Berechnungen. (c,d) Draufsicht auf die Konformationen R/L (c) und L' (d). (e,f) Simulierte STM-Abbildungen der in (c,d) gezeigten Konformationen. (g,h) STM-Abbildungen bei konstantem Strom [$U_{\text{bias}} = -1 \text{ V}$, $I = 3 \text{ pA}$] der in (c,d) gezeigten Konformationen. Längsbalken 10 Å.

4.4 Kelvin-Spektroskopie am $\text{Ir}(\text{ppy})_3$

Die lokale CPD kann durch die Kelvin-Kraftspektroskopie (siehe Abschnitt 2.2.3) bestimmt werden. Sie wird durch Ladungen und Dipole auf der Oberfläche beeinflusst.

Abbildung 4-4-a,b zeigt eine STM-Abbildung der beiden unterschiedlichen Konformationen R bzw. L und L'. Mittels KPFS wurde U_{CPD} entlang einer beide Molekülzentren verbindenden Linie in konstanter Höhe (-5 Å vom Konstantstrom-Sollwert -1 V, -3 pA) gemessen. Dies wurde für viele solche Konfigurationen wiederholt. Das U_{CPD} für R/L liegt $62 \text{ mV} \pm 13 \text{ mV}$ unter demjenigen der umgebenden Cu(111)-Oberfläche, während dies für L' bei $54 \text{ mV} \pm 25 \text{ mV}$ liegt. Insgesamt zeigt sich also, dass der Kontrast im Falle der C_3 -symmetrischen $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ höher ist als für die L'-Konformation. Es zeigt sich auch eine größere Standardabweichung für Letztgenannte. Abbildung 4-4-c-f zeigt vergleichbare Messungen mit ähnlichem Ergebnis in der Ebene. Interessant ist hier, dass die gezeigten CPD für beide Isomere, trotz ihrer unterschiedlichen Symmetrie in STM-Abbildungen, sphärisch symmetrisch sind. Dies spricht für einen Dipol entlang der Flächennormalen, wie auch theoretisch vorhergesagt.

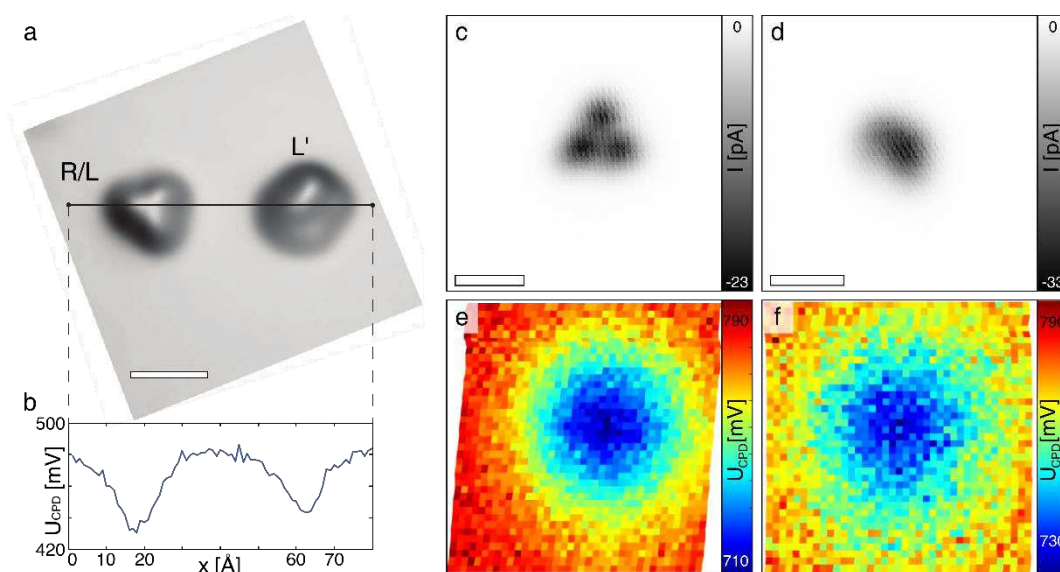


Abbildung 4-4: U_{CPD} im Vergleich von R/L und L'. (a,b) Gezeigt ist eine STM-Abbildung [$U_{\text{bias}} = -1 \text{ V}$, $I = -3 \text{ pA}$] der beiden Konformationen R/L und L' sowie U_{CPD} entlang einer Linie in konstanter Höhe durch beide Molekülzentren. (c,d) STM-Abbildung [$U_{\text{bias}} = -1 \text{ V}$, -2 \AA von $U_{\text{bias}} = -1 \text{ V}$, $I = -3 \text{ pA}$] in konstanter Höhe des R/L (c) und des L' Konformanten (d). (e,f) U_{CPD} in einer Ebene [-5 \AA von $U_{\text{bias}} = -1 \text{ V}$, $I = -3 \text{ pA}$] über den in (c,d) gezeigten Molekülen. Verschiebungen der Pixel relativ zueinander zeigen die gemessene laterale Verschiebung (etwa durch thermische Effekte) während der Messung an. Längsbalken 20 \AA .

4.5 Zusammenfassung

Das in dieser Studie untersuchte Molekül $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ist ein wichtiger Bestandteil der organischen Elektronik und nicht zuletzt deswegen Gegenstand intensiver Forschung.^[109,110] Ein vorausgehender Aufsatz zu diesem Molekül zeigte bereits drei Konformationen – L, R und L' – auf, jedoch konnte L' keine geeignete Geometrie zugeordnet werden.

In der hier vorliegenden Studie wurden genaue Adsorptionsgeometrien für alle drei beobachteten Konformationen gefunden. Dabei zeigte sich, dass alle drei Konformationen eine *fac*-geometrie aufweisen, der L'-Konformant jedoch seitlich auf der Oberfläche adsorbiert und ein ppy-Ligand keinen Kontakt mehr zur Metalloberfläche aufweist. Die Dipolmomente der L/R-Konformationen stimmen mit der Flächennormalen überein und zeigen aus der Oberfläche. Im Falle von L' ist das Dipolmoment geringer im Vergleich zum Dipolmoment von L/R. Dies konnte mittels KPFS-Messungen qualitativ nachgewiesen werden.

5 Metall-Organische Verbindungen auf Metalloberflächen

„Alles in der Welt begann mit einem JA. Ein Molekül sagte JA zu einem anderen Molekül, und das Leben begann“ (Clarice Lispector) ^[111]

Die in diesem Kapitel präsentierte Studie wurde in Zusammenarbeit mit Ondrej Krejčí¹, Philipp Scheuerer, Felix Bolland, Michal Otyepka², Pavel Jelínek¹, und Jascha Repp in dem Fachmagazin Journal of the American Chemical Society veröffentlicht.^[5] Textauszüge und Teile von Abbildungen sind identisch mit solchen aus dem Manuskript. Die Auswertung, Interpretation und Darstellung der Daten, sowie die Einbettung in die Literatur wurde im Rahmen dieser Dissertation erarbeitet. Die experimentellen Daten dieses Kapitels wurden teilweise von Felix Bolland im Rahmen seiner Masterarbeit erhoben.^[112] Die Berechnungen und Simulationen wurden von Ondrej Krejčí, Michal Otyepka und Pavel Jelínek durchgeführt.

5.1 Einleitung und Motivation

Metall-organische Verbindungen (MOFs, engl. metal-organic frameworks) sind in der Chemie weit verbreitet. Aufgrund der chemo-, regio- und stereoselektivität spielen MOFs eine große Rolle bei der Katalyse sowie in der Biologie.^[113] Bekannte Verfahren sind das Monsanto-Essigsäure-Verfahren und die Tollensprobe.^[114,115] Eine Koordinationsbindung ist dabei definiert als eine kovalente Bindung, bei welcher beide an der Bindung teilnehmenden Elektronen von einem Atom oder einem Molekül kommen (Elektronen-Donor), während der Bindungspartner den Elektronen-Akzeptor darstellt.^[116–119] Diese Definition geht auf das Gold-Book der International Union of Pure and Applied Chemistry zurück.^[120] Bei MOFs wirkt in der Regel das

¹ Institute of Physics of the Czech Academy of Science, CZ-16253 Praha, Czech Republic

² Department of Physical Chemistry, Palacký University Olomouc, 771 46 Olomouc, Czech Republic

Metall-Atom (oder Metall-Ansammlungen) als Elektronen-Akzeptor, während der Ligand Elektronen eines freien Elektronenpaares abgibt (Elektronen-Donor). Es zeigt auch, dass das Metallatom einen kationischen Zustand aufweisen muss, um die Elektronen des Liganden aufnehmen zu können. Der Begriff der Koordination geht bereits auf einen 1893 erschienenen „*Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen*“ von Alfred Werner zurück.^[116] Heute stellt die Koordinationschemie ein eigenes Teilgebiet der Chemie dar und umfasst viele für die Katalyse und die Biologie wichtige Reaktionen.^[121–125] Schließlich wurde der Nobelpreis für Chemie 2016 für den Aufbau künstlicher molekularer Maschinen mittels Koordination an J.-P. Sauvage, Sir J. F. Stoddart und B. L. Feringa verliehen.^[126]

Anfang der 2000er Jahre wurde die Idee der MOFs auf Metalloberflächen übertragen, wodurch ein- und zweidimensionale Strukturen entstanden.^[127] Da die Auswahl der Konstituenten (Metall-Oberfläche, Metall-Adatome, Liganden) die geometrischen, elektrischen sowie katalytischen Eigenschaften stark beeinflusst, stellen sie heute ein wichtiges Werkzeug der angewandten sowie der Grundlagenforschung dar. Aufgrund der Analogie zu den dreidimensionalen (koordinativen) Verfahren der Chemie bürgerte sich auch hier der Begriff der metall-organischen Koordinationsnetzwerke ein.^[122,123,125] Damit einhergehend implizierte man eine ebenfalls koordinative Bindungsgeometrie sowie ein Akzeptor-Verhalten der Metall-Adatome, welche bisher nicht weiter hinterfragt wurden. Metall-Adatome auf Metalloberflächen mögen eine geringe, positive Ladung durch den Smoluchowski-Effekt tragen,^[25,128] sind aber nicht vollständig ionisiert. Ihre Fähigkeit, Elektronen des Liganden anzunehmen, scheint also fragwürdig. Das Wissen um die genaue Art der Bindung von metall-organischen Verbindungen auf Oberflächen ist in der Literatur nur vage behandelt worden.^[129] In diesem Kapitel wird ebendiese Bindung eingehend mittels STM, AFM und theoretischen Verfahren untersucht. Hierfür werden Cu-Adatome auf einer Cu(111)-Oberfläche mittels lateraler atomarer Manipulation an Phenazin-Moleküle gebunden und ihre Bindungsgeometrie sowie die Wechselwirkung und der Ladungsaustausch betrachtet.

AFM-Aufnahmen in diesem Abschnitt sind stets mit CO-funktionalisierter Metallspitze im Modus konstanter Höhe entstanden und die Höhe wird relativ zu einem Konstantstrom-Sollwert des STM von 8,7 pA bei 100 mV angegeben, wobei positive Werte eine geringere absolute Höhe beschreiben. Die Amplitude in den AFM-Messungen wurde auf 0,5 Å gesetzt.

5.2 Literaturüberblick

Die ersten selbstassemblierten Strukturen auf Metalloberflächen nutzten vergleichsweise schwache Wasserstoff-Brückenbindungen.^[127,130] Diese erreichten bereits außerordentlich große Dimensionen im Bereich von mehreren 10 nm Länge, waren jedoch auf Grund ihrer schwachen intermolekularen Wechselwirkung thermisch und mechanisch nicht stabil.

Die Verbindung von Molekülen auf Oberflächen mittels Metall-Zentren öffnete ein weites Feld der Grundlagenforschung. Die ersten metall-organischen Verbindungen auf Oberflächen waren dabei noch relativ klein. Kurth und Kollegen konnten 2002 Pyridin-Derivate durch Eisen-Ionen auf Graphit zu Ketten verbinden.^[131] Sie prägten damit auch den Begriff der Koordination auf Oberflächen. Weiter konnten Lin und Kollegen im selben Jahr zeigen, wie sich Cu-Adatome auf Cu(100) mit Trimesinsäure zu kleinen Strukturen aus fünf bis sieben Teilnehmern verbanden.^[132]

Größere sowie zweidimensionale selbstassemblierte Strukturen konnten bereits 2003 Dmitriev und Kollegen in einer STM-Studie präsentieren.^[133] Sie verbanden Trimellithsäure mit Eisen-Adatomen auf Cu(100). Mittels dieser relativ kleinen Moleküle konnten regelmäßige Strukturen von etlichen 10 nm² aufgebaut werden. Auch zeigten Sie, dass die relative Konzentration der Liganden und der Adatome entscheidend für das resultierende Muster ist. Ohne Zugabe von Eisen-Adatomen bildeten sich große Inseln dichtgepackter, quadratischer Regelmäßigkeit durch Bindung der Moleküle an Substratome. Bei gleichem Verhältnis der Konstituenten entstanden große, zweidimensionale Doppelreihen-Muster, während bei doppelter Konzentration von Eisen-Adatomen gegenüber den Molekülen zwei Phasen von porenartigen Mustern entstanden.

Die Koordination mit Ansammlungen von zwei oder mehr Metall-Adatomen zeigten Classen und Kollegen 2005 sowie Bebensee und Mitarbeiter 2014.^[134,135]

In den folgenden Jahren stieg das Interesse – und damit die Anzahl der Publikationen – rasant an. Es konnte gezeigt werden, wie die chemische (katalytische) Beschaffenheit des Substrats die koordinative Assemblierung beeinflusst.^[136] Die Beweglichkeit der Moleküle auf der Oberfläche spielt hier eine große Rolle. Weiter konnte gezeigt werden, dass neben der chemischen Eigenschaft der Metalloberfläche ihre geometrische Terminierung einen großen Einfluss hat. Eindimensionale Oberflächenstrukturierungen wie die Fehlende-Reihe-Struktur der Cu(110)-Oberfläche bevorzugen das koordinative Wachstum von Ketten,^[134,137] während dichtgepackte, hexagonale Oberflächen wie Au(111) eher zweidimensionale Muster hervorbringen.^[138] Der

Einfluss der Temperatur auf die Struktur der Netzwerke wurde unter anderem von Lingenfelder und Kollegen im Jahr 2004 gezeigt.^[139]

Pawin und Mitarbeiter wiesen 2008 den Austausch von Ladungen zwischen den Konstituenten in koordinativen Netzwerken nach.^[129]

Die Bedeutung von koordinativen Zwischenschritten bei der kovalenten Verbindung von Molekülen auf Metalloberflächen wurde nach und nach von verschiedenen Gruppen dargelegt.^[140–144] Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die zu erwartende Struktur der Koordinationsnetzwerke von trivialen Faktoren wie der Art der Moleküle und Adatome abhängt, aber auch die chemische sowie physikalische Beschaffenheit der Metalloberfläche und die Temperatur spielen eine entscheidende Rolle.

Der Großteil der hier vorgestellten Literaturbeiträge betraf Carboxylgruppen in Liganden, jedoch sind in aktuelleren Artikeln vorwiegend Pyrazin- und Pyridin-Gruppen in metallorganischen Strukturen untersucht worden.^[129,137,145–149] Es wird angenommen, dass das freie Elektronenpaar des Stickstoffs die Bindung forciert. Das freie Elektronenpaar ist räumlich in der Ebene des Heterozyklus (für sp^2 -hybridisierte Stickstoffe) bzw. in der Verlängerung von C-N-Bindungen in Nitrilgruppen lokalisiert. Es muss hier angemerkt werden, dass die Adsorptionshöhe von Metall-Adatomen auf Metalloberflächen meist deutlich geringer ist als für organische Moleküle. Der Literatur folgend kann eine koordinative Verbindung dann nur eingegangen werden, wenn das Adatom von der Metalloberfläche gehoben oder das Molekül zum Adatom hinuntergezogen wird und eine Art Brücke zwischen den Adatomen schlägt. Tatsächlich ist letzteres der in der Literatur vorherrschende Fall.^[137,145–147,149–154]

Wie eingangs erwähnt, sind Metall-Adatome auf Metalloberflächen nicht ionisch, was einen wesentlichen Unterschied zu den koordinativen (dreidimensionalen) Netzwerken in der nassen Chemie darstellt und grundsätzliche Zweifel an der koordinativen Natur der Bindung aufkommen lässt.

5.3 Probenpräparation und Aufbau der Komplexe

Metall-organische Komplexe und Netzwerke werden üblicherweise mittels thermisch induzierter Selbstassemblierung auf Metalloberflächen aufgebaut.^[155] Dabei werden die einzelnen Bausteine (Moleküle und Adatome) aus der Gas-Phase auf der Probenoberfläche abgeschieden. Metallische Adatome können ab etwa Raumtemperatur jedoch auch über sogenannte Stufenkanten-Abscheidung auf der Metalloberfläche vorhanden sein. Sie werden dabei von Stufenkanten kontinuierlich abgegeben und aufgenommen und können zu Liganden binden. Je nach Probentemperatur und Edukten kann man auf der Metalloberfläche vorwiegend Monomere (einzelne Adatome und Moleküle), oder bereits verbundene ein- oder zweidimensionale Strukturen vorfinden.

Da wie beschrieben die Geometrie der auf Oberflächen erzeugten metall-organischen Verbindungen von vielen Faktoren (Oberflächenstruktur, Vorläufermolekül, Metall-Adatomen, Probentemperatur) abhängen, wird hier anstelle der Selbstassemblierung die bereits in Kapitel 3 verwendete laterale Manipulation genutzt, siehe Abbildung 5-1. Dies ermöglicht eine genaue Aussage über die Zusammensetzung jeder Verbindung. Neben der in Abschnitt 2.4 gezeigten Probenpräparation werden Cu-Atome, CO-Moleküle und Phenazin-Moleküle (Ph, siehe Einsatz in Abbildung 5-1-a) aus der Gas-Phase auf

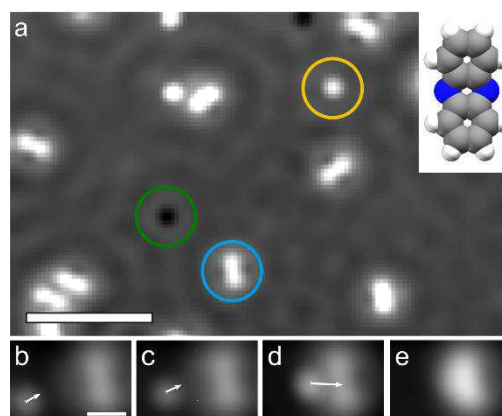


Abbildung 5-1: Aufbau der Komplexe. (a) STM-Aufnahme [100 mV, 1 pA] der Probe nach der Präparation mit Cu-Adatomen (gelb), Ph-Molekülen (blau) und CO-Molekülen (grün). Der Einsatz zeigt schematisch ein Ph mit C (schwarz), H (weiß) und N (blau). Längsbalken 50 Å. (b-e) Sequenz eines Komplexaufbaus. Das Cu-Adatom wird schrittweise dem N in Ph angenähert (weiße Pfeile). In (e) kommt es zur CuPh-Komplexbildung. Längsbalken 10 Å.

die kalte (< 10 K) Cu(111)-Oberfläche abgeschieden. Einzelne Cu-Adatome werden dann lateral auf der Oberfläche in die Nähe der Stickstoff-Atome im Ph bewegt. Bei ausreichend kleinen Abständen (wenige Ångström) verbinden sich die Konstituenten spontan zu Cu-Phenazin (CuPh). Wird ein weiteres Cu-Adatom dem gegenüberliegenden Stickstoff-Atom angenähert, entsteht Cu-Phenazin-Cu (Cu₂Ph). Wird nun versucht, die einzelnen Bindungspartner weiter lateral zu verschieben, wird beobachtet, dass sich nur der gesamte, neu geformte Komplex verschieben lässt. Ein Aufbruch des Komplexes durch laterale Manipulation oder durch Spannungspulse wurde nie beobachtet. Daher kann von einer kovalenten Bindung ausgegangen werden.

5.4 Verkippung des Liganden

Abbildung 5-2 zeigt AFM-Abbildungen der drei verschiedenen Strukturen Ph, CuPh und Cu₂Ph sowie deren schematische Zuordnung, welche durch die Anwendung der atomaren, lateralen Manipulation sofort möglich ist. Während Ph und CuPh mit ihrer langen Hauptachse parallel zu den Hochsymmetrieachsen der Cu(111)-Oberfläche adsorbieren, kann bei Cu₂Ph ein Winkel von etwa 25° festgestellt werden. Die Stickstoff-Atome im Ph (linkes Molekül in Abbildung 5-2-c) erscheinen dunkler (der Frequenzunterschied ist negativer) als die Kohlenstoff-Atome der äußeren Ringe. Dieser Kontrast kann in Übereinstimmung mit der gängigen Literatur auf einen Unterschied der Adsorptionshöhe der Stickstoffe gegenüber den Kohlenstoffen schließen.^[52,156] Das Ph scheint also in V-Form auf Cu(111) zu adsorbieren, wobei die Stickstoffe der Metalloberfläche näher sind. Auf dies soll im folgenden Abschnitt 5.5 von Seiten der Theorie weiter eingegangen werden.

Wird nun ein Cu-Adatom an eines der Stickstoffe im Ph gebunden, würde man nach Maßgabe der in Abschnitt 5.2 aufgezeigten Literatur erwarten, dass sich die Adsorptionshöhe des Stickstoffes weiter absenkt, sich das Molekül also zum Metall-Adatom hin biegt. Betrachtet man einen solchen CuPh-Komplex jedoch im AFM, siehe das rechte Molekül in Abbildung 5-2-c und das linke Molekül in Abbildung 5-2-d, so wird deutlich, dass das Cu-Adatom scheinbar unter dem Stickstoff adsorbiert und diesen sogar anhebt, wobei die betreffende Seite des Ph die V-Form verliert; das Molekül hebt sich also von der Oberfläche ab und flacht aus. Dies steht in klarem Widerspruch zur Literatur und zur erwarteten planaren Bindungsgeometrie am Stickstoff. Nun könnte dies ein Hinweis auf konkurrierende koordinative Bindungen sein: die eine bindet zum Cu-Adatom, während die andere am gegenüberliegenden Stickstoff eine koordinative Bindung mit den Atomen der Cu-Oberfläche eingeht. Dies kann überprüft werden, indem auch das andere Stickstoff-Atom im Ph an ein Cu-Adatom gebunden wird. Danach wäre dann zu erwarten, dass die

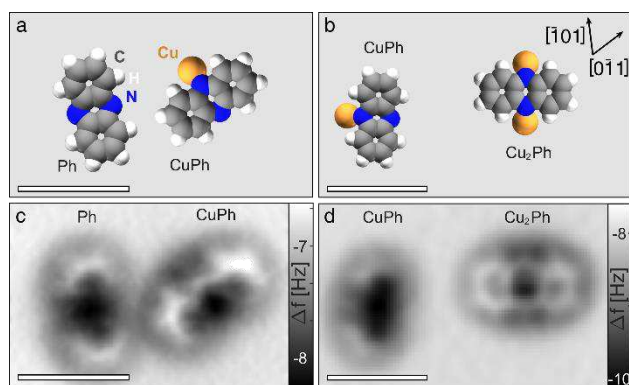


Abbildung 5-2: AFM-Abbildung der Komplexe. Durch Verwendung der atomaren Manipulation können die Arrangements (a,b) direkt den AFM-Abbildungen (c,d) zugeordnet werden. Die AFM-Abbildungen zeigen durch die Bindung an ein oder zwei Metall-Adatome eine unerwartete Hebung des Moleküls von der Oberfläche. Abbildungsdetails: (c) $\Delta z = 0,9 \text{ \AA}$. (d) $\Delta z = 0,7 \text{ \AA}$. Längensbalken 10 \AA .

Stickstoffe im Vergleich zu den Kohlenstoff-Ringen erneut tiefer liegen. Ein solcher Cu_2Ph -Komplex ist in Abbildung 5-2-d (rechtes Molekül) zu sehen. Entgegen den Erwartungen scheint das Molekül nun vollständig flach zu sein, es ist kein signifikanter Unterschied im Kontrast zwischen den Stickstoffen und den Kohlenstoffen erkennbar. Die Stickstoffe haben sich also auf die Ebene der äußeren Kohlenstoff-Atome des Phenazin gehoben. Dies ist insofern erstaunlich, als dass dies eine Bindungsgeometrie impliziert, welche sich nicht mit den Literaturwerten in Übereinstimmung bringen lässt. Für eine genaue Beschreibung der Bindungsmechanismen werden im Folgenden DFT-Berechnungen, STM- und AFM-Simulationen sowie Berechnungen der Ladungsdifferenzen zu den gezeigten Messungen herangezogen.

5.5 DFT-Berechnungen und Simulationen

Alle in diesem Kapitel dargelegten DFT-Berechnungen sowie STM- und AFM-Simulationen wurden von P. Jelínek^{1,2}, O. Krejčí¹ und M. Otyepka² durchgeführt. Daher werden im Folgenden lediglich die Ergebnisse deren Berechnungen diskutiert, nicht jedoch die Hintergründe sowie die Werkzeuge, mit denen die Ergebnisse erzielt wurden. Hierfür sei auf Referenz [5] verwiesen.

DFT-Berechnungen der optimierten Geometrie für Ph zeigt die im Experiment (siehe Abbildung 5-2-c) beobachtete V-Form des Moleküls, siehe Abbildung 5-3-a-c. Die Stickstoffe befinden sich dabei etwa $0,3 \text{ \AA}$ näher an der Metalloberfläche im Vergleich zu den äußeren Kohlenstoffen. Auch die azimuthalen Adsorptionswinkel der einzelnen Strukturen gegenüber den Hochsymmetrieachsen des Substrats sind in exzellenter Übereinstimmung zum Experiment:

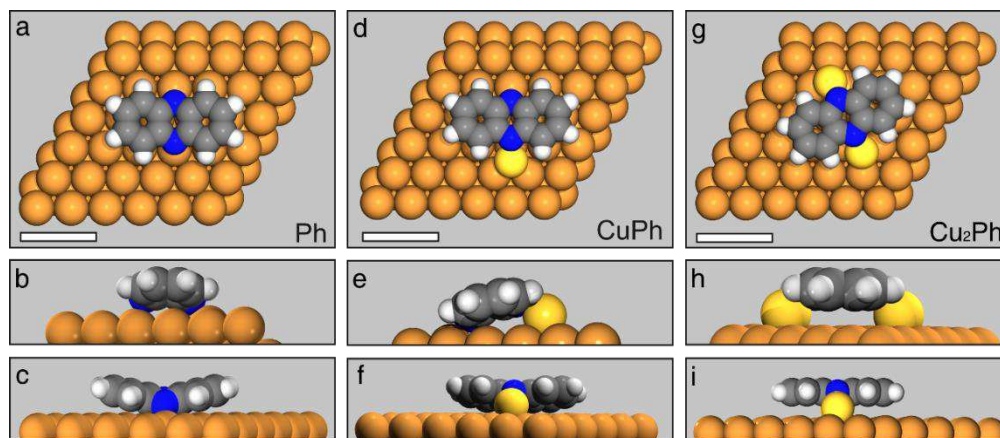


Abbildung 5-3: Ansichten der optimalen Geometrien der Komplexe. Drauf- und Seitenansichten von Ph (a-c), CuPh (d-f) und von Cu_2Ph auf Cu(111) (g-i). Die gelben Sphären stellen Cu-Adatome dar. Längsbalken 5 \AA .

während Ph und CuPh mit ihren langen Achsen parallel zu den dichtgepackten Reihen von Cu(111) adsorbieren, weist Cu₂Ph einen Winkel von 27° auf, siehe Abbildung 5-3. Es ist hervorzuheben, dass die Stickstoffe im Ph um 0,7 Å bei Bindung an ein Cu-Adatom (CuPh) angehoben wird sowie um 1,0 Å bei Bindung an zwei

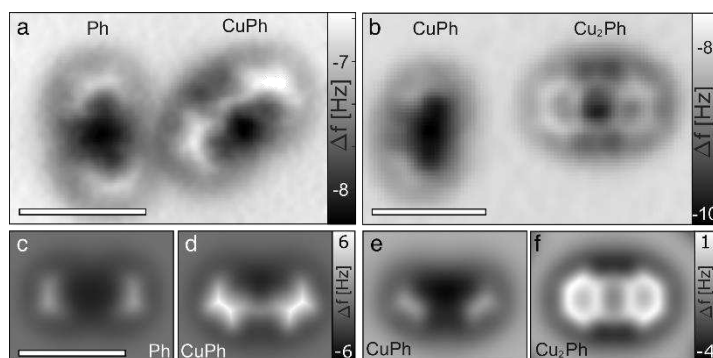


Abbildung 5-4: Experiment und Simulation der Komplexe. (a) AFM-Abbildung eines Ph und eines CuPh auf Cu(111). (b) AFM-Abbildung eines CuPh und eines Cu₂Ph auf Cu(111). Die simulierten AFM-Abbildungen von Ph, CuPh und Cu₂Ph (c-f) reproduzieren den beobachteten Kontrast äußerst detailliert. Abbildungsdetails: (a) $\Delta z = 0,9 \text{ \AA}$. (b) $\Delta z = 0,7 \text{ \AA}$. (c,d) $\Delta z = 1,0 \text{ \AA}$. (e,f) $\Delta z = 0,7 \text{ \AA}$. Längenbalken 10 Å.

Cu-Adatome (Cu₂Ph). Aufgrund der erwähnten Kongruenzen der Berechnungen mit den experimentellen Daten kann davon ausgegangen werden, dass die Bindungsgeometrie in den Berechnungen korrekt wiedergegeben wird. So sind auch die AFM-Simulationen (siehe Abbildung 5-4-c-f) in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den experimentellen AFM-Abbildungen (Abbildung 5-4-a,b). Weiter zeigen die Seitenansichten der Metall-Molekülkomplexe (Abbildung 5-3-e,f,h,i), dass tatsächlich keine planare Bindungsgeometrie an den Stickstoffen vorliegen kann.

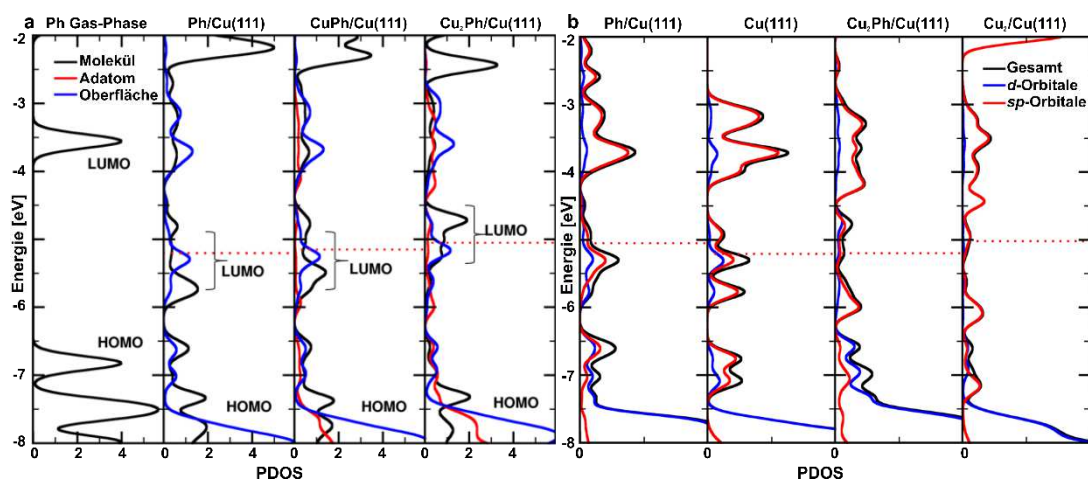


Abbildung 5-5: Projizierte Zustandsdichten (PDOS) der Konstituenten. (a) Die molekularen Orbitale sind projiziert jeweils auf das Molekül (schwarz), auf die Adatome (rot) und auf die Oberfläche (blau). Sie liegen in der Gas-Phase bei etwa -3,6 eV (LUMO) und -6,8 eV (HOMO). Bereits bei der Adsorption auf Cu(111) zeigt sich eine Verschmierung der Zustände des Moleküls mit denen der Oberfläche. Das HOMO wird leicht entvölkert, das LUMO stark bevölkert, da es unter die Fermikante (gestrichelte Linie) sinkt. Durch die Bindung an ein und zwei Adatome wird die Bevölkерung des LUMO geringfügig verringert. (b) Zustandsdichten, projiziert auf das an der Bindung beteiligte Cu-Atom, jeweils vor und nach der Bindung. Gezeigt sind auch die Anteile der sp-artigen (rot) sowie der d-artigen (blau) Metallzustände. Es zeigt sich, dass vorwiegend sp-artige Zustände beteiligt sind, während d-artige nahezu unberührt bleiben.

Eine Betrachtung der projizierten Zustandsdichten (PDOS), siehe Abbildung 5-5, zeigt für das Phenazin-Molekül in Gas-Phase zwei wesentliche Merkmale, welche sich als tiefste unbesetzte Molekülorbital (LUMO, engl. lowest unoccupied molecular orbital) bei etwa $-3,6$ eV bezüglich dem Vakuumlevel und höchste besetzte Molekülorbital (HOMO, engl. highest occupied molecular orbital) bei etwa $-6,8$ eV identifizieren lassen. Bei der Annäherung des Moleküls an die Oberfläche ist erkennbar, dass die molekularen Zustände mit denen des Substrats verschmieren und das LUMO teilweise unter der Fermikante des Systems liegt. Damit wird das LUMO teilweise bevölkert. Eine leichte Entvölkerung des HOMO ist ebenfalls erkennbar. Dieser Effekt wird etwas reduziert, wenn das Molekül an ein bzw. zwei Adatome gebunden wird. In Abbildung 5-5-b ist zu erkennen, dass vorwiegend sp-artige Orbitale beteiligt sind und die d-artigen Metallorbitale nicht wesentlich beitragen.

Des Weiteren werden Berechnungen der Änderungen der Ladungsdichten durch die Komplexbildung vorgenommen. Im einfachsten Fall, Ph auf Cu(111), siehe Abbildung 5-6-a-c, zeigt sich auch hier eine Bevölkung des LUMO (grün, vergleiche auch die Kontur von Phenazin in der Gas-Phase in Abbildung 5-6-d). Zusätzlich ist an der Grenzfläche zwischen dem Molekül und der Metalloberfläche eine Elektronen-Verarmung (blau) deutlich erkennbar. Diese geht einher mit einem Ladungszuwachs zwischen den ersten beiden Atomlagen des Substrats. Dieser

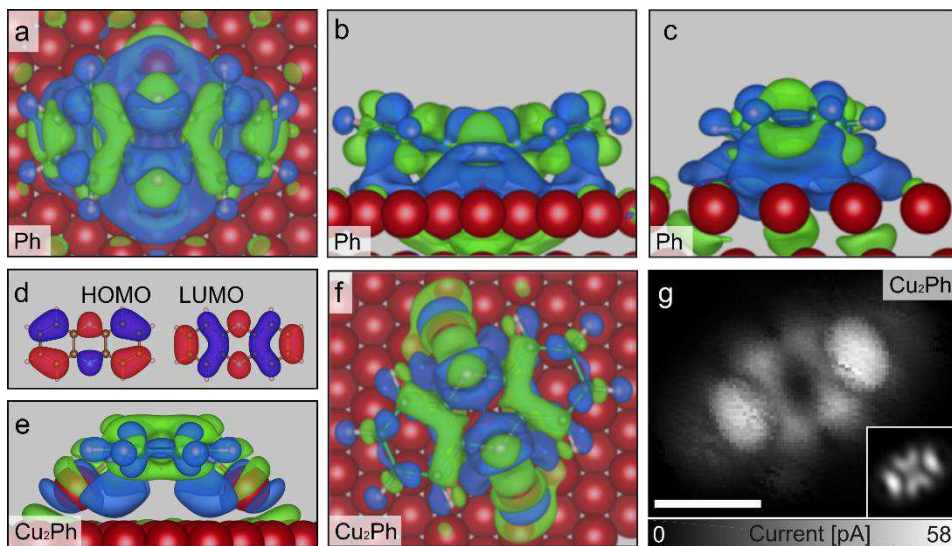


Abbildung 5-6: Ladungsdichte-Differenzen und STM-Abbildung. (a-c) Drauf- und Seitenansichten der Ladungsdichte-Differenzen des Systems Ph/Cu(111). Gezeigt ist Elektronen-Akkumulation in grün sowie Elektronen-Verarmung in blau. Zur besseren Übersichtlichkeit sind Cu-Atome rot gefärbt. (d) Gerechnete Orbitalkonturen des Phenazin-Moleküls in Gas-Phase. (e,f) Drauf- und Seitenansichten der Ladungsdichte-Differenzen des Systems Cu₂Ph/Cu(111). Der Zuwachs an Elektronen entspricht dabei der in (d) gezeigten LUMO-Kontur. (g) STM-Abbildung des Cu₂Ph-Komplexes bei konstanter Höhe [Δz = 1,3 Å von 100 mV, 2 pA] und niedriger Spannung (< 5 mV) weist augenfällig die in (d) gezeigte LUMO-Kontur auf. Eingelegt ist das zugehörige simulierte STM-Bild. Längsbalken 5 Å.

Effekt, Kissen-Effekt genannt (engl. pillow-effect),^[157,158] bewirkt, dass die äußeren Kohlenstoffe des Ph durch Pauliabstoßung von den Elektronen in der Oberfläche weggedrückt werden, wodurch sich die experimentell wie theoretisch beobachtete V-Form des adsorbierten Moleküls erklären lässt.

Weiter weisen die Elektronendichte-Differenzbilder für Cu₂Ph keinen ausreichenden Transfer von den freien Elektronenpaaren des Stickstoffs im Molekül zum Metall auf, siehe Abbildung 5-6-e,f. Dies alleine ist ein bedeutender Hinweis darauf, dass keine koordinative Bindung vorliegen kann, da hierfür die freien Elektronenpaare des Stickstoffs auf beide Bindungspartner verteilt werden müssten. Im Gegensatz dazu ist in diesen Differenzdarstellungen für das System Cu₂Ph ein Zuwachs an Elektronen genau dort erkennbar, wo die Orbitalkontur des Phenazin-Moleküls (gerechnet für die Gas-Phase) Ladungsdichten des LUMO aufweist, siehe Abbildung 5-6-d. Eine geringfügigere Entvölkerung ist dagegen im HOMO erkennbar. Eine eventuelle Besetzung des LUMOs durch die Komplexbildung kann experimentell nachgewiesen werden, indem eine STM-Aufnahme etwa des Cu₂Ph-Komplexes bei konstanter Höhe und geringen Spannungen (wenige mV) aufgezeichnet wird. Die Aufnahme in Abbildung 5-6-g zeigt eindeutig die erwähnte Kontur des LUMOs und stimmt im Wesentlichen gut mit dem zugehörigen, simulierten STM-Bild (Einsatz in Abbildung 5-6-d) überein.

Zuletzt wurden auch Berechnungen eines Cu₂Ph-Komplexes in der Gas-Phase durchgeführt. Im Fall von neutralen Cu-Atomen, wie man sie ähnlich auch auf Metall-Oberflächen im Experiment erwartet, zeigt sich ein ähnliches Muster wie oben dargestellt: die Bindungsgeometrie entspricht der im Experiment mit den Cu-Atomen leicht außerhalb der Ebene des Ph. Weiter zeigt sich ein Ladungstransfer von den Metall-Atomen zum Molekül und keine Einwirkung der freien Elektronenpaare der Stickstoffe. Führt man selbe Berechnungen mit kationischen Metall-Atomen durch, Cu₂Ph⁴⁺, zeigt sich ein neues Bild: während die Geometrie hier flach ist und die Cu-Atome in der Ebene der Stickstoffe binden, sieht man auch eine starke Elektronenakkumulation an den Cu-Atomen durch die Einbindung der freien Elektronenpaare des Stickstoffs.

5.6 Diskussion

Die beschriebene Analyse der drei Komplexe nach deren Bindungsenergien, Geometrien und Ladungsdichteänderungen weckt Zweifel am in der Literatur üblichen Bild der koordinativen Natur der Bindung. Zusammenfassend baut sich folgendes Bild für die Metall-Molekül-Bindung auf:

Bei allen drei Strukturen kann eine Hybridisierung der vordersten π -Orbitale des Moleküls mit den sp -Orbitalen des Metallsubstrats bzw. der Metall-Adatome beobachtet werden. Die Grenzorbitale des Moleküls (HOMO und LUMO) werden bei Adsorption auf Metall stark verbreitert. Da die molekularen Orbitale über das chemische Potential der Gesamtstruktur ausschmieren, wird das HOMO teilweise entvölkert, das LUMO teilweise bevölkert. Sichtbar wird dies etwa durch die Ladungsansammlung in den Ladungsdichte-Differenzbildern in Abbildung 5-6-a und -f, welche dem LUMO von Phenazin in Gas-Phase (rechts in Abbildung 5-6-d) nahe kommt. Eine Ladungsverschiebung im koordinativen Bindungsfall hätte eine starke Ladungsakkumulation zwischen dem Stickstoff und dem Kupfer-Adatom durch Austausch des freien Elektronenpaares bewirkt, wobei das Metall als Akzeptor der Elektronen, der Stickstoff als Donor fungiert hätte. Eine Be- und Entvölkerung von LUMO und HOMO hätte dies nicht zur Folge gehabt. Letzteres wird durch die kovalente Bindung und den beiderseitigen Austausch von Elektronen mit dem Substrat erklärt (engl. donation/back-donation). Hiervon betroffen sind in allen untersuchten Fällen nur das Metallatom sowie das Stickstoffatom des Phenazin-Moleküls; die Kohlenstoff-Atome des Moleküls tragen nicht direkt zur Bindung bei. Von dieser Ladungsveränderung ausgehend, erwartet man für eine STM-Abbildung bei niedrigen Spannungen eine Wiedergabe der Struktur des LUMO-Orbitals. Auch dies konnte eindeutig experimentell nachgewiesen werden (Abbildung 5-6-g) und eine STM-Simulation bestätigt ebendiesen LUMO-Charakter (Einsatz in Abbildung 5-6-g).

Wird das Molekül (ohne weitere Metall-Adatome) an die Oberfläche angenähert, kommt es zu anziehenden Kräften. Diese werden bei geringen Abständen durch die Pauli-Repulsion der unter dem Molekül angesammelten Ladungen bei genügend kleinen Abständen kompensiert, was zur beobachteten V-Form des Moleküls führt. Berechnungen in der Gas-Phase ergeben weiter, dass diese Biegung in der Größenordnung von etwa 1 eV liegt. Es zeigt sich weiter, dass die Hybridisierung von Ph bei Bindung zu einem (CuPh) oder zu zwei Cu-Adatomen (Cu₂Ph) in derselben Größenordnung ist. Das Vorhandensein der Adatome bewirkt also, dass das Molekül

in größerer Entfernung zur Oberfläche adsorbieren kann und damit die durch die Pauli-Abstoßung entstandene Biegung reduziert. Die Hybridisierung der molekularen π -Orbitale mit den sp-Orbitalen des Metallsubstrats bleibt für die drei beobachteten Fälle im Wesentlichen gleich, wodurch der Energiegewinn des Systems bei Bindung an ein oder zwei Adatome primär aus der Reduzierung der Pauli-Abstoßung resultiert. Weiter zeigen Berechnungen von Cu_2Ph und $\text{Cu}_2\text{Ph}^{4+}$ in der Gas-Phase eindeutig, dass für eine koordinative Bindung Cu-Ionen vorliegen müssen.

5.7 Zusammenfassung

Zweidimensionale metall-organische Strukturen auf Oberflächen sind ein äußerst aktives Gebiet in der Grundlagen- wie in der angewandten Forschung. Eine große Vielfalt an selbstassemblierten Strukturen wurde in den vergangenen Jahren publiziert. Besonderes Augenmerk wurde in den wissenschaftlichen Beiträgen auf die Auswahl der Konstituenten, auf die katalytischen, elektronischen sowie geometrischen Eigenschaften der Oberfläche sowie auf die Temperatur gelegt. Erstaunlicherweise wurden die genaue Art und das Motiv der Metall-Molekül-Bindung nicht weiter untersucht, spielen sie doch eine zentrale Rolle im Prozess der Selbstassemblierung.

Dieser Mangel an elementarem Wissen um die Bindung spiegelt sich auch in den Fachbegriffen wieder: solche zweidimensionalen Strukturen werden üblicherweise Koordinationsnetzwerke genannt, wobei der Begriff der Koordination aus der Lösungsschemie übernommen wurde. Hier werden metallische Kationen zur Koordinierung verwendet. Dennoch sind Metall-Adatome auf Metalloberflächen nicht kationisch und tragen höchstens eine geringe positive Ladung. Zweifel an der Bindungsart kommen daher auf.

Im Zuge dieser Studie wurde die Bindung von einem und zwei Kupfer-Adatomen an Stickstoff-Atome in einem Phenazin-Molekül auf Cu(111) untersucht. Dieses System kann als Modell für viele in der Literatur verwendeten Methoden eingeordnet werden, da die Verbindung von organischen Molekülen an Metalle häufig über Stickstoff-Atome in den Liganden vermittelt wird.

Es zeigt sich in den hier vorgestellten Untersuchungen, dass keine Koordination im herkömmlichen Sinne vorliegen kann. Vielmehr ist eine Hybridisierung der molekularen Grenzorbitale mit sp-Orbitalen des Metalls entscheidend. Weiter ist die attraktive Bindung

zwischen Phenazin und Metall-Adatomen auf eine Verminderung der Pauli-Abstoßung zurückzuführen. Dadurch kommt es zu einer Biegung des Moleküls, wofür Energie aufgewendet werden muss. Diese kann verringert werden, indem der Abstand zur Oberfläche vergrößert wird, was durch den Einbau von Metall-Adatomen erst möglich wird. Die Hybridisierung von Molekül- und Metallzuständen bleibt dabei erhalten.

Die vorgestellten Ergebnisse machen deutlich, dass metall-organische Verbindungen auf Oberflächen nicht den üblichen Kategorien der Koordination entsprechen. Die Resultate sind dabei nicht auf das spezielle System Ph+Cu/Cu(111) beschränkt sondern sollten sich auf andere metall-organische Verbindungen auf Metalloberflächen übertragen lassen.

Teil II:

Aufbau eines Rastertunnelmikroskops
mit Magnetfeld

6 Aufbau eines \vec{B} -Feld-Rastermikroskops

*„Elektrischer Strom und Magnetismus werden die Welt verändern“
(Joseph Henry zugeschrieben)*

Zur technischen Realisierung von Experimenten in der Grundlagenforschung steht neben der Verwendung und Optimierung bestehender Apparaturen auch die Entwicklung und der Aufbau neuer Anlagen für spezifische Experimente.

Während in unserer Arbeitsgruppe bereits zwei kombinierte STM/AFM sowie ein STM mit THz-Laser-Einkopplung für Femtosekunden-Zeitauflösung bestehen, konnten Spin-aufgelöste Experimente an einzelnen Molekülen noch nicht umgesetzt werden. Teil meiner Arbeit war es daher auch, den Aufbau eines weiteren, Spin-aufgelösten STM (SP-STM, engl. spin-polarized STM) zu finalisieren. Dieses SP-STM sollte neben einer üblichen UHV-Kammer mit IN_2 /IHe-Kryostat einen supraleitenden Magneten (maximal 9 T orthogonal zur Probenoberfläche) erhalten und Temperaturen unter 2 K erreichen.

Der Aufbau der Kammern und des Kryostaten sowie ein erster STM-Messkopf waren zu Beginn meiner Arbeit bereits abgeschlossen. Diese Arbeiten wurden von Niko Pavliček im Zuge seiner Doktorarbeit in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt.^[6] Basierend auf ersten Erfahrungen mit der Apparatur mussten einige Änderungen, Verbesserungen und Neuerungen am Design des Kryostaten und an der Elektronik vorgenommen und der STM-Kopf komplett neu geplant und aufgebaut werden. Danach erst konnten weitere Tests durchgeführt werden.

In diesem Kapitel soll zunächst der Stand der Literatur und der Technik in anderen Arbeitsgruppen erläutert werden, um den Aufbau dieser Anlage zu motivieren. Danach wird der Status Quo zu Beginn meiner Promotion dargelegt und eine umfangreiche Problemanalyse an diesem beschrieben. Erst nach dieser Einführung wird auf die Umsetzung und den Aufbau eingegangen.

6.1 Motivation und Konzeption

Den Aufbau eines SP-STM soll ein Literaturüberblick und der Stand der Technik motivieren. Daran anschließend wird das grundlegende Konzept dieser Anlage vorgestellt.

6.1.1 Literaturüberblick

Bereits wenige Jahre nach der Entwicklung des STM 1982 und des AFM 1986 wurde mit verschiedenen Methoden versucht, auch die Abbildung magnetischer Strukturen im atomaren Bereich zu realisieren. Einen vielversprechenden Fortschritt konnte mit dem Magnetkraft-Mikroskop (MFM, engl. magnetic force microscopy) erreicht werden.^[159–161] Es handelt sich dabei um eine Variante des AFM mit magnetischer Spitze, bei welcher die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung zur Abbildung magnetischer Domänen verwendet wird. Die Auflösung ist dabei prinzipiell auf etwa 10 nm beschränkt.^[162]

Eine Weiterentwicklung des STM konnte durch Messung spin-polarisierter Ströme dessen intrinsische atomare Auflösung verwenden. Johnson und Clarke demonstrierten 1990 ein erstes SP-STM.^[163] Ihr Aufbau bestand aus einem herkömmlichen STM unter atmosphärischen Bedingungen, jedoch wurde eine ferromagnetische Spitze sowie eine ferromagnetische Probe eingesetzt. Sie nutzten dabei den Spin-Ventil Effekt, bei welchem die Leitfähigkeit eines Tunnelkontakts von der Ausrichtung des ferromagnetischen Moments beider Kontakte abhängt.^[164] Parallel dazu und unter Verwendung desselben Effekts zeigten Wiesendanger und Kollegen unter UHV-Bedingungen die antiferromagnetische Anordnung einer Cr(001) Oberfläche mittels CrO₂ Spitze.^[165]

Problematisch war, dass sich topografische Informationen des Tunnelkontakts nicht von den Spin-sensitiven Informationen unterscheiden ließen. Bode und Kollegen demonstrierten 1998 eine Möglichkeit, beide Kanäle durch Spektroskopiemethoden zu trennen.^[166] Dafür wurden jedoch umfangreiche Daten mit langer Aufnahmezeit benötigt. Eine andere Herangehensweise nutzten Wulfhekel und Kirschner 1999.^[167] Ihr Aufbau war an denjenigen von Johnson und Clarke angelehnt und nutzte eine ferromagnetische Spitze, welche von einer Leiterschleife umgeben war. Durch Anlegen eines Wechselstroms der Frequenz f_{mag} an diese Leiterschleife konnte die Magnetisierung der STM-Spitze mit der Frequenz f_{mag} variiert werden. Durch Lock-In Detektion konnte somit der Spin-Anteil des Tunnelstroms extrahiert und gleichzeitig die Topografie der Oberfläche aufgenommen werden. Weiter konnten magnetische Domänenwände mittels

Strompulsen an der Spule manipuliert werden. Wulfhchel und Kollegen untersuchten außerdem verschiedene STM-Spitzen für den Einsatz im SP-STM sowohl experimentell als auch mittels Simulationen.^[168]

Neben Spin-polarisiertem Strom können mit Spektroskopiemethoden auch Umpolungen einzelner Spins isolierter Adsorbate untersucht werden. So wiesen Heinrich und Kollegen 2004 die Energie nach, welche für die Umkehrung von Spins einzelner Mn-Adatome auf NiAl(110) benötigt wird.^[169] Anstelle einer Magnetspule um die STM-Spitze setzten sie den gesamten STM-Kopf in einen Magneten. Magnetfelder bis 7 T an der Probenoberfläche sowie Temperaturen von 600 mK konnten in ihrem Aufbau realisiert werden.

Hirjibehedin und Kollegen demonstrierten 2006 den Aufbau magnetischer Nanostrukturen mittels vertikaler Manipulation auf ultradünnen Isolatoren und untersuchten diese mittels SP-STM.^[170] Weiter untersuchten sie die magnetische Anisotropie einzelner Atome auf ultradünnen Isolatoren im SP-STM.^[171]

Auch molekulare Magneten wurden untersucht, etwa Eisen-Phthalocyanin von Tsukahara und Kollegen.^[172] Je nach Wahl des metallzentrums in Phthalocyaninen können andere magnetische Eigenschaften auftreten, bei Eisen-Phthalocyanin etwa existiert ein Triplet Spinzustand, dessen energetische Entartung durch Spin-Bahn Kopplung teilweise aufgehoben wird. Andere Phthalocyanine wurden etwa von Fu und Kollegen mittels SP-STM untersucht.^[173] Sie wiesen die Ladungszustände einzelner Cobalt-Phthalocyanin-Moleküle mittels SP-STM nach.

Loth und Kollegen wiesen 2010 die Relaxationszeit von Spins auf atomarer Ebene nach.^[174] Sie nutzten dafür ein SP-STM, welches zusätzlich mit hochfrequenzfähigen Leitungen für Pump-Probe Experimente ausgerüstet war. Weiter konnten sie den Spin einzelner Atome durch den Tunnelstrom mittels speziell terminierter STM-Spitzen manipulieren.^[175]

Ebenfalls demonstrierten Loth und Kollegen 2012, wie sich der Spin in antiferromagnetischen, atomaren Ketten manipulieren lässt.^[176] Dadurch konnte ein magnetischer Schalter der Größe weniger Atome aufgebaut werden.

In jüngerer Zeit wurde die Untersuchung und Manipulation von magnetischen Domänengrenzen sowie Skyrmionen – lokalisierte Spinzustände mit partikelartigen Eigenschaften – vorangetrieben.^[177–179]

6.1.2 Motivation

Der Großteil der in Abschnitt 6.1.1 gezeigten Literaturbeiträge nutzte starke Magnetfelder sowie Temperaturen weit unter derjenigen von IHe (4,2 K). Beides ist notwendig für eine Auflösung im Bereich der Zeeman-Aufspaltung Δ

$$\Delta = g\mu_B B \quad (15)$$

mit dem Landé-Faktor $g \approx 2$ eines freien Elektrons und dem Bohr'schen Magneton $\mu_B = 57,9 \cdot 10^{-6} \text{ eV/T}$. Bei einem Magnetfeld von 9 T beträgt die Zeeman-Energie demnach $\Delta \approx 1 \text{ meV}$. Diese Auflösung muss verglichen werden mit der thermischen Verbreiterung im STM. Hier kann von einer Auflösung von $5,4 k_B T$ ausgegangen werden.^[180] Damit müssen Temperaturen von 2 K erreicht werden, um die Zeeman-Aufspaltung Δ auflösen zu können.

Daher soll im Folgenden das Konzept eines SP-STM mit Magnetfeldern bis zu 9 T und Temperaturen unter 2 K gezeigt werden.

6.1.3 Konzept

Der grundsätzliche Aufbau der UHV-Kammer unterscheidet sich kaum von den in Abschnitt 2.3 gezeigten. Wesentliche Unterschiede gibt es im Kryostaten und im STM-Messkopf, siehe Abbildung 6-1. Wie in anderen SPM-Anlagen besteht der Kryostat aus einem äußeren Tank für IN_2 sowie einem inneren Tank für IHe. Zusätzlich befindet sich im unteren Bereich des IHe-Tanks eine supraleitende Magnetfeldspule, mit welcher in ihrem Zentrum Magnetfelder bis 9 T entlang der Hauptachse des Kryostaten erreicht werden können. Dort soll ein STM-Kopf eingebracht werden. Da die Magnetspule keine optischen oder sonstigen Zugänge zulässt, muss der gesamte STM-Kopf etwa für Proben- oder Spitzentransfers aus dem Magneten herausgezogen werden.

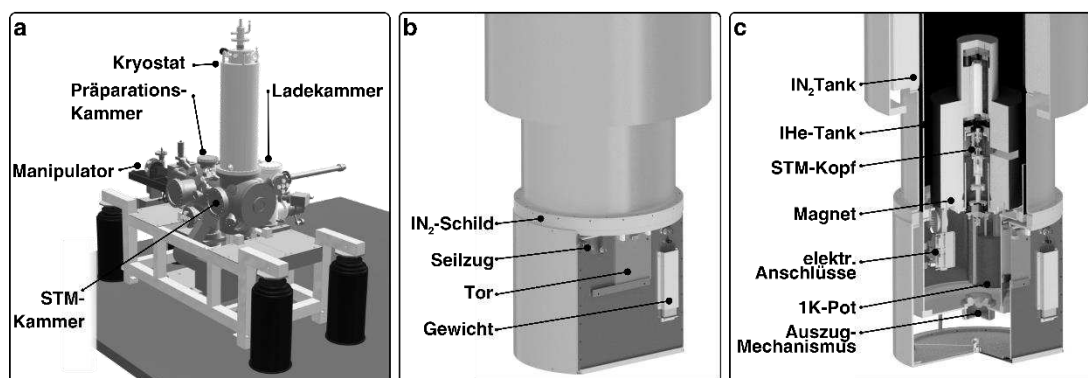


Abbildung 6-1: Konzeption des Rastermikroskops. (a) Schema der Anlage mit Kammern und Kryostaten. (b) Detailsicht des Kryostaten mit Tor. (c) Schnitt durch den Kryostaten. Sichtbar sind IN_2 - und IHe-Tank mit Magnetspule, STM-Kopf und 1K-Pot.

Der Unterschied zwischen der Mess- und der Transferposition beträgt 15 cm. Dies führt zu besonderen Ansprüchen an die Verkabelung des STM-Kopfes, welche auch bei tiefen Temperaturen elastisch bleiben muss. Das Zurückführen des STM-Kopfes ins Zentrum des Magneten soll mittels Federn über dem STM-Kopf gewährleistet werden. Um Temperaturen von unter 2 K erreichen zu können, ist der IHe-Kryostat weiter mit einem sogenannten 1K-Pot ausgestattet. Dieser besteht aus einem mit IHe gefüllten Gefäß und erreicht durch Absenken des Dampfdrucks mittels einer Pumpe eine Temperatur von 1,3 K. Der STM-Kopf soll mechanisch von diesem 1K-Pot entkoppelt, thermisch jedoch gut angekoppelt sein.

Durch den Einsatz hoher Magnetfelder muss auf sonst übliche magnetische Mechanismen zur mechanischen Dämpfung verzichtet werden. Außerdem gibt es besondere Anforderungen an die Materialien des STM-Kopfes selbst, so dürfen etwa nur nicht-magnetische Materialien verwendet werden.

6.2 Der Status Quo

Ursprünglich wurde ein erstes Design für den STM-Kopf von Niko Pavliček erarbeitet und die UHV-Kammer mit Kryostat aufgebaut. Diese werden im Folgenden beschrieben.

6.2.1 STM-Kopf

Das Kernstück eines Rastermikroskops ist der Messkopf. Der Innendurchmesser des Magneten beträgt nur etwa 50 mm. Dies beschränkt die Größe des Kopfes. Weiter sind kompakte, steife Messköpfe weniger anfällig für mechanische Störungen, da deren Resonanzfrequenz höher liegt. Auf das in anderen Mikroskopen der Arbeitsgruppe verwendete Besocke-Konzept musste daher verzichtet werden. Pavliček baute einen STM-Kopf im sogenannten Pan-Design auf,^[181] wie in Abbildung 6-2 dargestellt.

Der STM-Kopf ist etwa 50 mm hoch und hat einen Durchmesser von 21 mm. Hergestellt wurde er in der hauseigenen Werkstatt aus Phosphorbronze (PhBr). Anschließend wurde er bei der Firma *Jentner* palladiniert (Schichtdicke 0,1 μm) und vergoldet (Schichtdicke 0,5 μm). Im oberen Teil läuft ein Prisma aus Saphir mit drei Längsseiten in sechs Z-Piezos (Scher-Piezos, *PI-Ceramics*, Typ P-111.01-unmagnetisch), welche in zwei Reihen zu je drei Piezos übereinander angeordnet und in den STM-Kopf starr eingeklebt sind. Durch diesen Aufbau kann das Prisma durch die

bereits in Abschnitt 2.3 dargelegte slip-stick-Bewegung senkrecht auf- und abgefahren werden. Das Prisma wird dabei über eine Spange in die sechs Piezos gedrückt. Die Probe wird mit einem Probenhalter in einen Probenteller geschoben, welcher mittels Feder auf einen weiteren Scher-Piezo (*PI-Ceramics*, Typ P-222.01- unmagnetisch) gedrückt wird. Dieser X/Y-Piezo kann ebenfalls durch slip-stick den Probenteller in X- und Y-Richtung lateral verschieben. Alle Kabel des STM-Kopfes (Piezos, Bias-Spannung, Masse-Anschluss, Temperatursensor, STM-Spitze) wurden über Kanäle im Inneren des Kopfes zu dessen Bodenplatte geführt, wo sie dann weiter zu den jeweiligen Anschlüssen am Kryostaten geleitet wurden.

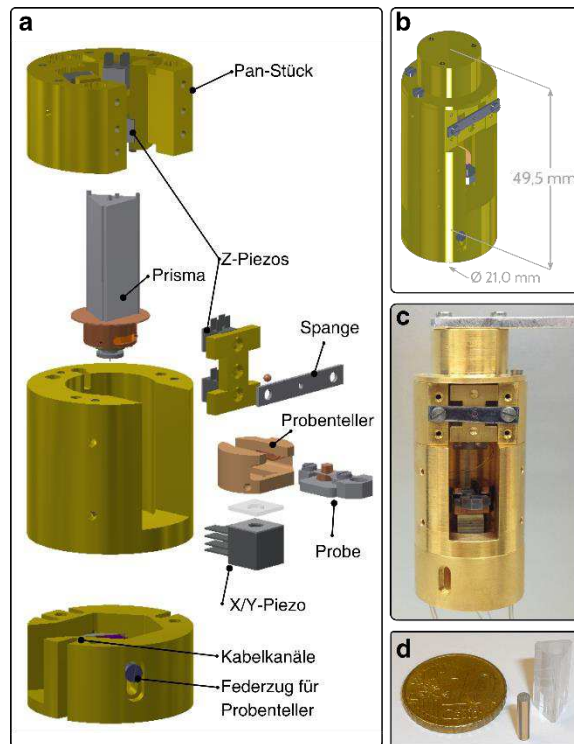


Abbildung 6-2: STM-Kopf von Niko Pavliček. (a) Explosionszeichnung der Hauptbestandteile. (b) Dimensionen des STM-Kopfes. (c) Fotografie des STM-Kopfes. (d) Prisma mit Rasterpiezo. Abbildungen (a-c) aus Referenz [6].

Die genannten Piezos sind nur für grobe Bewegungen zuständig, also etwa das Versetzen der Spitzenposition auf der Probe. Das Rastern in x-, y- und z-Richtung übernimmt ein Röhrenpiezo (*PI-Ceramics*, Typ PIC255- unmagnetisch), welcher zentral im Prisma eingeklebt ist (Abbildung 6-2-d) und an dessen unterem Ende ein Spitzenhalter aufgesetzt ist. Dieser soll im Folgenden näher erläutert werden. Da noch keine geeignete Elektronik für die Piezoansteuerung vorhanden war, musste diese im Laufe meiner Promotion erst entwickelt werden.

6.2.2 Spitzen-Austausch

Um Experimente mit unterschiedlichen Spitzen (nichtmagnetisch, weichmagnetisch, hartmagnetisch) durchführen zu können, muss die Spitze im laufenden Betrieb (*in-situ*) austauschbar sein. Dafür entwickelte Pavliček einen Spitzenhalter, welcher über ein Werkzeug am Manipulator abgezogen werden kann, siehe Abbildung 6-3.

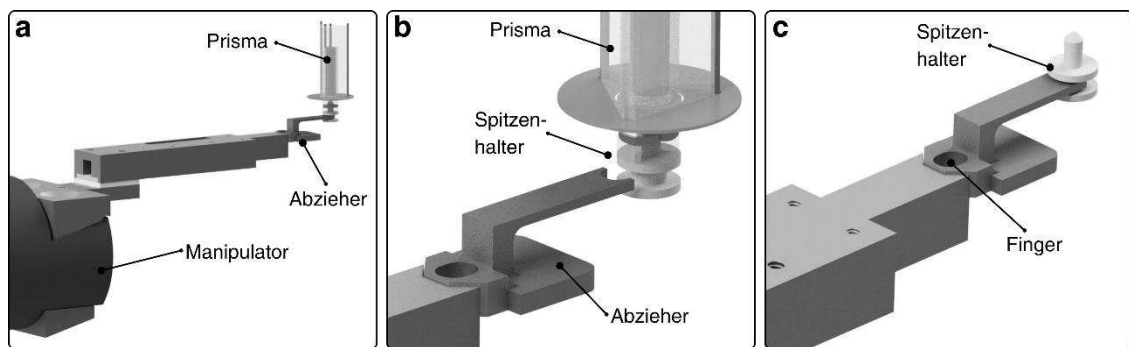


Abbildung 6-3: Spitzenaustausch, *in-situ*. (a) Manipulator mit Abziehwerkzeug. Der Spitzenhalter ist noch in das Prisma geklemmt. (b) Detailansicht von (a). (c) Abziehwerkzeug am Manipulator mit abgezogenem Spitzenhalter.

Der Spitzenhalter wird dabei in eine Feder am Prisma geklemmt. Ein spezielles Werkzeug kann vom Manipulator aufgenommen und damit der Spitzenhalter aus dem Prisma gezogen oder in das Prisma gedrückt werden.

6.2.3 Käfig des STM-Kopfes und Auszug-Mechanismus

Den STM-Kopf umgibt ein weiteres Strahlungsschild, der sogenannte Käfig, siehe Abbildung 6-4. Dieser hat Aussparungen für den Probentransfer. Der Käfig wiederum wurde an einer PhBr-Feder befestigt, welche im Inneren des Magneten läuft. Dadurch konnte mit einem Auszug-Mechanismus der STM-Kopf aus dem Magneten herausgezogen werden, um etwa Proben zu wechseln oder Adsorbate auf die Probenoberfläche abzuscheiden.

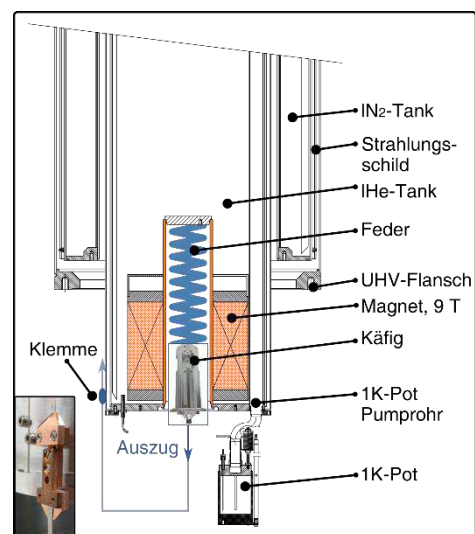


Abbildung 6-4: Kryostat, Käfig und Auszug-Mechanismus. Schnitt durch den Kryostaten mit IN₂- und IHe-Tanks, Strahlungsschilden, supraleitendem 9 T-Magnet, 1K-Pot, Käfig mit Feder und Auszug-Mechanismus. Der Einsatz zeigt die im Stahlband am IN₂-Tank verlaufende Klemme. Abbildung nach Referenz [6].

Der Auszug-Mechanismus arbeitet über ein Edelstahlband, welches am Boden des Käfigs befestigt ist und über Umlenkrollen zum oberen Bereich des Kryostaten führt. Dort kann über eine lineare Durchführung an diesem Stahlband gezogen und somit der Käfig mit STM-Kopf aus dem Magneten gegen die Kraft der Feder herausgezogen werden. Das Stahlband war dabei im Design von Pavliček nicht durchgängig, sondern es befand sich eine Klammer zum Lösen des Stahlbandes auf der Rückseite des IN₂-Tanks, siehe Abbildung 6-4.

6.2.4 Strahlungsschilde und Schiebeter

Das STM mit Käfig ist zunächst umgeben von Strahlungsschilden des IHe- und des IN₂-Tanks. Um einen Probentransfer ins STM durch diese Schilde zu ermöglichen, sind an deren Vorderseite Tore angebracht, welche sich seitlich über einen Seilzugmechanismus öffnen lassen und in Aluminiumschienen laufen. Das Schließen der Tore wurde gewährleistet über Kupfergewichte, welche beim Öffnen über denselben Seilzugmechanismus angehoben wurden. Die Umlenkung der Seilzüge setzte Pavliček über Teflon-Blöcke (PTFE) mit gefrästen Kanälen um.

6.2.5 Verkabelung

Üblicherweise werden für die Verkabelung des Kryostaten paarweise verdrehte Coax-Edelstahlkabel verwendet. Diese haben zwar einen vergleichsweise hohen Widerstand von etwa 200 Ω/m, jedoch ist auch ihre Wärmeleitfähigkeit deutlich geringer als etwa für Kupferkabel. Dies kann auf das Wiedemann-Franzsche Gesetz zurückgeführt werden,^[182] welches den Zusammenhang zwischen thermischer (λ) und elektrischer Leitfähigkeit (σ) beschreibt:

$$\frac{\lambda}{\sigma} = L \cdot T \quad (16)$$

mit der Lorenz-Zahl $L = 2,44 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ und der Temperatur T . Daher dienen sie auch in dieser Anlage, um die Kryostat-Durchführungen mit den Anschlüssen unter dem IHe-Tank zu verbinden.

Für die Verkabelung zwischen diesen Anschlüssen und dem STM-Kopf verwendete Pavliček einadrige PhBr-Kabel verschiedener Durchmesser (ca. 25 μm bis 75 μm) mit einer Isolierung aus dem UHV-tauglichen Kunststoff Kapton. Da diese Adern empfindlich sind, wurden sie zu Paketen von etwa drei bis zehn Stück verbunden und in einem dünnwandigen PTFE -Schlauch geringen Durchmessers geführt.

6.2.6 Manipulator

Der Manipulator unterscheidet sich grundsätzlich nicht von dem in Abschnitt 2.3 gezeigten. Da die Probenhalter für die hier gezeigte Anlage allerdings deutlich kleiner ausfallen, ist der Kopf des Manipulators diesem Design angepasst. Er besitzt einen sogenannten Finger, mit welchem sich Proben- und Spitzenhalter aufnehmen lassen, siehe auch Abbildung 6-3. Nahe diesem Finger befindet sich eine Heizung, im Design von Pavliček in Form einer kleinen Wolfram-Spule.

Diese soll mittels Joulescher Wärme den Manipulatorkopf und damit eine daran angebrachte Probe heizen respektive bei gekühltem Manipulator warm halten zu können.

6.2.7 1K-Pot

Im Inneren der Strahlungsschilde, direkt unterhalb des STM, befindet sich ein sogenannter 1K-Pot, siehe auch Abbildung 6-4. Dieser kann auf eine Temperatur von bis zu 1,3 K gekühlt werden. Er besteht aus einem Metallgefäß, welches mit IHe gefüllt werden kann. Durch eine Pumpleitung kann an diesem Gefäß gesaugt und somit der Dampfdruck gesenkt werden. Es kommt durch Verdampfungskälte zu einer Absenkung der Temperatur von 4,2 K für IHe auf etwa 1,3 K. Über eine Kühllitze aus hochreinem Kupfer wird der STM-Kopf mit dem 1K-Pot verbunden. Um das STM vom Käfig, welcher nur auf IHe-Temperatur gekühlt wird, thermisch zu entkoppeln, wird ein Fuß aus PTFE verwendet.

6.2.8 Magnet

Eine supraleitende Magnetspule der Firma *AMI* befindet sich im untersten Bereich des IHe-Tanks. Es können Felder orthogonal zur Probenoberfläche von 9 T erreicht werden. Gemessen werden diese Felder mit geeichten Hallsensoren. Der Magnet wurde von Pavliček bereits getestet.

6.2.9 UHV-Kammer

Die UHV-Kammer unterscheidet sich nicht weiter von der in Abschnitt 2.3 beschriebenen und besteht aus Präparationskammer mit Manipulator, STM-Kammer, Pumpenkammer und Ladekammer mit Turbomolekularpumpe sowie Transferstab. Weiteres Equipment wie Verdampfer, Heizungen oder Probenregale waren nicht vorhanden.

6.3 Problemanalyse

Bei ersten Testläufen dieser Anlage wurden teils massive Probleme im Bereich des STM-Kopfes, des Kryostaten sowie des Manipulators festgestellt. Die Ursachen dieser Probleme zeigten sich erst nach eingehender Analyse. Diese wird folgend vorgestellt und dient als Grundlage für die dann folgenden Designänderungen und Neukonzeptionen in Abschnitt 6.4.

6.3.1 STM-Kopf

Die Führung der Kabel in Kanälen im Inneren des STM-Kopfes machte eine nachträgliche Änderung, Verbesserung oder Reparatur der Verkabelung unmöglich, da dafür der gesamte STM-Kopf hätte zerlegt werden müssen.

Es stellte sich bei ersten Tests heraus, dass der Z-Motor im UHV nicht zuverlässig funktionierte. Dies kann prinzipiell an einem falschen Anpressdruck der Spange, an zu geringen Hüben der Z-Piezos, oder an einer nicht exakten Ausrichtung aller Z-Piezos zum Prisma liegen.

Weiter musste festgestellt werden, dass der STM-Kopf nicht auf unter 2 K gekühlt werden konnte. Außerdem dauerte ein Kühlvorgang unverhältnismäßig lange.

6.3.2 Spitzen-Austausch

Der Spitzenaustausch-Mechanismus stellte sich als problematisch heraus. Die Bewegung mit dem Manipulator weist nur eine unzureichende Genauigkeit und Feinheit auf. Dabei dürfen keine lateralen Kräfte gegen den Spitzenhalter ausgeübt werden, da sonst der Rasterpiezo im Prisma abzubrechen droht. Die Gefahr, mit dem Manipulator Kraft gegen den Spitzenhalter auszuüben erschien daher zu groß. Daher wurde im weiteren Verlauf auf diesen Spitzenaustausch verzichtet.

6.3.3 Temperaturmessungen

Für die Messung der Temperaturen an neuralgischen Punkten waren bereits zwei Sensoren vorhanden. Ein solcher Sensor war am STM-Kopf angebracht, ein weiterer am 1K-Pot. Zusätzlich wurden zwei weitere Temperatursensoren an der Bodenplatte des IHe-Tanks sowie am Käfig angebracht. Damit sollte überprüft werden, warum der STM-Kopf nicht auf die angedachte Temperatur von unter 2 K kommt.

6.3.4 Käfig des STM-Kopfes und Auszug-Mechanismus

Durch Aufzeichnen der Temperatur beim Einkühlen der Anlage musste festgestellt werden, dass der STM-Kopf nicht ausreichend gekühlt werden konnte. Schließlich wurde der Käfig zusammen mit der relativ massiven Feder darüber als Wärmespeicher identifiziert. Da der Käfig an der IHe-Bodenplatte über zwei PTFE-Ringe aufliegt, schien die Wärmeleitung durch diese Ringe nicht ausreichend.

Beim Auszug-Mechanismus zeigten sich drei Probleme: zum einen war das Stahlband im Design von Pavliček nicht durchgängig. Die Klemme zum Lösen des Stahlbandes konnte gegen das äußere Strahlungsschild des IN_2 -Tanks drücken und dort verkanten. Zum anderen konnte der Käfig entlang der Hochachse rotieren, da er nur zwischen der Feder und dem Stahlband fixiert war. Bei zu starker Rotation um diese Achse war ein Proben transfer mit dem Manipulator aus der Präparationskammer nicht mehr möglich. Des Weiteren muss angemerkt werden, dass die PhBr-Feder derart konzipiert und von der Firma *Gute Kunst* in Metzingen hergestellt wurde, dass sie bei Raumtemperatur gerade den STM-Kopf mit Käfig fest in den Magneten führt und im ausgezogenen Zustand einen Proben transfer ermöglichte. Erfahrungen zur genauen Veränderung der Federhärte bei den extremen kryogenen Temperaturen waren weder in unserer Arbeitsgruppe, noch bei der Firma *Gute Kunst* vorhanden. Bei einem ersten Test bei tiefen Temperaturen musste festgestellt werden, dass die Federhärte bei IN_2 -Temperatur enorm gestiegen und die Feder in dieser Form nicht brauchbar ist.

6.3.5 Strahlungsschilde und Schiebetor

Im Bereich der Schilde und Tore konnten zwei Probleme festgestellt werden. Zum einen schnitt das Drahtseil in die weichen PTFE-Blöcke ein und konnte somit verhaken, andererseits war die Umlenkung des Seils derart, dass sich beim Öffnen des Tors ein netto-Drehmoment auf das Tor selbst auswirkte und es somit in den Aluminiumschienen verkanten konnte.

6.3.6 Verkabelung

Bei der Verkabelung ergaben sich einige schwerwiegende Probleme. Während die Kaptonisolierung bei etlichen Kabeln brach und sich von der Ader löste, wurde bei einigen weiteren ein Aderbruch festgestellt, siehe Abbildung 6-5-a. Weiter schienen die PTFE-Schläuche bei tiefen Temperaturen sehr steif zu werden und schließlich glasartig zu brechen (Abbildung

6-5-b). Besonders die starke Belastung beim Wechsel zwischen Transfer- und Mikroskopieposition führte zu vermehrten Brüchen der Schläuche und Kabel an potentiellen Knickstellen.

Weiter wurde festgestellt, dass die Kühlung des Messkopfes durch den 1K-Pot nicht ausreichend war. Dies kann zum einen an einer falsch dimensionierten Kühllitze liegen, zum anderen aber an einem verbleibenden Wärmeeintrag vom IHe-gekühlten Bereich. Als Legierung weist PhBr eine große Unordnung auf, so dass die elektrische und thermische

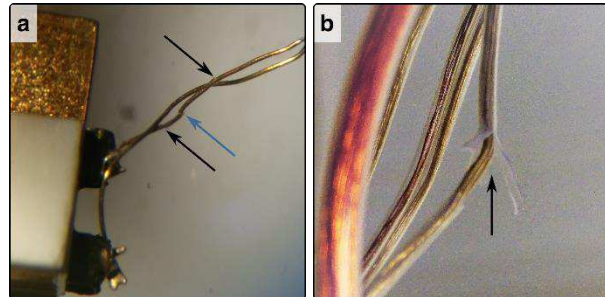


Abbildung 6-5: Mikroskopische Aufnahmen der Kabelbrüche am STM-Kopf. (a) Zwei PhBr-Kabel am Z-Piezo, einadrig, mit gebrochenen Kaptonisierungen (schwarze Pfeile) und gebrochener Ader (blauer Pfeil). (b) PhBr-Kabel in gebrochenem PTFE-Schlauch (Pfeil).

Leitfähigkeit gegenüber reinen Materialien stark reduziert ist. Daher wurden die Kabel direkt vom STM-Kopf, welcher später bei Temperaturen von unter 2 K betrieben werden soll, zu den Anschlüssen am Kryostaten (etwa 4,2 K Temperatur) geführt, da man hier keinen Wärmeeintrag erwartete. Dennoch kann Wärmeleitung über die PhBr-Kabel nicht ausgeschlossen werden, aber auch die Strahlung des den STM-Kopf umgebenden Käfigs kann als Ursache in Betracht kommen.

6.3.7 Manipulatorheizung

Wie oben beschrieben, verwendete Pavliček zur Heizung des Manipulatorkopfes eine selbstgebaute Wolframspule. Diese konnte den Manipulatorkopf jedoch nicht ausreichend heizen und wurde dabei selbst derart heiß, dass ihre Keramikhalterungen dem nicht standhielten.

6.4 Neukonzeption und Verbesserungen

Zur Beseitigung oben genannter Probleme mussten weite Bereiche neu konzipiert und aufgebaut werden. So wurde eine Designmodifikation für den STM-Kopf ausgearbeitet, die Verkabelung sowie die Kühlleitungen vollständig erneuert und Änderungen am Auszug-Mechanismus, dem Schiebetor, dem Käfig und dem Manipulator vorgenommen. Außerdem musste die UHV-Kammer um einige Bereiche erweitert werden. So wurde eine Aufbewahrungsmöglichkeit für Proben und Spitzen geschaffen, ein Salzverdampfer und eine Reinigungsplattform aufgebaut. Diese Änderungen werden in den folgenden Abschnitten thematisiert.

6.4.1 STM-Kopf

Bei der ersten Ausführung des STM-Kopfes ergaben sich Probleme vor allem im Bereich des Z-Motors. Da auch nach Ausschöpfung aller Möglichkeiten bei diesem Design keine Besserungen auftraten, wurde in Zusammenarbeit mit A. Pöllmann ein neues Konzept entworfen, siehe Abbildung 6-6.

Um einen nachträglichen Austausch oder eine Wartung der Z-Piezos zu ermöglichen, werden diese nun nicht mehr direkt in den Körper des STM-Kopfes geklebt, sondern auf je ein PhBr-Plättchen, welche wiederum in den STM-Kopf eingeschoben werden. Alle Kabel verlaufen nun in außenliegenden Kanälen und sind somit jederzeit und ohne großen Aufwand zugänglich. Das von der STM-Spitze kommende Kabel führt das empfindlichste Signal und wird daher auf der gesamten Strecke (bis auf wenige Millimeter) zwischen der STM-Spitze und dem Anschluss am Kryostaten durch Koaxialkabel mit geerdeter Ummantelung umgesetzt.

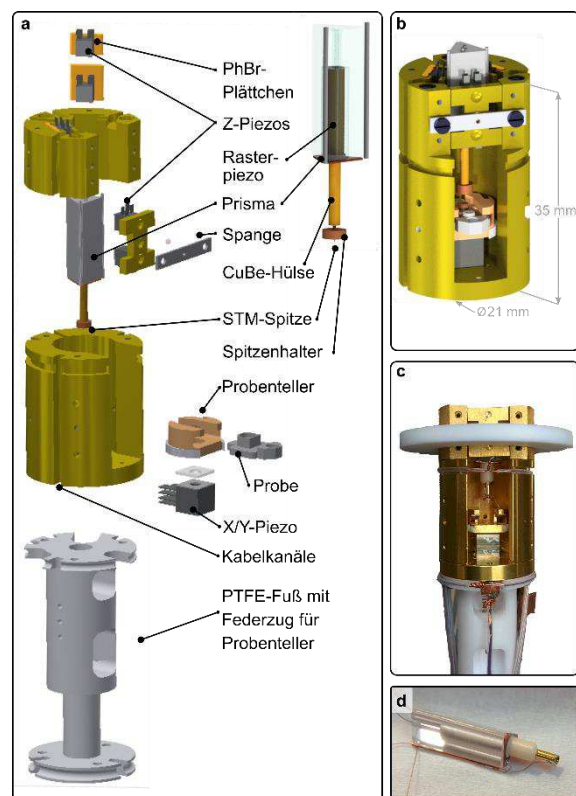


Abbildung 6-6: Neuer STM-Kopf. (a) Explosionszeichnung der Hauptbestandteile. (b) Dimensionen des STM-Kopfes. (c) Fotografie des STM-Kopfes, hier mit PTFE-Ring. (d) Prisma mit Rasterpiezo und Spitzenhalterung.

Für den Anpressdruck der Z-Piezos an das Prisma wurden verschiedene Spangenkonzepte erprobt. Es zeigte sich, dass der Z-Motor besonders gut bei hoher Anpresskraft, also kräftigen Spangen läuft. Außerdem zeigte sich, dass die exakte Ausrichtung der Z-Piezos gegen das Prisma von entscheidender Bedeutung sind. Bereits eine geringfügig von der Planparallelen abweichende Ausrichtung, etwa durch unsauber gefräste PhBr-Plättchen, beeinträchtigt die Bewegung des Z-Motors enorm. Des Weiteren werden die sechs Z-Piezos nun nicht mehr gleichzeitig angesteuert, sondern jede Reihe unabhängig voneinander. Dadurch können alle Piezos gleichzeitig in eine Richtung langsam ausgelenkt werden, das sprunghafte Zurücksetzen wird jedoch erst in der einen, dann in der anderen Reihe umgesetzt. Somit kann die Kraft und die Kontinuität des Z-Motors deutlich gesteigert werden. Gewichte von bis zu 35 g konnten bei atmosphärischen Bedingungen gehoben werden.

Der STM-Kopf ist auf einem PTFE-Fuß angebracht, welcher sowohl Schwingungen absorbieren als auch die Wärmeleitung zwischen dem Käfig ($T \approx 4,2$ K) und dem STM-Kopf reduzieren soll.

6.4.2 Aufbau des Spitzenhalters mit *in-situ* Spitzenaustausch

Der in Abschnitt 6.2.2 erwähnte Spitzenhalter mit Austauschfunktion musste ebenfalls überarbeitet werden. Die STM-Spitze besteht aus einem etwa 4 mm langen, 0,125 mm durchmessenden Wolframdraht mit elektrochemisch geätztem Apex. Am oberen Ende wird dieser Draht etwas geknickt, um in einem Kupferrohr mit 0,3 mm Innendurchmesser zu halten. An dieses Kupferrohr wird am unteren Ende eine Kupferdisk (0,5 mm Dicke, 1,5 mm Durchmesser, siehe Abbildung 6-7-a rechts) aufgeklebt. Dies stellt den gesamten Spitzenhalter dar und kann nun in eine Buchse aus Kupferberyllium (CuBe) mit innenliegender Blattfeder gesteckt werden. Diese Hülse wiederum ist am unteren Teil des Rasterpiezos im Prisma befestigt, siehe Abbildung 6-6-a. Ein Gewicht von 11,2 g konnte bei atmosphärischen Bedingungen den Spitzenhalter aus der CuBe-Hülse ziehen. Der Z-Motor kann, wie in Abschnitt 6.2.1 beschrieben, Gewichte bis 35 g heben und ist damit ausreichend stark, den Austausch des Spitzenhalters zu gewährleisten.

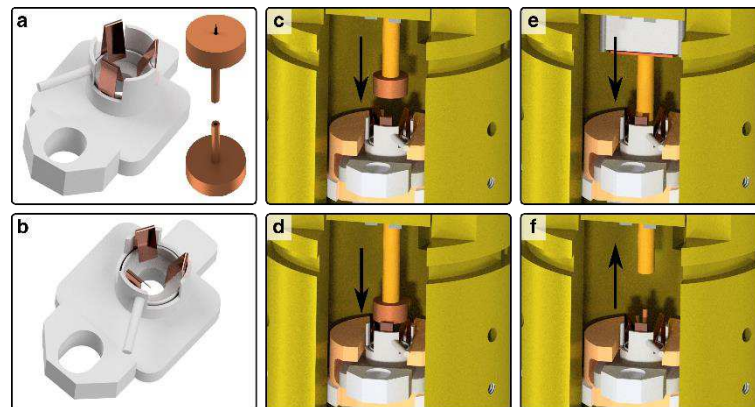


Abbildung 6-7: Austauschwerkzeug für den Spitzenhalter. (a,b) Austauschwerkzeug in den Positionen für das Einsetzen (a) und Entnehmen (b) des Spitzenhalters aus dem STM. In (a) ist der Spitzenhalter mit STM-Spitze von unten und oben gezeigt. (c-f) Sequenz für das Entnehmen des Spitzenhalters. Gezeigt ist der Blick in den STM-Kopf, während das Prisma den Spitzenhalter herabsenkt und in das Austauschwerkzeug mit den drei Blattfedern einführt. In (f) ist der Spitzenhalter aus der CuBe-Hülse herausgezogen.

Nun wird noch ein Werkzeug benötigt, welches den Austausch des Spitzenhalters auch *in-situ* ermöglicht. Dafür wird das Grundkonzept des Probenhalters verwendet und etwas verändert. Statt einer Aufnahme für einkristalline Proben kommt ein Behälter für einen Spitzenhalter in den Probenhalter des STM-Kopfes, umrandet von drei Blattfedern zum Abziehen des Spitzenhalters aus der CuBe-Hülse, siehe Abbildung 6-7. Mit Hilfe des Z-Motors kann nun der Spitzenhalter durch diese drei Blattfedern in den Behälter gedrückt werden. Dabei sind die Federn selbst zu schwach, um den Spitzenhalter aus der CuBe-Hülse zu ziehen. Daher umgibt die drei Blattfedern eine sogenannte Krone mit drei Zacken, welche gedreht werden kann. Liegen die drei Zacken genau auf den drei Blattfedern, sind diese derart verstärkt, dass sie den Spitzenhalter abziehen können. Eine *in-situ* Spitzenentnahme ist möglich. Wird die Krone aber derart gedreht, dass ihre drei Zacken genau in den Lücken zwischen den Blattfedern liegen, kann ein Spitzenhalter aus dem Behälter mit dem Z-Motor in den STM-Kopf eingesetzt werden – eine *in-situ* Spitzenaufnahme ist damit möglich. Die Drehung der Krone kann über den Manipulator geschehen. An der Krone ist zu diesem Zweck ein kleiner Hebel angebracht.

6.4.3 Käfig des STM-Kopfes und Auszug-Mechanismus

Da die Federhärte der PhBr-Feder zu hoch war bzw. der Federweg deutlich zu kurz, wurde ein neues Federpaket entwickelt, siehe Abbildung 6-8-a-c. Drei kleinere, weichere PhBr-Federn werden auf dem Käfig fixiert, drei weitere an der Halterung im Inneren des IHe-Tanks. Diese laufen in einem Abstandhalter aus PTFE (weiß) zusammen. Dadurch wird nahezu eine Verdoppelung der effektiven Federweglänge erreicht.

Der bereits in Abschnitt 6.2.1

beschriebenen ungewöhnliche Wärmeeintrag wurde dadurch nicht behoben. Daher wurde in Kooperation mit P. Kirchschlager im Verlauf seiner Masterarbeit dieses Verhalten untersucht und Lösungsansätze erarbeitet.^[183] Er erkannte, dass der oben beschriebene PTFE-Abstandhalter zusammen mit den Federn als Wärmespeicher fungiert und dabei über einen langen Zeitraum die Wärme an die Federn abgibt. Über die Federn wird wiederum der Käfig auf etwa 12 K gehalten und erreicht die angestrebten 5 K auch nach etwa einer Woche nicht. Das Anbringen einer Kühlleitung an den Käfig brachte hier eine geringfügige Besserung. Weiter wurde der PTFE-Abstandhalter entfernt und gegen ein dünnes Aluminiumrohr im inneren des Federpakets ersetzt, siehe Abbildung 6-8-b,c. Dies löste das Problem der schlechten Kühlung endgültig, was später in Abschnitt 6.5 ersichtlich wird.

Um das Rotieren des Käfigs zu verhindern, wurden unter dessen Bodenplatte zwei kegelförmige Objekte mit Kugelspitzen angebracht, siehe Abbildung 6-8-d,e. Diese werden nun beim Herunterziehen des Käfigs in zwei konische Löcher geführt (Abbildung 6-8-f) und richten dabei den Käfig und damit den STM-Kopf entlang der vertikalen Achse stets richtig aus. Ein ähnliches Prinzip nutzen etwa auch Raumfahrzeuge bei der Kupplung ihrer Module.^[184]

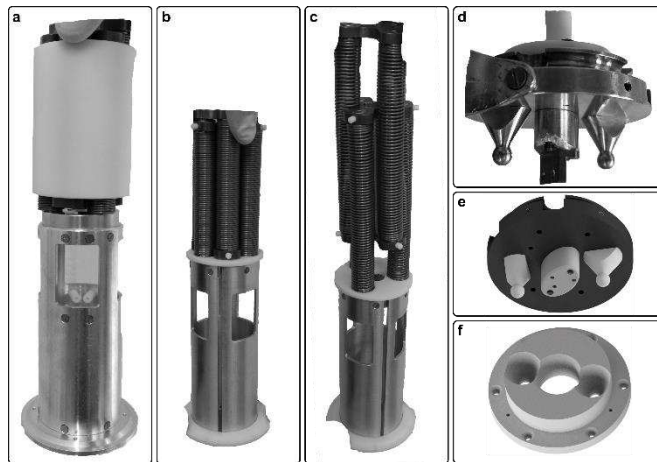


Abbildung 6-8: Auszugmechanismus und Käfig. (a) Sechs PhBr-Federn in zwei Schichten mit PTFE-Abstandhalter. (b,c) Die sechs PhBr-Federn mit Aluminium-Abstandhalter (nicht sichtbar) im entspannten und ausgezogenen Zustand. (d) Fotografie der Bodenplatte des Käfigs mit zwei Antennen zur Rotationsblockade. (e,f) Zeichnung der Bodenplatte des Käfigs und des Gegenstücks am IHe-Schild.

6.4.4 Shutter, Schilde

Für die Umlenkung der Seilzüge wurden statt geschlitzter PTFE-Blöcke kugelgelagerte Umlenkrollen eingesetzt, siehe Abbildung 6-9. Außerdem wurde die Führung des Tors derart optimiert, dass Reibung zwischen Tor und Schild sowie zwischen Tor und Führungsschienen minimiert wurde. Weiter wurde der Seilzug so angepasst, dass nur Kraftkomponenten parallel zur Öffnungsrichtung verbleiben.

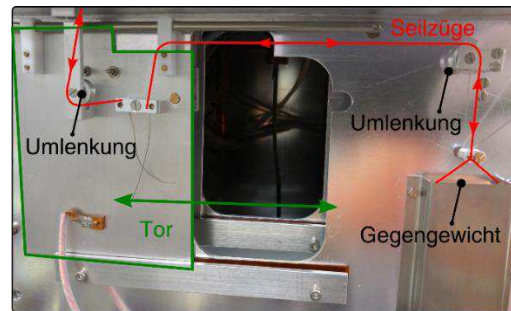


Abbildung 6-9: Umlenkrollen des Schiebeters. Eine kugelgelagerte Umlenkrolle führt das Zugseil, welches zu einer Rotationsdurchführung am Kryostaten geht. Eine weitere führt das Seil für das Gegengewicht, welches das Tor bei Entlastung schließt.

6.4.5 Verkabelung

Anstelle der von Pavliček für die Verkabelung des STM-Kopfes verwendeten einadrigen PhBr-Kabel wurden hochreine Kupferlitzen der Firma *Daburn* verwendet. Diese bestehen aus einem Geflecht von zehn Kupferadern, umgeben von mehreren Schichten ultradünnen, hochflexiblen PTFEs. Die für die Verkabelung des Prismas verwendeten Kabel haben einen Außendurchmesser von gerade einmal 0,08 mm. Die restliche Verkabelung des STM-Kopfes wird mit ähnlichen Litzen der Firma *Daburn* mit einem Durchmesser von 0,18 mm umgesetzt, jedoch sind bei diesen zusätzlich die Einzeladern silberbeschichtet. Die nun verwendeten Kabel besitzen eine deutlich höhere Wärmeleitung im Vergleich zu den PhBr-Kabeln. Daher wird auf eine direkte Anbindung des STM-Kopfes an Verbindungsstecker am IHe-Tank verzichtet. Alle vom STM-Kopf ausgehenden Kabel werden zunächst an einen Übergabepunkt am 1K-Pot geleitet. Von dort führen die üblichen verdrehten Edelstahl-Coaxialkabel zu den Anschlüssen am IHe-Tank. Auf eine zusätzliche Kühllitze soll dennoch nicht verzichtet werden. Hier kommt ein Kupfergeflechtschlauch zum Einsatz, welcher einerseits sämtliche Kabel des STM-Kopfes umgibt und sicher zum 1K-Pot führt, andererseits direkt als Kühllitze verwendet werden kann. Einzig die STM-Spitze wird anders kontaktiert: da hier empfindliche Signale geführt werden sollen, wird ein Koaxialkabel mit eigener Erdung verwendet, welches parallel zum Kupfergeflechtschlauch geführt wird.

6.4.6 Piezo-Elektronik

Für die Ansteuerung ebensolcher Pan-Design STM-Köpfe stand eine Hochspannungselektronik zur Verfügung, welche bei geeigneter digitaler Ansteuerung die nötigen Hochspannungssignale erzeugen kann. In Abbildung 6-10 ist das Ausgangssignal dieser Elektronik sichtbar. Die Spannung alterniert zwischen ± 260 V. Die langsamen Flanken beider Piezoreihen liegen exakt aufeinander, um ein gleichzeitiges Auslenken aller sechs Z-Piezos in die eine Richtung zu ermöglichen. Die schnelle Flanke kommt für beide Piezoreihen zeitverzögert. So wird gewährleistet, dass das Prisma von einer Piezoreihe gehalten wird (stick), während die andere durchrutschen kann (slip).

Die Taktung der jeweiligen Flanken für den X-, den Y- sowie die beiden Z-Piezoreihen übernimmt eine weitere Elektronik, welche im Verlauf dieser Arbeit entwickelt wurde.

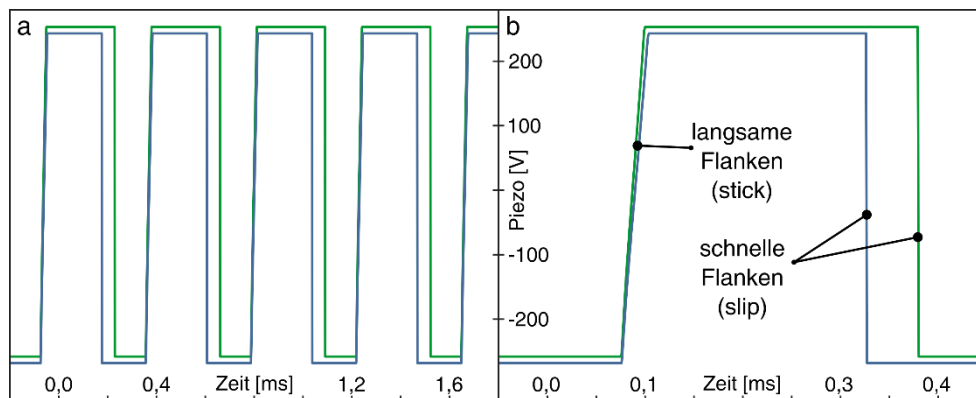


Abbildung 6-10: Ansteuerung der Z-Piezos. Verlauf der Spannungen an den beiden Z-Piezoreihen für 1,8 ms (a) und im Detail (b). Für bessere Sichtbarkeit sind die Kurven vertikal um 10 V versetzt. In (b) erkennt man, dass die langsamen Flanken beider Z-Piezos exakt aufeinanderliegen, sie also gleichzeitig ausgelenkt werden. Die schnelle Flanke hat eine Zeitverzögerung von etwa $50 \mu\text{s}$.

6.4.7 Kammer-Equipment

Weiter wurde die Kammer um einen Manipulatorkopf mit Heizung und eine Probenreinigungsplattform erweitert. Diese sollen im Folgenden beschrieben werden.

Der neue Manipulatorkopf mit Finger und Heizung ist in Abbildung 6-11-a-c dargestellt. Der Finger kann vor- und zurückgefahren und Probenhalter somit innerhalb der Kammer gegriffen und bewegt werden. Um Proben nach einer Präparation aufheizen zu können, muss dieser ein Heizelement erhalten. Dafür ist der vorderste Bereich des Manipulators thermisch schwach an

den Rest angekoppelt. Dies geschieht über Saphirscheiben. Anstelle der von Pavliček verwendeten Wolframpule ist in diesem vordersten Bereich ein Heizelement der Firma *Allectura* (Typ 343-HEATER-2X10-V2) angebracht, siehe Abbildung 6-11-c. Mit diesem Heizelement konnten am Manipulatorkopf bereits Temperaturen von 150°C erreicht werden.

Ein weiteres, essentielles Werkzeug stellt eine Reinigungsplattform für die Proben und Spitzen dar. Zur Reinigung der Proben, wie in Abschnitt 2.4 gezeigt, werden diese mit Ionen bombardiert und danach zur Ausheilung erhitzt. In üblichen STM-Aufbauten in unserer Arbeitsgruppe werden Probenhalter mit eingebauter Probenheizung verwendet. Da hier jedoch der STM-Kopf und damit die Proben relativ klein sind, muss hier auf eine integrierte Heizung verzichtet werden. Stattdessen werden die Proben mit Probenhalter in eine eigens dafür entwickelte Vorrichtung mit Elektronenstrahlheizung gesetzt, siehe Abbildung 6-11-d-f. Diese Vorrichtung befindet sich in der Präparationskammer direkt vor der Ionenkanone und beinhaltet einen elektrisch isolierten Einschub für die Probenhalter. Dieser Einschub kann separat auf Hochspannung gesetzt werden. Unter dem Probenhalter befindet sich ein Filament, welches Elektronen emittieren kann. Diese werden über die Hochspannung auf die Probe beschleunigt und erhitzen diese durch Abgabe ihrer kinetischen Energie. Über ein IR-Pyrometer außerhalb der UHV-

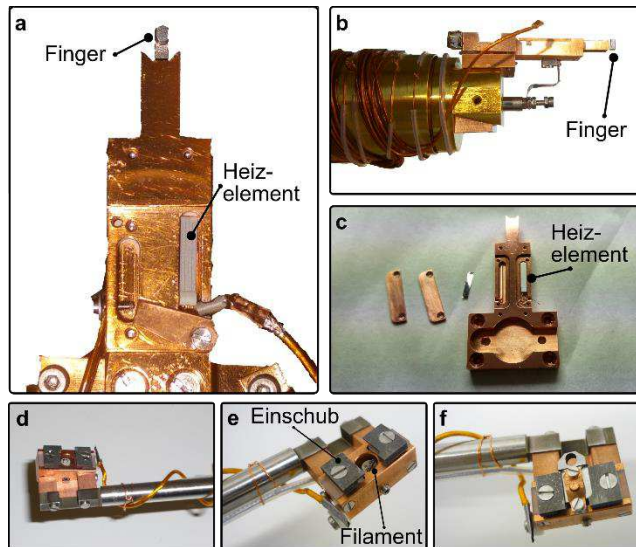


Abbildung 6-11: Equipment der UHV-Kammer. (a,b) Ansichten des Manipulatorkopfes. Sichtbar sind der Finger mit Auszugmechanismus sowie das Heizelement, welches hier noch offen ist. (c) Manipulatorkopf im zerlegten Zustand. Man erkennt zwei Taschen für zwei mögliche Heizelemente. (d-f) Ansichten der Reinigungsplattform mit Filament und Probeneinschub. In (h) ist eine Probe eingesetzt.

Kammer kann durch ein UHV-Sichtglas die Temperatur gemessen werden. Temperaturen von 1000°C konnten damit bereits erreicht werden. Ebenso können auch STM-Spitzen in dieser Vorrichtung geheizt und gereinigt werden.

6.5 Temperaturverlauf

Der Temperaturverlauf an neuralgischen Punkten für einen kompletten Zyklus ist in Abbildung 6-12 zu sehen. Die Kammer wird einige Tage in einem Ofen ausgebacken und danach wieder bis etwa Raumtemperatur abgekühlt. Danach werden beide Tanks mit IN_2 auf etwa 80 K und danach der IHe-Tank mit IHe auf etwa 4 K gekühlt, siehe Abbildung 6-12-a-(1-5).

Weiter kann der 1K-Pot durch Abpumpen auf etwa 1,3 K gebracht werden, siehe Abbildung 6-12-b. Da der Temperatursensor am 1K-Pot im Gegensatz zu demjenigen am STM-Kopf nicht kalibriert ist, ist letzterem mehr Beachtung zu schenken. Am STM-Kopf können Temperaturen von knapp unter 2 K erreicht werden (Abbildung 6-12-b-3).

Die niedrigste gemessene Temperatur beträgt 1,95 K und diese wird bereits etwa 24 Stunden nach Beginn des Kühlvorgangs erreicht.

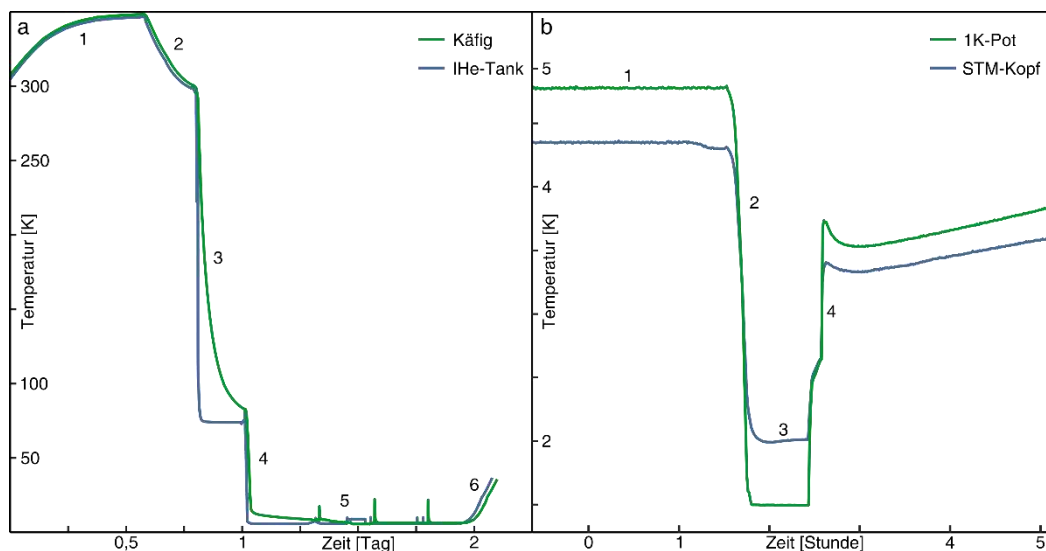


Abbildung 6-12: Temperaturverlauf der Anlage. (a) Verlauf der Temperaturen, gemessen am Käfig (grün) und an der Bodenplatte des IHe-Tanks (blau). Gezeigt sind der Prozess des Aufheizens der gesamten UHV-Kammer zur Reinigung auf 350 K (1), das Abkühlen zurück auf Raumtemperatur (2), das Kühlen der beiden Tanks mit IN_2 (3), das Kühlen mit IHe (4), Erreichen der Standardtemperatur von ca. 5 K (5) sowie der Start des Aufwärmprozesses (6). (b) Detailansicht des Temperaturverlaufs am 1K-Pot (grün) und am STM-Kopf (blau). Sichtbar sind der Gleichgewichtszustand (1) mit einer Temperatur von 4,4 K am STM-Kopf und 4,8 K am 1K-Pot, das Abpumpen des 1K-Pots (2) und das Erreichen von 1,3 K am 1K-Pot sowie 2,0 K am STM-Kopf (3). Der Temperatursensor am 1K-Pot ist im Gegensatz zu demjenigen am STM-Kopf nicht geeicht. In (4) wurde das Pumpen beendet und der 1K-Pot zunächst mit He-Gas, dann mit IHe geflutet.

6.6 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Abschnitt wurde zunächst der Zustand einer neuen STM-Anlage für tiefe Temperaturen und hohe Magnetfelder zu Beginn meiner Doktorarbeit dargestellt. Eine umfassende Problemanalyse zeigte Komplikationen vor allem im Bereich des STM-Kopfes. Während die STM-Spitze nicht verfahren werden konnte, mussten weitere Probleme am Auszugmechanismus, den Toren, der Verkabelung und des Spitzenaustauschmechanismus festgestellt werden.

Erst ein neues Design für den STM-Kopf sowie einige konzeptionelle Änderungen an dieser Anlage konnten die beschriebenen Schwierigkeiten beseitigen und die Funktionsfähigkeit der Anlage herstellen. Weiter wurden der Manipulatorkopf optimiert und einige weitere Werkzeuge in die UHV-Kammer eingebaut. Erste Tests zeigten eine Temperatur des STM-Kopfes von unter 2 K und auch das Abbilden einer Oberfläche mit dieser Anlage wurde bereits realisiert, wenn auch noch nicht in einer zufriedenstellenden Weise. Hieran wird derzeit gearbeitet.

Weitere Verbesserungen könnten am Verfahren der STM-Spitze geleistet werden: hier sind die sechs Z-Piezos in zwei Kanäle getrennt. Diese Trennung könnte auf drei bis sechs Kanäle erweitert und somit die slip-stick Bewegung des Prismas verbessert werden. Auch kann die Ansteuerung des Z-Motors durch Verkürzung der Pausenzeiten (siehe Abbildung 6-10) optimiert werden.

Für eine bessere thermische Entkopplung des STM-Kopfes von seinem Käfig könnte zwischen die beiden Teflon-Teile des Fußes ein Strahlungsschild gesetzt werden, welches thermisch an den 1K-Pot angekoppelt ist. Weiter führt die Verkabelung des STM-Kopfes über den 1K-Pot, da alle Kabel gekühlt werden müssen. Diese Kabel liegen derzeit offen und könnten zum Schutz vor mechanischen Einflüssen in einem ebenfalls gekühlten Behälter untergebracht werden.

Der STM-Kopf steht über seinen Teflon-Fuß auf einer massiven Bodenplatte, welcher mittels sechs Schrauben im Käfig verschraubt ist. Dadurch sind Käfig und Bodenplatte zwar stabil verbunden, jedoch ist eine Wartung des STM-Kopfes mit erheblichem Aufwand bei seiner Freilegung verbunden. Hier könnte statt der Verschraubung ein Bajonett-Verschluss eine große Erleichterung bieten.

Der Tunnelstrom wird bislang über einen Vorverstärker außerhalb des Kryostaten gemessen. Dafür müssen die schwachen Signale von der STM-Spitze zunächst über etwa zwei Meter Kabel

geführt werden. Eine Verbesserung würde hier ein im IHe-Schild befindlicher Vorverstärker bringen, wie sie etwa auch in anderen Anlagen unserer Arbeitsgruppe eingesetzt werden.^[55]

Trotz der hier aufgeführten Verbesserungsmöglichkeiten ist diese neue Anlage jedoch einsatzbereit und befindet sich derzeit in einem weiteren Test zur Abbildung von Oberflächen bei Temperaturen unter 2 K und variablen Magnetfeldern. Sollte dies gelingen, wären erste ernstzunehmende Experimente denkbar, etwa die Untersuchung von magnetischen Domänengrenzen, Skyrmionen oder einzelnen, magnetischen Molekülen.

Teil III:
Implementierung der
Rastertunnelmikroskopie auf Isolatoren

7 Rastertunnelmikroskopie auf Isolatoren

„Ohne Spekulation gibt es keine neue Beobachtung“
(Charles Darwin zugeschrieben)

Die Entwicklung der im Folgenden vorgestellten Technik sowie daran anschließende Experimente entstanden im Rahmen meiner Doktorarbeit in Zusammenarbeit mit Laerte L. Patera, Philipp Scheuerer und Jascha Repp und wurden in einem renommierten Fachmagazin zur Veröffentlichung eingereicht. Außerdem werden gesonderte Veröffentlichungen der Studien aus den Abschnitten 7.9 und 7.10 angestrebt.

7.1 Einleitung und Motivation

In diesem Kapitel wird eine neuartige SPM-Technik vorgestellt, welche einzel-Elektronen AC-STM (alternierend ladendes STM, engl. alternate charging STM) genannt wird. Im Wesentlichen tunnelt dabei ein einzelnes Elektron zwischen Spitze und Molekül hin und her. Dieser Tunnelprozess läuft synchron mit der Oszillation eines herkömmlichen AFM. Da es netto keinen Ladungstransfer zwischen Spitze und Probe gibt, ist es möglich, auf die im STM geltende Beschränkung von leitfähigen Probenmaterialien zu verzichten.

Im Folgenden wird ein Literaturüberblick gegeben, welcher sich als Wegweiser und Motivation zu dieser neuen Technik verstehen lässt. Anschließend wird auf die Möglichkeiten und die Beschränkungen der wesentlichen SPM-Techniken – STM und AFM – eingegangen. Darauf aufbauend wird die Technik detailliert erläutert und anhand erster Experimente am Maßstab bisheriger STM-Abbildungen angeknüpft. Weitere Experimente zu polaronischen Effekten, zu geometrischen Änderungen von Molekülen sowie zum Jahn-Teller Effekt und zur Abbildung höherer Ladungszustände schließen sich dem an und demonstrieren die vielfältigen und wohl einzigartigen Möglichkeiten dieser neuen Methode.

7.1.1 Literaturüberblick

Bereits kurz nach Erfindung des Rasterkraftmikroskops konnten Stern und Martin unabhängig voneinander 1988 die Abbildung von geladenen Strukturen auf Oberflächen mittels AFM demonstrieren.^[185,186] Dafür brachten sie über Spannungspulse und Probe-Spitze-Berührungen Ladungen lokal auf der Oberfläche auf und konnten diese abbilden sowie ihren zeitlichen Verlauf mittels Spektroskopiemethoden charakterisieren. Stern und Kollegen schätzten die kleinste nachweisbare Ladung in ihrem Aufbau auf etwa 100 Elektronen. Terris und Stern konnten im Folgejahr die Sensitivität weit erhöhen und detektierten bereits drei Elektronenladungen.^[187]

Den Nachweis einzelner Ladungsträger im Kraftmikroskop gelangen Schönenberger und Alvarado 1990.^[188] Auch sie manipulierten Ladungen mittels Spannungspulsen auf isolierenden Oberflächen und wiesen ihre Zerfallskonstante nach.

Repp und Kollegen demonstrierten 2004 die Umladung von Gold-Adatomen mit einzelnen Elektronen im STM.^[190] Die Adatome befanden sich dafür auf dünnen, isolierenden Salzsichten, welche jedoch aufgrund ihrer geringen Dicke den Tunnelprozess zwischen den ionisierten Adatomen zum Substrat nicht vollständig unterdrücken konnten. Vielmehr wurde die Ladung durch die polare Natur des Salzes stabilisiert. Dies lässt sich anschaulich im Einzelpartikelbild erklären. Durch das zusätzliche Elektron kam es zu einer lokalen Verschiebung der Ionen im Salz wie in Abbildung 7-1-a dargestellt. Während sich das unter dem Adatom liegende Cl^- -Ion vom Au^- entfernt, nähern sich die vier benachbarten Na^+ -Ionen dem Au^- an. Solche polaronischen Effekte treten allgemein an ionischen Filmen sowie auch in polaren Lösungen auf und sind besonders in der nassen Chemie von großer Bedeutung. Hier bewirkt es im Au-Adatom ein energetisches Absenken atomarer Zustände (der 6s-Schale) unter die Fermikante, wodurch diese bevölkert werden. Das Gold-Adatom ist dauerhaft geladen. 2009 wiesen Gross und Kollegen im selben System die Ladung auch mittels AFM nach.^[29] Sie zeigten,

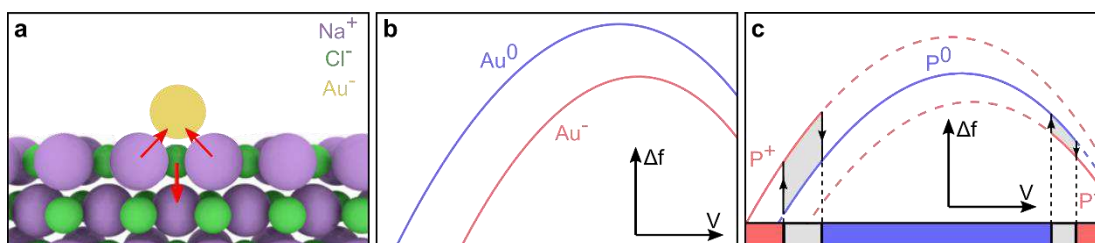


Abbildung 7-1: Ladungsbistabilität in verschiedenen Systemen. (a) Durch die negative Ladung des Au-Adatoms (gelb) auf NaCl kommt es zu einer Polarisierung des ionischen Gitters: Na^+ -Ionen (lila) bewegen sich zum Au-Adatom, Cl^- -Ionen (grün) entfernen sich. (b) Messung des Ladungszustandes mittels KPFS. (c) Umladung eines Adsorbats: neutral (blau, P^0) → positiv (rot, P^+) → neutral → negativ (rot, P^-) → neutral. Es zeigen sich zwei Hysteresen, in welchen das Adsorbat bistabil ist (grau). Abbildungen (b,c) nach Referenzen [29,189].

dass sich die Kelvin-Parabel (siehe Abschnitt 2.2.2) von neutralen und geladenen Gold-Adatomen deutlich unterscheidet, siehe Abbildung 7-1-b, dass also der Nachweis von einzelnen Ladungen mittels KPFS möglich ist. Dies ist auf die Variation des Kontaktpotentials durch die zusätzliche Ladung zwischen Spitze und Probensystem zurückzuführen.

Die Ladungsbistabilität auf dünnen isolierenden Filmen (üblicherweise zwei Monolagen) stellt sich wie oben beschrieben als Spezialfall dar und wird erst durch ein Absenken atomarer Zustände unter die Fermikante ermöglicht. Für eine Ionisierung von Adsorbaten in beliebigen Systemen muss die Tunnelrate zwischen dem Adsorbat und dem Substrat dauerhaft unterdrückt werden. Dies kann mittels dicken isolierenden Schichten erfolgen. Erstmals zeigten Steurer und Kollegen 2015 die Abbildung von (positiv, neutral und negativ) geladenen Gold-Adatomen auf dicken Salzfilmen auf Cu(311).^[191] Diese Technik nutzten sie auch, um den lateralen Ladungstransfer zwischen sonst isolierten Molekülen zu untersuchen.^[189]

Schematisch ist eine Umladung von Pentacen-Molekülen (P) auf dicken Salzlagen wie von Steurer und Kollegen verwendet in Abbildung 7-1-c gezeigt. Hier erkennt man zwei Hysteresen (grau). Sie kommen durch die Reorganisation des Systems zustande, etwa durch die bereits beschriebene Polarisation des NaCl-Substrats. Für das (positive oder negative) Laden des Adsorbats wird jeweils eine höhere Energie benötigt als für seine Neutralisierung. Innerhalb jeder Hysterese ist das Adsorbat bistabil und behält den vorher definierten Ladungszustand.

Aktuell konnte die Reorganisationsenergie von Naphthalocyanin-Molekülen von Fatayer und Kollegen mittels AFM zu $(0,8 \pm 0,2)$ eV gemessen werden.^[192] Sie platzierten dafür die Moleküle auf einer Schicht aus 14 Monolagen NaCl auf einem Metallsubstrat. Das Molekül zeigt eine Hysterese im AFM bezüglich der am Substrat angelegten Probenspannung im Bereich von -2,1 V. Bei geringeren Spannungen (etwa -2,4 V) wird dem Molekül ein Elektron durch die Spitze entnommen, es verbleibt in einem einfach positiv geladenen Zustand. Wie bereits dargelegt, kann dieser Prozess im AFM beobachtet werden. Die im Vergleich zu anderen Experimenten dicke Salzschrift bewirkt eine vollständige Isolation des Moleküls vom Substrat. Bei Spannungen über -1,9 V kann ein Elektron von der Spitze in das Molekül tunneln, die Neutralität des Moleküls wird wiederhergestellt. Die für die Ladung sowie die Entladung des Moleküls benötigten Spannungen sind unterschiedlich. Das System weist also die oben genannte Hysterese auf und in diesem Spannungsbereich ist das Molekül bistabil, es behält also die zuvor erzeugte Ladung. Die genauen Spannungen für den Lade- und Entladevorgang hängen im realen System von weiteren Faktoren ab und sind stochastischen Prozessen (Tunnelprozess) unterworfen. Fatayer

und Kollegen nutzten viele solche Tunnelprozesse für Lade- und Entladevorgänge, um anhand statistischer Verteilungen Aussagen über die im System dissipierte Energie machen zu können. Dieser Prozess ist experimentell wie analytisch sehr aufwändig, da die Zahl der benötigten Datenpunkte für eine statistisch aussagekräftige Untersuchung hoch sein muss.

Neben der Umladung von Adsorbaten auf dünnen und dicken Salzlagen gab es parallel auch Entwicklungen im Bereich der Quantenpunkte sowie bei der Umladung von Systemen auf anderen Isolatoren wie etwa Oxiden. So zeigten Stomp und Kollegen aus der Arbeitsgruppe um Grutter, wie einzelne, in einen Quantenpunkt tunnelnde Elektronen mittels AFM gemessen werden können.^[193] Sie nutzten dafür InAs Quantenpunkte auf einer Tunnelbarriere aus InP. Die Resonanzfrequenz des AFM änderte sich dabei abrupt während eines Tunnelprozesses.

Klein und Williams zeigten die Detektion tunnelnder Elektronen im Kraftmikroskop und später einzelner Elektronen auf Metallen und Oxiden.^[194–196] Später, ebenfalls in der Gruppe um Williams, konnte gezeigt werden, wie Elektronen dynamisch zwischen einer Spitze und elektronischen Trap-Zuständen eines sonst isolierenden Substrats hin und her tunneln können. Dafür nutzten sie unterschiedliche Spannungen, welche entweder das Tunneln ermöglichten oder unterbanden. Dieses Prinzip wurde dynamic tunneling force microscopy (DTFM) genannt.^[197,198]

Cockins und Kollegen zeigten 2012, wie sich das Laden und Entladen von Quantenpunkten an die Oszillation des AFM-Sensors koppeln lässt.^[199] Dabei wird das System nahe am Schwellwert des Ladungsprozesses gehalten, es wird also ein bistabiles System mit Hysterese wie oben beschrieben benötigt. Die Oszillation der Spitze reicht dann aus, um das elektrische Feld zwischen Spitze und Probe geringfügig zu variieren. Diese Variation des Feldes wiederum lädt und entlädt periodisch den Quantenpunkt. Diesen Effekt nutzten Kocić und Kollegen 2015 für die Kopplung des Ladungszustandes eines Moleküls an die oszillierende Bewegung des AFM-Sensors.^[200] Dadurch konnten sie die Molekül-Substrat-Kopplung eingehend untersuchen.

Die Auswirkungen von synchronen Ladungsänderungen auf das AFM wurde von Ondráček und Kollegen theoretisch sowie unter anderem von Steurer und Kollegen experimentell untersucht.^[201,202] Es stellt sich heraus, dass das sequentielle Tunneln von Elektronen die Dissipation des oszillierenden Systems ändert. Dafür muss die Lebensdauer des betreffenden Zustandes jedoch im Bereich der AFM-Periode liegen. Messbar wird der Effekt in der Dissipation oder der Anregung des AFMs durch die bereits oben erwähnte Hysterese, welche durch die Reorganisation des umgeladenen Systems auftritt.^[203]

7.1.2 Vorüberlegungen

Die hier vorgestellte Literatur sowie die in Teil I vorgestellten Ergebnisse machen deutlich, dass die Rastertunnelmikroskopie ein mächtiges Werkzeug für die Untersuchung und Manipulation elektronischer Eigenschaften von Oberflächen und Adsorbaten darstellt. Die elektronische Struktur im sub-molekularen Bereich kann abgebildet werden.^[204] Darüber hinaus können Ladungszustände untersucht werden.^[190,205,206] Dennoch ist im STM ein leitendes Substrat Grundvoraussetzung und limitierender Faktor zugleich, beschränkt es doch durch seine Fermienergie die experimentell zugänglichen elektronischen Übergänge auf solche, welche im Grundzustand beginnen.

Die Voraussetzung einer leitenden Probe ist beim AFM nicht gegeben. Im AFM kann die (geometrische) Struktur von Oberflächen sowie von adsorbierten Molekülen atomar aufgelöst und einzelne Elektronenübergänge gemessen werden.^[21,29] Kürzlich konnte diese Technik auf dicke isolierende Filme erweitert werden, wodurch die Untersuchung von mehreren Ladungszuständen vollständig isolierter Moleküle möglich wurde.

Im Folgenden wird beschrieben, wie die Kopplung der elektronischen Zustände von isolierten Molekülen an die Oszillation des AFM bei seiner Resonanzfrequenz (ca. 28 kHz) eine Abbildung von elektronischen Übergängen mit der bekannten räumlichen Auflösung ermöglicht.

7.1.3 Methoden

Neben der in Abschnitt 2.4 dargelegten Reinigung der Probenoberfläche wird NaCl auf die Probenoberfläche aufgedampft, während diese bei Raumtemperatur gehalten wird. Die Bedeckung wird über eine vorher geeichte Quarzwaage gemessen. Nach dem Aufbringen von etwa 20 Monolagen NaCl bei einer Temperatur von 160°C wird die Probe kurzzeitig auf 200°C erwärmt, um Unebenheiten im Salzfilm auszugleichen. Danach wird die Probe ins STM gegeben und auf 6 K heruntergekühlt. Es folgt die Verdampfung der jeweils in den folgenden Kapiteln untersuchten Moleküle *in situ* auf die kalte Probenoberfläche.

Alle folgenden AC-STM-Abbildungen sind aus dem Dissipationskanal des AFM extrahiert und werden ohne Grauwertskalierung angegeben. Das Vorzeichen der Grauwerte ist dabei so angepasst, dass die Orbitalstrukturen stets hell, der Hintergrund dunkel dargestellt werden.

Weiter können nach dem Theorem von Koopmans die elektronischen Übergänge zwischen ungeladenem und geladenem Molekül ($0 \rightarrow 1^-$ bzw. $0 \rightarrow 1^+$) als LUMO und HOMO angesehen werden, da diese molekularen Orbitale entsprechend ein Elektron aufnehmen bzw. abgeben

können.^[207,208] Um Missverständnisse in der Nomenklatur zu vermeiden, wird im Folgenden dennoch stets von elektronischen Übergängen eines Ladungszustands in einen anderen gesprochen.

7.2 Prinzip des AC-STM

Das Arbeitsprinzip des einzel-Elektronen AC-STM wird in Abbildung 7-2 gezeigt. Dabei tunnelt ein einzelnes Elektron zwischen einer leitfähigen Spitze und einem einzelnen Molekül, welches auf einem dicken Salzfilm zur elektrischen Entkopplung adsorbiert ist, hin und her. Da netto kein Strom zwischen Spitze und Metallsubstrat fließt, wird im Gegensatz zum herkömmlichen STM keine leitende Oberfläche benötigt. Der Salzfilm wurde dennoch auf einem Metallsubstrat aufgebracht, welches nur als Rückgatter (V_g) für die anliegende Probenspannung dient.

Dank der Ausnutzung der Hysterese des Probensystems und der hohen Sensitivität eines Resonators bei seiner Resonanzfrequenz wird im AC-STM im Vergleich zum oben beschriebenen DTFM die Auflösung enorm gesteigert. Das Tunneln einzelner Elektronen wird durch kurze Spannungs-Pulse von etwa 100 ns Länge von abwechselnd gegensätzlicher Polarität (V_{AC}) erreicht, welche einer konstanten Spannung (V_{DC}) innerhalb des bistabilen Bereichs hinzugefügt und an das Rückgatter (V_g) angelegt werden. Die Pulse werden synchron mit der oszillierenden Bewegung des AFM-Federbalken gesetzt, sodass sie jeweils im Moment des geringsten (RESET) oder größten (SET) Spitze-Proben Abstandes erfolgen. Eine detaillierte Beschreibung der Pulsform wird in Abschnitt 7.4 gegeben. Während die V_{DC} -Komponente der angelegten Probenspannung das System aufgrund der Hysterese des Ladungsprozesses im bistabilen Ladungszustand hält, bewirken die abwechselnden Spannungspulse ein alternierendes Laden und Entladen des Systems, synchron mit dem AFM. Die Umladung des Systems erfolgt also in konstanter Phase zum AFM an den Umkehrpunkten des Federbalkens. Da die am Federbalken wirkenden, periodischen Kräfte in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung innerhalb jedes AFM-Zyklus unterschiedlich sind, führt dies zu einer messbaren Dissipation. Auf der Größenordnung von Molekülen haben solche elektrostatischen Wechselwirkungen eine lange Reichweite und bringen daher keine räumliche Auflösung. Hier kommt der Tunnelprozess als solcher zum Tragen: die Tunnelwahrscheinlichkeit im STM mit metallischen Spitzen hängt sehr stark davon ab, wo sich die Spitze bezüglich der Orbitalkontur des Moleküls befindet. Effizient umgeladen

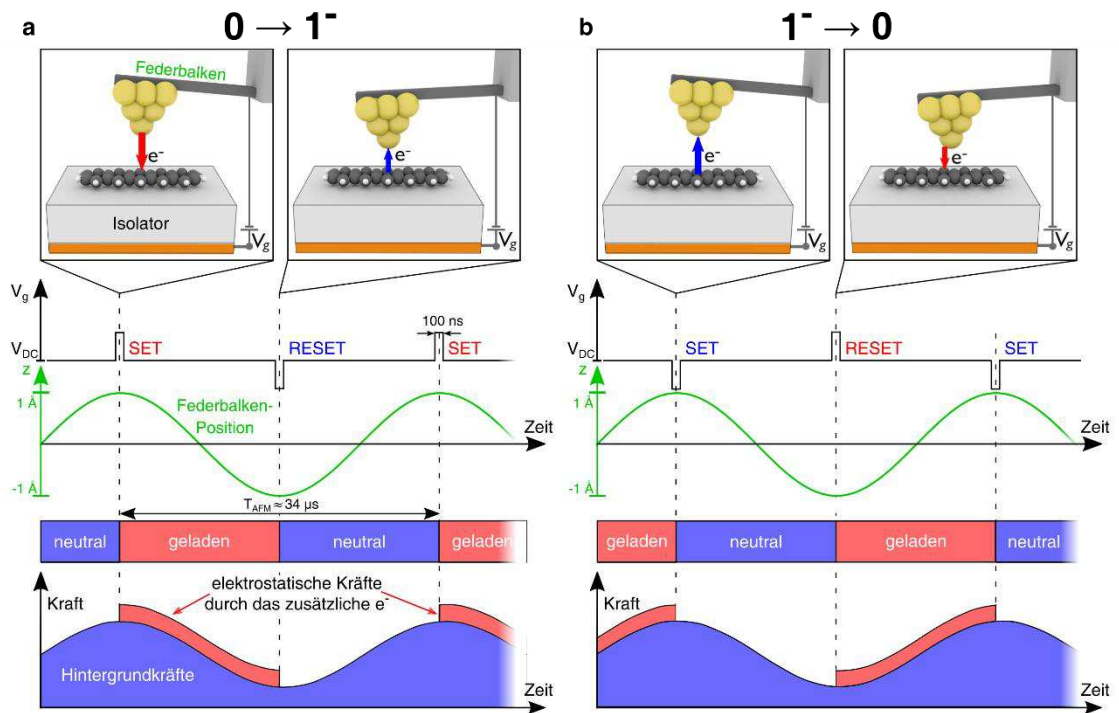


Abbildung 7-2: Arbeitsprinzip des AC-STM. Spannungspulse werden synchron mit der Schwingung des AFM-Federbalkens zu einer Konstantspannung (V_{DC}) addiert und an ein Rückgatter (V_g) angelegt. Die Pulse bewirken ein alternierendes Umladen des isolierten Moleküls unter der SPM-Spitze jeweils an den Umkehrpunkten des AFM-Federbalkens. (a) Gezeigt ist diejenige Pulssequenz zur Untersuchung des $0 \rightarrow 1^-$ Übergangs in einem Pentacen-Molekül, welche in einer Dämpfung des AFM resultiert. (b) Um den gegensätzlichen Übergang $1^- \rightarrow 0$ zu messen, muss die Polarität der Pulse nur invertiert werden. Dadurch wird die Dämpfung des AFM negativ, es kommt effektiv zu einer Anregung des Federbalkens.

kann das Molekül also nur dort werden, wo molekulare Zustände eine erhöhte Dichte aufweisen. Zusätzlich gibt es eine exponentielle Abhängigkeit des Tunnelprozesses vom Spitze-Probe Abstand, siehe Abschnitt 2.1. Bei einer Abstandsänderung von 1 \AA kann von einer Änderung des Tunnelstroms von etwa einer Größenordnung ausgegangen werden. Das AFM schwingt mit einer Amplitude in z-Richtung von 1 \AA , die Umkehrpunkte haben also eine Höhendifferenz von 2 \AA . Der Tunnelprozess für die beiden Pulse, welche an den Umkehrpunkten des AFM an das Rückgatter angelegt werden, haben also eine um etwa zwei Größenordnungen unterschiedliche Tunnelwahrscheinlichkeit. Somit kann für gewisse Spitzenhöhen erreicht werden, dass derjenige Spannungspuls, welcher zum Zeitpunkt des geringsten Spitze-Proben Abstandes anliegt (RESET), das Molekül bei nahezu beliebigen lateralen Abständen in einen festen Zustand zurücksetzt. Der zweite Spannungspuls (SET) jedoch wird am der Probe in z-Richtung entferntesten Punkt angelegt und bewirkt nur dort das Tunneln eines Elektrons, wo eine erhöhte Zustandsdichte des zu messenden Zustands vorliegt. Die räumliche Modulation des Tunnelprozesses spiegelt also die räumliche Dichteverteilung der molekularen Zustände wider.

Damit wird nur derjenige Redox-Übergang untersucht, welcher vom SET-Puls getragen wird. Dies wiederum bedeutet, dass molekulare Orbitalkonturen nahezu beliebiger elektronischer Übergänge selektiv abgebildet werden können.

7.3 Technische Implementierung

Der experimentelle Aufbau unterscheidet sich kaum von demjenigen aus Teil I. Für die Erzeugung der kurzen Pulse kommt ein kommerzieller AWG-Signalgenerator der Firma *Agilent*, Typ 33522A, zum Einsatz, siehe auch Abbildung 7-3-a. Eine Pulsgruppe besteht aus zwei Einzelpulsen gegensätzlicher Polarität, welche einen Abstand ihrer Zentren von $T_{AFM}/2$ haben, mit der Periode des AFM T_{AFM} . Die exakte Wellenform soll im folgenden Abschnitt näher erläutert werden. Jede Pulsgruppe wird von einem Auslöser (Trigger) des PLL direkt gestartet. Somit kann gewährleistet werden, dass in jeder Schwingung des AFM genau ein Puls jeder Polarität symmetrisch zur AFM-Schwingung auftritt und die Phase zwischen AFM und Pulsen wohldefiniert ist. Der vom PLL gesteuerte Triggerausgang ist auch die einzige wesentliche Änderung im Vergleich zu anderen, kommerziellen oder selbst entwickelten Rastermikroskopen. Nach Implementierung dieses Ausgangs sollte sich ein AC-STM prinzipiell in jedwedem AFM-Aufbau mit leitfähiger (geerdeter) Spitze realisieren lassen. Die Pulse werden über einen Kondensator ($C = 200$ pF) an die Probe geführt, während die V_{DC} -Komponente über eine Induktivität ($L = 1$ mH) an die Probe geführt wird. Dies wird allgemein Bias-tee genannt und bewirkt, dass die DC- und AC-Komponenten an der Probe addiert werden, $V_g = V_{DC} + V_{AC}$, ohne sich gegenseitig zu stören, siehe Abbildung 7-3-b. Die Verwendung von hochfrequenzfähigen Leitungen auf der AC-Seite ist für die in dieser Arbeit beschriebenen bildgebenden Verfahren nicht notwendig und finden in den Abschnitten 7.7 und 7.8.3 auch keine Anwendung.

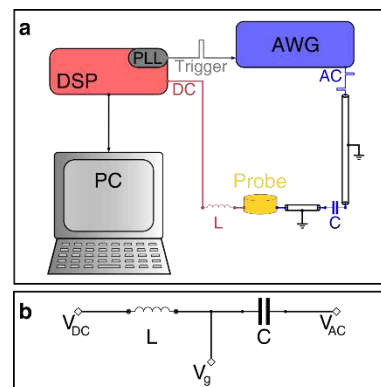


Abbildung 7-3: Experimenteller Aufbau. Der Aufbau von PC, digitalem Signalprozessor (DSP mit PLL) und AWG ist in (a) gezeigt. Der Triggerausgang des PLL gibt dem AWG die Startsignale vor. Im AWG werden die Pulse generiert und über hochfrequenzfähige Kabel und einen Kondensator an die Probe angelegt. Die DC-Komponente wird wie üblich vom DSP ausgegeben und über eine Spule an die Probe angelegt. (b) zeigt den Aufbau eines Bias-tee, bestehend aus einem Kondensator (C) am AC-Eingang und einer Spule (L) am DC-Eingang. Der Ausgang V_g enthält die Summe der V_{DC} - und V_{AC} -Komponenten.

7.4 Erörterung der Spannungspulse

Bisher wurde die genaue Form der V_{AC} -Pulse außer Acht gelassen. Es musste festgestellt werden, dass einfache, rechteckige Pulse das AFM stark anregen und stören – unabhängig von der genauen zeitlichen Position der Pulse und vom Spitze-Probe Abstand. Daher soll hier Einblick in eine optimierte Pulsform gegeben werden. Diese Darstellung soll nur als qualitative Überlegung dienen.

Um eine Anregung des AFM durch die Pulse zu vermeiden, wurden die Pulse im Fourierraum derart konzipiert, dass sie keine Anteile an der fundamentalen AFM-Frequenz (etwa 28 kHz) oder deren höhere Harmonische besitzt. Sie bestehen jeweils aus einem Hauptpuls (gelb in Abbildung 7-4) und zwei kompensierenden Anteilen (koA, grau in Abbildung 7-4). Die Fläche des Hauptpulses entspricht dabei derjenigen der koA, jedoch sind die koA im Vergleich zum Hauptpuls in der Spannung deutlich niedriger (ein Sechstel des Hauptpulses) und dauern länger (sechsmal so lange). Dies hat den Effekt, dass sich Feldeffekte im zeitlichen Mittel ausgleichen, die koA jedoch nicht an einer Umladung des Moleküls beteiligt sind.

Die Länge des Hauptpulses beträgt 100 ns, mit Flanken von je etwa 20 ns. Dabei sind diese Werte nicht kritisch, jedoch ergibt sich unter Annahme nur eines tunnelnden Elektrons pro Puls eine entsprechende Rate im herkömmlichen STM von 10^7 Elektronen pro Sekunde und damit ein Strom von umgerechnet etwa 1,6 pA. Dies ist ein üblicher Strom-Sollwert bei der Abbildung von molekularen Orbitalen.^[204] Damit erwarten wir einen ähnlichen Spitze-Molekül Abstand und damit ähnliche Ergebnisse bei der Abbildung ihrer Orbitalkonturen wie aus STM-Studien bekannt.

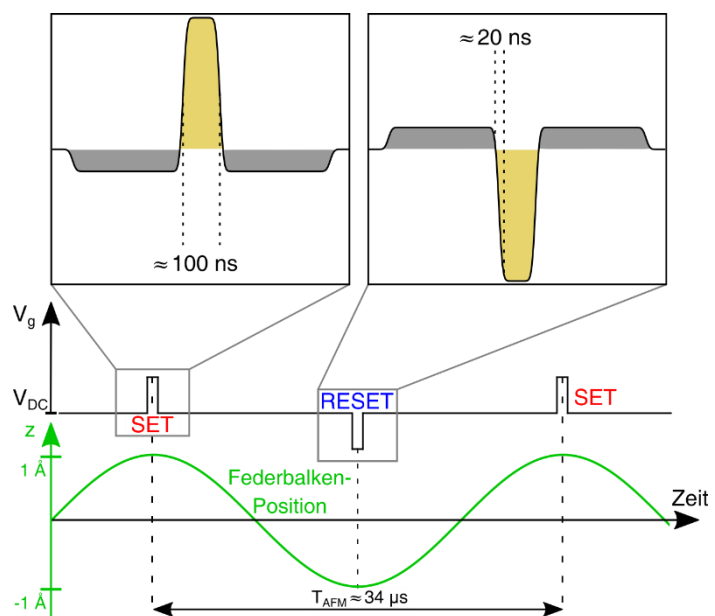


Abbildung 7-4: Detailansicht der Spannungspulse. Die verwendeten Spannungspulse bestehen aus einem kompensierenden Anteil (grau unterlegt) sowie dem Hauptpuls (gelb unterlegt) abwechselnder Polarität. Jeder Puls hat eine Breite von etwa 100 ns und Flanken von je etwa 20 ns. Die Höhe der kompensierenden Anteile beträgt 1/6 des Hauptpulses, die Breite das Sechsfache.

7.5 Findung geeigneter Parameter

Bevor erste Ergebnisse mit der neuen AC-STM Methode gezeigt werden, soll kurz auf die Wahl geeigneter Parameter eingegangen werden. Die Pulslänge (100 ns) sowie deren Phase zur AFM-Schwingung (an den Umkehrpunkten) wurden bereits diskutiert.

Die AFM-Amplitude ist ein weiterer, wesentlicher Faktor. Eine größere Amplitude würde das Verhältnis der tunnelnden Elektronen von SET- und RESET-Pulsen vergrößern. Jedoch darf die Amplitude nicht zu groß werden, da sonst bei einem gewählten Spitze-Probe Abstand entweder der SET-Puls (am oberen Umkehrpunkt) zu weit entfernt für eine geeignete Tunnelwahrscheinlichkeit ist, oder der RESET-Puls (am unteren Umkehrpunkt) bereits mit

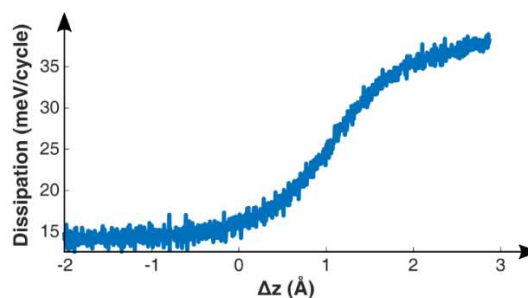


Abbildung 7-5: Dissipationssignal als Funktion des Spitze-Probe Abstandes z . Das $\Delta f(z)$ -Spektrum wurde über dem Zentrum eines isolierten Pentacen-Moleküls nach Festsetzung aller weiteren Parameter aufgenommen [$V_{DC} = 1,76$ V; $V_{AC} = 1,00$ V; $A = 1$ Å; $0 \rightarrow 1$]. Δz bezieht sich auf einen AFM-Sollwert von $\Delta f = -3.2$ Hz bei $V_{DC} = 0$ V. Es zeigt sich eine Sättigung des Signals bei geringen Abständen (etwa bei $+2,8$ Å), da hier nicht mehr als ein einzelnes Elektron pro SET-Puls zwischen Spitze und Molekül tunneln kann.

der zu untersuchenden Struktur wechselwirkt. Eine Amplitude von 1 Å ergibt einen Abstand der Umkehrpunkte von 2 Å und damit einen Unterschied der Tunnelwahrscheinlichkeit für die beiden Pulse von etwa zwei Größenordnungen. Diese Amplitude zeigte sich in den Experimenten als geeignet für eine gute Auflösung.

Die V_{DC} -Komponente wird mittels KPFS-Spektren ermittelt und entspricht etwa der Mitte der Hysterese. Es wurde bereits erwähnt, dass die energetische Lage der Hysterese von stochastischen Prozessen (Tunnelprozesse) abhängig ist. Darüber hinaus kann sie von der lateralen und vertikalen Spitzenposition abhängen. Die Wahl von V_{DC} stellte sich im Experiment als kritische Größe heraus.

Die Höhe der Spannungspulse, V_{AC} , wird stets derart hoch angesetzt, dass der bistabile Bereich sicher überschritten wird, jedoch keine höheren Ladungszustände aktiviert werden können. Damit ist die Wahl von V_{AC} keinen engen Schranken unterworfen.

Die geeignete Wahl des Spitze-Proben Abstandes ist dagegen nur über spektroskopische Verfahren zu treffen. Dafür wird, nach Festsetzung aller bisher genannten Parameter (Amplitude, V_{DC} , V_{AC}) ein $\Delta f(z)$ -Spektrum bei fester Spannung $V_g = V_{DC} + V_{AC}$ aufgenommen, siehe Abbildung 7-5. Bei zu großen Spitze-Probe Abständen ist der SET-Puls nicht effektiv, es kommt

also nicht zu einer Umladung des Moleküls durch den SET-Puls und damit zu keiner nennenswerten Dissipation des AFM. Bei geringeren Abständen wird der SET-Puls jedoch zunehmend effektiver, bis sich eine Sättigung ergibt. Diese lässt sich dadurch erklären, dass nicht mehr als ein Elektron pro SET-Puls zwischen Molekül und Spitze tunneln kann.

7.6 Vergleichstest: AC-STM am Pentacen-Molekül

Das Molekül Pentacen ($C_{22}H_{14}$, siehe Einsatz in Abbildung 7-6) ist ein für die organische Elektronik wesentliches Molekül und wurde nicht zuletzt deshalb eingehend untersucht, ist es doch ein einfaches, vorwiegend zweidimensionales Kohlenwasserstoff-Molekül, bestehend aus fünf verbundenen Benzenringen. Da die molekularen Grenzorbitale von Pentacen im herkömmlichen STM eingehend studiert wurden, soll dieses Molekül auch hier Anwendung finden und einem Vergleich mit bestehenden Literaturbeiträgen standhalten.

7.6.1 Ladungszustände im Pentacen

In einem weiten Spannungsbereich wurden $\Delta f(V_{DC})$ -Spektren eines isolierten Pentacen-Moleküls auf dicken Salzlagen (mindestens 20 Monolagen) aufgenommen. Exemplarisch sind in Abbildung 7-6 zwei solche Spektren dargestellt. Es lässt sich eine Hysterese im Bereich von etwa -2,80 V sowie eine bei etwa +1,72 V identifizieren. Diese

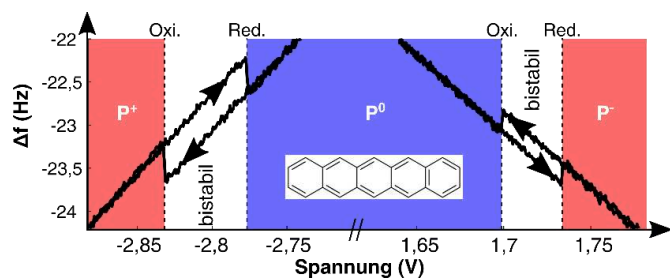


Abbildung 7-6: Ladungszustände des Pentacen-Moleküls (P). Gezeigt sind zwei $\Delta f(V_{DC})$ Spektren eines isolierten Pentacen-Moleküls mit den beiden bistabilen Bereichen der Hysterese (weiß) sowie den Bereichen neutraler (p^0 , blau), negativer (p^- , rot) sowie positiver (p^+ , rot) Ladung. Die Pfeile beschreiben die Vor- und Rückwärtsrichtung der Spannungsrampe, die gestrichelten Linien die Oxidation (Oxi.) und Reduktion (Red.) des Pentacen. Der Einsatz zeigt die chemische Struktur von Pentacen.

beschreiben jeweils die Umladung zwischen neutralem (p^0 , blau) und positiv geladenem Molekül (p^+ , rot) bzw. zwischen neutralem und negativ geladenem Molekül (p^- , rot). Im Bereich der Hysterese ist der Ladungszustand bistabil (weiß), er behält also den jeweils vorher definierten Ladungszustand.

7.6.2 Grenzorbitale von Pentacen

Abbildung 7-7-a,b zeigen die gerechneten Konturen der Grenzorbitale, HOMO und LUMO. Bei Anwendung des AC-STM lassen sich die Übergänge von neutral nach einfach positiv bzw. negativ geladen abbilden, siehe Abbildung 7-7-c,d. Diese entsprechen im Wesentlichen den genannten Grenzorbitalen. Das lässt sich dadurch erklären, dass eben diese Orbitale ein Elektron abgeben bzw. eines aufnehmen können.^[207,208] Die Aufnahmen zeigen bereits aus der Literatur bekannte Aufnahmen der Grenzorbitale auf ultradünnen isolierenden Filmen, siehe Abbildung 7-7-e,f von Repp und Kollegen aus Referenz [204]. Die außerordentlich gute Übereinstimmung vor allem der Knotenebenen ist hier hervorzuheben.

Interessant ist nun, dass auch die entgegengesetzten elektronischen Übergänge aufgenommen werden können – mit einem herkömmlicher STM unmöglich, da dies der Abbildung geladener Moleküle entspricht. Auf leitfähigen Oberflächen würde diese zusätzliche Ladung durch das Substrat ausgeglichen werden, doch hier befinden wir uns auf einem Isolator. Das Ergebnis ist in Abbildung 7-7-g,h zu sehen. Diese Orbitale entsprechen denen des positiv bzw. negativ geladenen Moleküls. Während die Abbildungen auf den ersten Blick den vorher vorgestellten ähneln (vergleiche Abbildung 7-7-c,d), lassen sich bei genauerem Hinsehen leichte Unterschiede feststellen. Der Übergang $P^+ \rightarrow P^0$ zeigt im Gegensatz zu $P^0 \rightarrow P^+$ eine leichte Asymmetrie entlang der kurzen molekularen Achse. Im Übergang $P^- \rightarrow P^0$ ist die relative Intensität der drei Merkmale unterschiedlich zu denen des $P^0 \rightarrow P^-$ Übergangs.

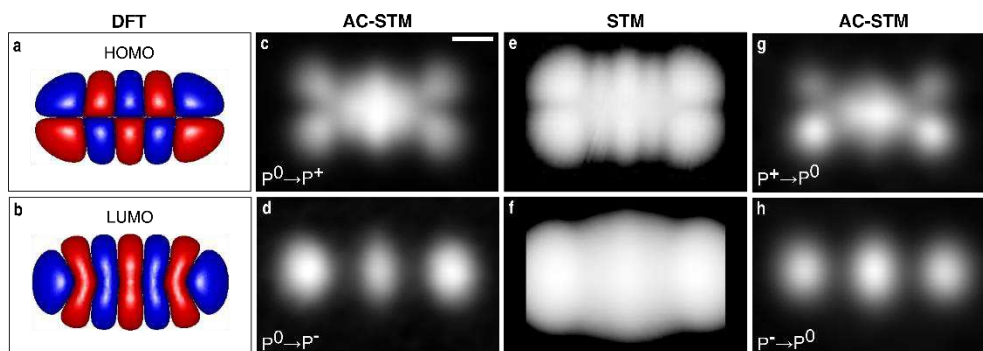


Abbildung 7-7: Vergleich von AC-STM und STM am Pentacen-Molekül. (a,b) Gerechnete Konturen der Grenzorbitale HOMO und LUMO von Pentacen in der Gas-Phase. (c,d) Elektronische Übergänge, aufgenommen im AC-STM-Verfahren mit derselben metallischen STM-Spitze: (c) $P^0 \rightarrow P^+$ [$V_{DC} = -2,80$ V; $V_{AC} = 1,4$ V_{pp}; $\Delta z = 1$ Å]; (d) $P^0 \rightarrow P^-$ [$V_{DC} = 1,87$ V; $V_{AC} = 1$ V_{pp}; $\Delta z = 2$ Å]. Die Übergänge entsprechen dem HOMO (a) und LUMO (b). Zum Vergleich sind HOMO (e) und LUMO (f) aus Referenz [204] mit herkömmlichem STM dargestellt, aufgenommen auf ultradünnem NaCl-Film. (g) $P^+ \rightarrow P^0$ [$V_{DC} = -2,90$ V; $V_{AC} = 1,6$ V_{pp}; $\Delta z = -0,2$ Å]; (h) $P^- \rightarrow P^0$ [$V_{DC} = 1,87$ V; $V_{AC} = 1,5$ V_{pp}; $\Delta z = 2$ Å]. Δz bezieht sich auf einen AFM-Sollwert von $\Delta f = -3.2$ Hz bei $V_{DC} = 0$ V. Längsbalken 5 Å.

7.6.3 Interpretation der Ergebnisse

Die Abbildung des elektronischen Übergangs $P^0 \rightarrow P^-$ zeigen nahezu identische Abbildungsmöglichkeiten im Vergleich zu herkömmlichem STM auf ultradünnen Salzsichten.^[204] Zusätzlich kann der gegensätzliche Prozess im AC-STM beobachtet werden. Es zeigt sich, dass für die Übergänge $P^- \rightarrow P^0$ leichte Veränderungen der Intensitäten zu erkennen sind. In Abschnitt 7.7 wird erst noch zu beweisen sein, dass wir wirklich selektiv die jeweiligen elektronischen Übergänge abbilden können. Dies vorausgesetzt, lassen die in Abbildung 7-7 gezeigten Ergebnisse den Schluss zu, dass die molekularen Orbitale im geladenen Fall stärker lokalisiert sind. Dies ist insbesondere für den Übergang $P^- \rightarrow P^0$ erkennbar: die Intensität des inneren Merkmals hat sich im Vergleich zu den äußeren und im Vergleich zum entgegengesetzten Übergang erhöht, was für eine gestiegene Zustandsdichte im Zentrum des Moleküls spricht. Dies könnte etwa durch polaronische Effekte des Substrats erklärt werden. Der ionische NaCl-Kristall ist leicht polarisierbar und verändert auf Grund der Ladung des Moleküls seine geometrische Struktur um das Molekül. Dies ist etwa für Gold-Adatome auf NaCl-Filmen beobachtet worden und bewirkt eine Stabilisierung und Lokalisierung der Ladung vorwiegend im Zentrum des Moleküls oder – wie im Fall des Übergangs $P^+ \rightarrow P^0$ – eine Veränderung der Molekülstruktur entlang seiner kurzen Achse.^[190] Die Unterschiede in den jeweils entgegengesetzten Übergängen wurden für verschiedene Moleküle und verschiedene STM-Spitzen wiederholt festgestellt, daher können Asymmetrien in den Spitzen oder rein geometrische Adsorptionseffekte der Moleküle ausgeschlossen werden.

7.7 Der Jahn-Teller Effekt von Cu-Phthalocyanin

Wie im vorhergehenden Abschnitt erklärt, muss erst bewiesen werden, dass das AC-STM selektiv auf die jeweils nur einen Übergang ist. Dies soll anhand der Ausprägung des Jahn-Teller Effekts (JTE) im Cu-Phthalocyanin Molekül (CuPc) demonstriert werden. Zunächst wird dafür der Jahn-Teller Effekt erläutert.

7.7.1 Grundlagen

Der JTE geht auf H. A. Jahn und E. Teller zurück und wurde von ihnen bereits 1937 theoretisch vorhergesagt.^[209] Heute ist dieser Effekt vor allem in der Koordinationschemie von Bedeutung

und Gegenstand der Forschung.^[210–212] Speziell sein Einfluss auf die Leitfähigkeit in C_{60} -Molekülen wurde kontrovers diskutiert und unter anderem mittels SPM-Techniken untersucht.^[213–220]

Anschaulich kann die Auswirkung des JTE an einer oktaedrischen Verbindung wie dem $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ gezeigt werden. Die Elektronenkonfiguration von Kupfer ist $[Ar]3d^{10}4s$, jedoch liegt für $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ eine ionische Verbindung vor, wodurch das 4s-Orbital gefüllt wird und dem Cu-Atom nur noch sieben Elektronen in der d-Schale verbleiben. Die Entartung der fünf d-Orbitale $d_{xy,xz,yz,z^2,(x^2-y^2)}$ wird zunächst durch die Ligandenfeldaufspaltung (durch elektrostatische Abstoßung der d-Orbitale des Cu-Atoms von den Liganden) aufgehoben. Dabei werden die $d_{xy,xz,yz}$ -Orbitale energetisch abgesenkt und die $d_{z^2,(x^2-y^2)}$ -Orbitale gehoben. Es ergibt sich die Situation aus Abbildung 7-8-a. Durch eine geometrische Verzerrung, etwa entlang der z-Achse, kann sich die Entartung der $d_{xy,xz,yz}$ -Orbitale weiter aufheben lassen, da sich die Liganden auf der z-Achse weiter vom Metall-Atom und damit von den Orbitalen in z-Richtung entfernen. Diese werden nun begünstigt, solche in der x-y-Ebene (das $d_{(x^2-y^2)}$ -Orbital und das d_{xy} -Orbital) werden energetisch angehoben, siehe Abbildung 7-8-b. Für die Energiebilanz des Systems spielt dies dann eine Rolle, wenn die Orbitale $d_{(x^2-y^2)}$ und d_{z^2} ungleich besetzt sind. Dann wird nur das niedrigere der Orbitale besetzt und es kommt insgesamt zu einem Energiegewinn.

Dieser Effekt kann auch auf zweidimensionale Moleküle angewendet werden.^[221,222] CuPc (Abbildung 7-8-c) etwa besitzt im neutralen Zustand aufgrund der ungeraden Anzahl von Elektronen (durch das Cu-Atom) ein einzeln besetztes Molekülorbital. Dieses ist stark auf dem Cu-Atom lokalisiert, während HOMO und LUMO über die Liganden delokalisiert sind. Es

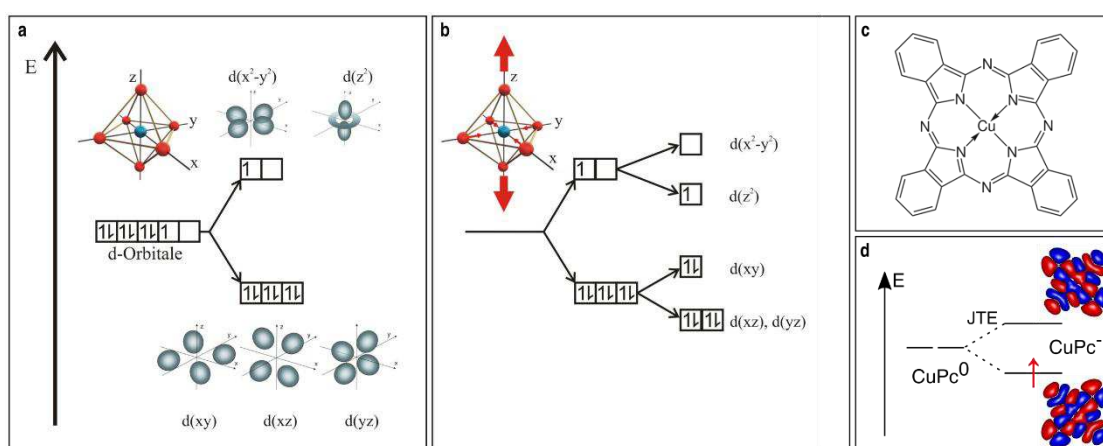


Abbildung 7-8: Der Jahn-Teller Effekt. (a,b) Aufhebung der Entartung der d-Orbitale von $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$. Die Ligandenfeldaufspaltung (a) führt zu einer Absenkung der $d_{xy,xz,yz}$ -Orbitale. Eine Deformation entlang der z-Achse (b) bewirkt durch den JTE eine weitere Aufhebung der Entartung. (c) Schema des CuPc. (d) Der JTE bewirkt eine Aufhebung der Entartung der LUMO des CuPc. Abbildung (a,b) entnommen aus [212].

existieren zwei energetisch entartete LUMO, welche jeweils eine zweizählige Symmetrie aufweisen.^[222] Durch Ladung des Moleküls, CuPc^- , wird durch eine Jahn-Teller Verzerrung die Entartung aufgehoben und nur ein LUMO wird dauerhaft besetzt, siehe Abbildung 7-8-d.

7.7.2 Visualisierung des Jahn-Teller-Effekts im AC-STM

Um zweifelsfrei demonstrieren zu können, dass das AC-STM sensitiv auf nur einen Übergang ist, wurde das System CuPc/NaCl gewählt. Wie beschrieben und bekannt aus der Literatur,^[211,212] kann im CuPc der JTE beobachtet werden in Form eines Symmetriebruchs durch Ladung des Moleküls mit einem zusätzlichen Elektron in die entarteten Orbitale.

Abbildung 7-9-a zeigt den Übergang des neutralen (CuPc^0) ins geladene (CuPc^-) Molekül. Im Wesentlichen kann hier eine Überlagerung der beiden entarteten Molekülorbitale, LUMO und LUMO+1, festgestellt werden. Der Kontrast ist wie im herkömmlichen STM bei der Abbildung des LUMO zu erwarten und entspricht der Überlagerung der durch DFT gerechneten LUMO-Orbitale, siehe Abbildung 7-9-c. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die beiden LUMO entartet sind und somit ein Elektron in jedes tunneln kann. Eine Aufhebung der Entartung geschieht anschließend. Im Falle von CuPc^- , Abbildung 7-9-b, kann eine Reduzierung der Symmetrie festgestellt werden. Dies entspricht der Abbildung nur eines der beiden vormals entarteten Molekülorbitale, siehe Abbildung 7-9-d. Dabei wird stets dasselbe LUMO bevölkert, was wir auf externe Einflüsse wie etwa durch das Substrat zurückführen.

Dies zeigt klar, dass im AC-STM tatsächlich nur derjenige Redox-Übergang abgebildet wird, welcher vom der Oberfläche entferntesten Spannungspuls (SET) getragen wird, siehe dazu Abschnitt 7.2.

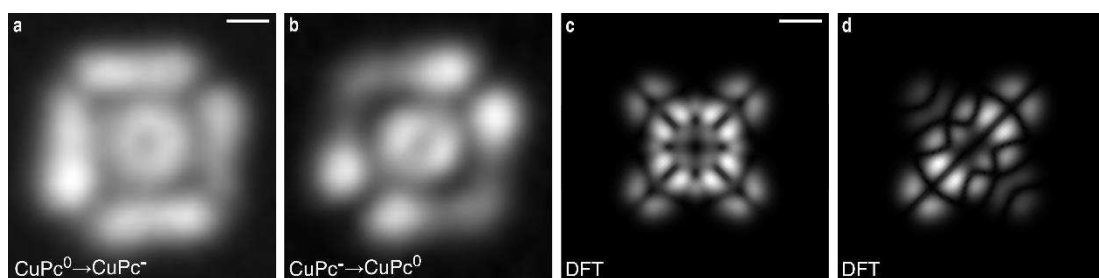


Abbildung 7-9: Der Jahn-Teller Effekt, abgebildet mit dem AC-STM. (a,b) Elektronische Übergänge, aufgenommen mit derselben metallischen Spitze [$A = 0,7 \text{ \AA}$; $V_{DC} = 1,71 \text{ V}$; $V_{AC} = 1,4 V_{pp}$]: (a) $\text{CuPc}^0 \rightarrow \text{CuPc}^-$ [$\Delta z = 1,6 \text{ \AA}$]; (b) $\text{CuPc}^- \rightarrow \text{CuPc}^0$ [$\Delta z = 2,2 \text{ \AA}$]. Δz bezieht sich auf einen AFM-Sollwert von $\Delta f = -1,0 \text{ Hz}$ bei $V_{DC} = 0 \text{ V}$. (c,d) Schnitte in konstanter Höhe des Betragsquadrats der gerechneten LUMO-Konturen für eine Superposition der entarteten LUMOs (c) und des entartungsfreien LUMOs (d). Längenbalken 5 \AA .

7.8 Ladungslokalisierung in TTF-Verbindungen

In Abschnitt 7.6 wurden polaronische Effekte als Grund für die leicht unterschiedlichen Kontraste der jeweils entgegengesetzten Übergänge für Pentacen im AC-STM angeführt. Um solche Effekte eingehender zu studieren, soll im Folgenden der Redox-Übergang eines Moleküls beobachtet werden, bei welchem bereits von einer starken Lokalisierung der Orbitale für neutrale Ladungszustände ausgegangen werden

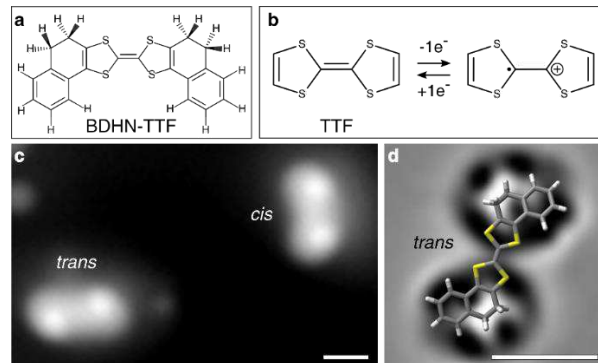


Abbildung 7-10: AFM am BDHN-TTF-Molekül. (a) Chemische Struktur von BDHN-TTF. (b) Erste reversible Oxidation im TTF. (c) Topografische AFM-Abbildung mit CO-Spitze [$\Delta f = -2,3$ Hz; $A = 2$ Å; $V_{DC} = 0$ V] zeigt zwei Isomere (*cis*- und *trans*) des BDHN-TTF. (d) Laplace-gefiltertes AFM-Bild, aufgenommen mit CO-Spitze bei konstanter Höhe [$\Delta z = 2,3$ Å; $A = 2$ Å, $V_{DC} = 0$ V]. Längsbalken 10 Å.

kann. Dafür kommen etwa tetrathiafulvalen-Verbindungen (TTF) in Frage.^[223] Im Folgenden soll der erste reversible Redox-Übergang des Bis(4,5-dihydronaphtho[1,2-D])-TTF (BDHN-TTF, siehe Abbildung 7-10-a) untersucht werden, siehe Abbildung 7-10-b.

7.8.1 AFM am BDHN-TTF

Ein weiterer interessanter Aspekt am AC-STM ist, dass für die Detektion des Tunnelereignisses das AFM verwendet wird. Hier kann das AFM selbstverständlich zusätzlich zur strukturellen Bestimmung von Molekülen verwendet werden. Abbildung 7-10-c zeigt eine topografische AFM-Abbildung. Erkennbar sind zwei Erhöhungen, welche die BDHN-TTF-Moleküle darstellen. Es zeigt sich auch exemplarisch an diesen beiden Molekülen, dass zwei leicht verschiedene Isomere vorliegen. Im *cis*-Fall lassen sich zwei Maxima auf einer Seite des Moleküls erkennen, während im *trans*-Fall diese Erhöhungen diagonal angeordnet sind. Zur genaueren Identifizierung der geometrischen Struktur wurde das AFM mit einem CO-Molekül terminiert.^[21] In einer AFM-Abbildung des *trans*-isomers in konstanter Höhe, siehe Abbildung 7-10-d, wird deutlich, dass diese Erhöhungen durch die abtastenden Wasserstoffe zustande kommen. Somit kann jedem Isomer eine geometrische Strukturformel direkt zugeordnet werden.

7.8.2 AC-STM am BDHN-TTF

Wie erwähnt, sind die Orbitale bereits in der Gas-Phase stark im TTF-Bereich lokalisiert und nach Bestimmung der beiden Isomere, siehe Abbildung 7-11-a,b, kann die AC-STM-Technik auf beide angewendet werden. Der Übergang $TTF^0 \rightarrow TTF^+$, siehe Abbildung 7-11-c,d, zeigt die erwartete starke Einschränkung des Orbitals auf den TTF-Bereich mit nur kleinen Ausprägungen in den Liganden. Der Kontrast zwischen den Isomeren ist bis auf eine leichte, vermutlich geometrisch beeinflusste Asymmetrie im *cis*-Isomer, marginal. Interessant ist jedoch der gegensätzliche Übergang von $TTF^+ \rightarrow TTF^0$, da hier das geladene Molekül untersucht wird. In Abbildung 7-11-e,f sind diese Übergänge der beiden Isomere dargestellt. Die bereits starke Lokalisierung des neutralen Moleküls ist hier nochmals gesteigert und zeigt sich anisotrop. Die Anteile der Liganden sind verschwunden und der Kontrast ist bereits auf das Zentrum des TTF-Bereichs konzentriert. Eine leichte Asymmetrie im *cis*-Isomer ist ähnliche wie im neutralen Molekül zu beobachten.

7.8.3 Interpretation der Ergebnisse

Wie in Abschnitt 7.6.3 vermuten wir auch hier polaronische Effekte als Grund für die starke Lokalisierung nach Einbringung einer zusätzlichen Ladung. Ähnliches wurde bereits für andere, dielektrische Systeme beobachtet, sowohl auf oxidierten Oberflächen,^[224,225] in wässriger Lösung,^[226] als auch in polaren

Lösungsmitteln.^[227,228] Die treibende Kraft bei diesen Ladungslokalisierungen ist ein Energiegewinn durch Verschiebung von Substratatom (Polaron)^[224] oder durch Solvatisierung.^[226]

Auch hier kann davon ausgegangen werden, dass eine Verschiebung der Ionen im Salz unter dem BDHN-TTF für eine Lokalisierung bereits des neutralen Moleküls

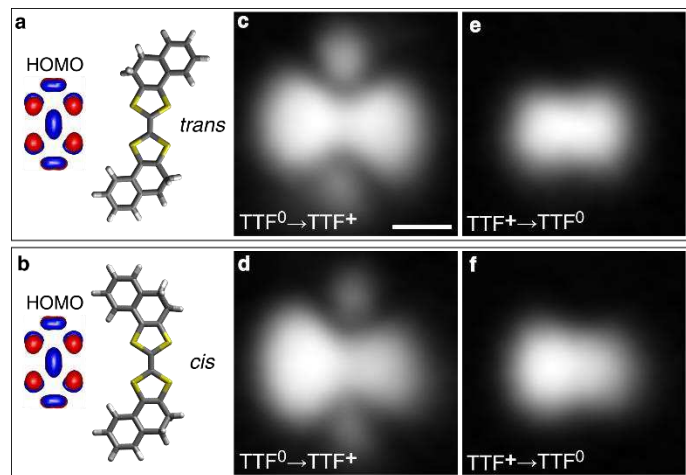


Abbildung 7-11: Ladungslokalisierung im BDHN-TTF-Molekül. (a,b) Strukturmodelle der *trans*- und *cis*-Isomere mit gerechneter HOMO-Kontur für die Gas-Phase. (c-f) Elektronische Übergänge, aufgenommen mit metallischer Spitze [A = 1 Å; V_{AC} = 1 V_{PP}; Δz = 1 Å]: (c) TTF⁰ → TTF⁺ [V_{DC} = -2,12 V]; (d) TTF⁰ → TTF⁺ [V_{DC} = -2,10 V]; (e) TTF⁺ → TTF⁰ [V_{DC} = -2,12 V]; (f) TTF⁺ → TTF⁰ [V_{DC} = -2,10 V]; Δz bezieht sich auf einen AFM-Sollwert von Δf = -2,8 Hz bei V_{DC} = 0 V. Längsbalken 5 Å.

verantwortlich ist und diese Lokalisierung wird weiter verstärkt, wenn das BDHN-TTF geladen wird.

Weiter zeigt diese Studie eindrucksvoll die Möglichkeiten, welche sich aus der Kombination von AFM für eine geometrische und AC-STM für eine elektronische Untersuchung vollständig isolierter Moleküle ergeben.

7.9 Geometrische Änderungen durch Ladungsprozesse im AC-STM

Wie bereits für die Isomeriebestimmung der TTF-Verbindungen im vorhergehenden Abschnitt, lässt sich die Kombination von AFM und AC-STM auf Isolatoren für kombinierte Untersuchungen sowohl der geometrischen wie auch der elektronischen Struktur von Molekülen nutzen. Im Folgenden sollen geometrische Änderungen von Molekülen durch Ladungsprozesse untersucht werden.

7.9.1 Abflachung des Sexiphenyl

Phenylketten zeigen eine Abhängigkeit des Drehwinkels zwischen den Phenyleinheiten von der Ladung des Moleküls. Dies liegt an einer Änderung der Kopplung zwischen den Phenylringen. Diese Winkel wurden etwa für Biphenyl im anionischen (6°), kationischen (20°) und neutralen (38°) Zustand in der Gas-Phase untersucht.^[229,230] Im Folgenden soll versucht werden, aus der Kombination von AFM und AC-STM eine Konformationsänderung im Sexiphenyl (6P) nachzuweisen. Dieses Molekül besteht aus sechs Phenyl-Ringen. Es stellt sich die Frage, ob die zusätzliche Ladung in der Kette delokalisiert ist und sich etwaige Winkeländerungen uniform auf die längere Molekülkette auswirken oder ob die Effekte eher lokal zu beobachten sind.

Die Ergebnisse aus AFM und AC-STM Messungen ist in Abbildung 7-12 zu sehen. Im AC-STM, Abbildung 7-12-a, erkennt man für den $6P^0 \rightarrow 6P^+$ -Übergang eine leichte Lokalisierung der Zustände im Zentrum des Moleküls sowie auf den äußersten Ringen. Das AFM bei konstanter Spannung knapp unterhalb des bistabilen Bereichs und ebenfalls mit metallischer Spitze, siehe Abbildung 7-12-c, zeigt im Wesentlichen eine Linie attraktiver Wechselwirkung. Bei genauerem Hinsehen erkennt man aber eine leichte Zick-Zack-Form. Dies wird deutlicher, wenn das AFM-Bild Laplace-gefiltert wird, siehe Abbildung 7-12-e. Die inneren vier Phenyl-Ringe scheinen

gegeneinander gedreht zu sein, während die äußersten beiden Ringe etwas flacher sind. Dies kommt durch die sterische Hinderung der Wasserstoffterminierungen jeweils benachbarter Phenyl-Ringe zustande. Es ergibt sich das in Abbildung 7-12-g gezeigte Schema für $6P^0$.

Der Übergang $6P^+ \rightarrow 6P^0$ zeigt im AC-STM, siehe Abbildung 7-12-b, eine stärkere Lokalisierung der Zustände im zentralen Bereich des Moleküls, die äußersten Phenyl-Ringe scheinen weniger beteiligt. Dies kann auf bereits beschriebene polaronische Effekte des NaCl-Substrats zurückgeführt werden, vgl. Abschnitt 7.8.2. Im AFM, Abbildung 7-12-d, erkennt man für Spannungen oberhalb des bistabilen Bereichs eine Veränderung ebenfalls im Zentrum des Moleküls. Deutlicher ist dies im Laplace-gefilterten Bild zu erkennen, siehe Abbildung 7-12-f. Die beiden mittleren Phenyl-Ringe scheinen zum einen flacher, zum anderen weniger attraktiv, was auf eine größere Entfernung von der Metallspitze schließen lässt. Durch die Ladung scheint sich der Winkel zwischen den beiden Ringen geändert zu haben. Dass dies im Wesentlichen nur die mittleren Ringe betrifft, kann einhergehen mit der Lokalisierung der Zustände im Zentrum des Moleküls, welche im AC-STM beobachtet werden konnten. Es ergibt sich damit das in Abbildung 7-12-h gezeigte Schema für $6P^+$: während die äußeren vier Phenyl-Ringe mehr oder weniger identisch zum ungeladenen Molekül sind, sind die inneren beiden Ringe nahezu flach und adsorbieren näher an der NaCl-Oberfläche.

Anhand der konformativen Änderung des 6P-Moleküls konnte hier ein weiteres Mal eindrücklich gezeigt werden, welche Möglichkeiten sich aus der Kombination von AC-STM und AFM ergeben, analog zur Kombination von STM und AFM auf dünnen isolierenden Schichten, wie etwa von Schuler und Kollegen.^[231]

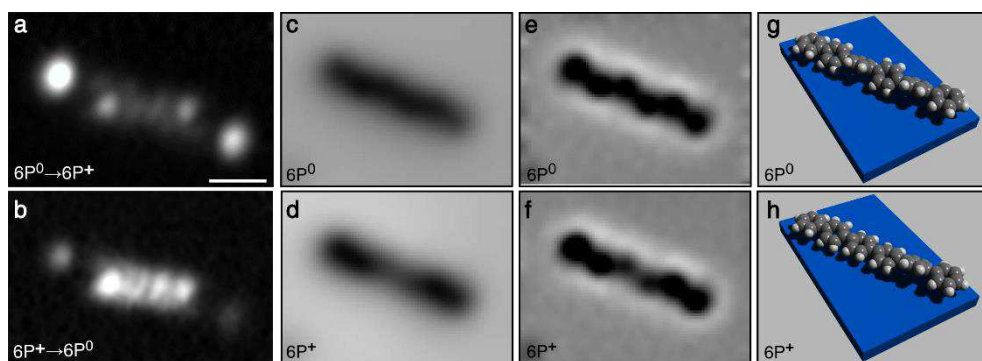


Abbildung 7-12: AC-STM und AFM am 6P. (a,b) Elektronische Übergänge, aufgenommen mit metallischer Spitze ($A = 1 \text{ \AA}$): (a) $6P^0 \rightarrow 6P^+$ [$V_{DC} = -3,32 \text{ V}$; $V_{AC} = 1,4 \text{ V}_{pp}$; $\Delta z = 2,7 \text{ \AA}$]; (b) $6P^+ \rightarrow 6P^0$ [$V_{DC} = -3,41 \text{ V}$; $V_{AC} = 1,6 \text{ V}_{pp}$; $\Delta z = 2,9 \text{ \AA}$]. (c,d) AFM-Abbildung mit metallischer Spitze bei $V_{DC} = -3,2 \text{ V}$ und $V_{DC} = -3,55 \text{ V}$, $\Delta z = 2,7 \text{ \AA}$. (e,f) Laplace-gefilterte Abbildungen aus (c,d). Δz bezieht sich auf einen AFM-Sollwert von $\Delta f = -1 \text{ Hz}$ bei $V_{DC} = 0 \text{ V}$. (g,h) Schemata des $6P^0$ und $6P^+$. Längenbalken 10 \AA .

7.9.2 Rotation des CuPc

Neben dem JTE lässt sich am System CuPc auf NaCl ein weiterer Effekt untersuchen. Je nach Adsorptionsposition kann beobachtet werden, dass sich die Anzahl der Knotenebenen bei resonanter Abbildung des CuPc⁰ verdoppelt. Dieser Effekt wurde bereits für MgPc und CuPc auf dünnen isolierenden Schichten beobachtet.^[212,232] Bei Abbildung des LUMO oder HOMO etwa von MgPc zeigte sich die doppelte der erwarteten Knotenebenen; zusätzlich waren die vorhandenen Knotenebenen leicht verschmiert, das Zentrum des Moleküls dennoch stabil abbildbar. Dies ließ auf eine Rotation des Moleküls während der Abbildung um 20° schließen. Bei Spannungen in der Bandlücke konnte das Molekül stabil abgebildet werden, jedoch fand es sich in zwei unterschiedlichen Winkeln von ebenfalls 20° zueinander, siehe Abbildung 7-13.

Dies konnte wie folgt erklärt werden: durch das resonante Tunneln können inelastische Prozesse aktiviert werden, welche das Molekül zum Wechsel zwischen den zwei präferierten Adsorptionswinkeln bringt. Es gibt also ein Doppelmuldenpotential und die Barriere kann durch inelastische Prozesse im Molekül beidseitig überwunden werden. Im Folgenden soll jedoch gezeigt werden, dass dies nicht der Fall ist. Vielmehr gibt es einen intermediären, metastabilen Rotationswinkel des Moleküls. Diesen Winkel kann das Molekül allerdings nur im geladenen Zustand einnehmen und konnte daher mit herkömmlichen STM-Verfahren nicht abgebildet werden. Erst die AC-STM-Technik ermöglicht hier Einblicke in die Orbitalstruktur und damit Rückschlüsse auf die geometrische Lage des Moleküls im geladenen Zustand.

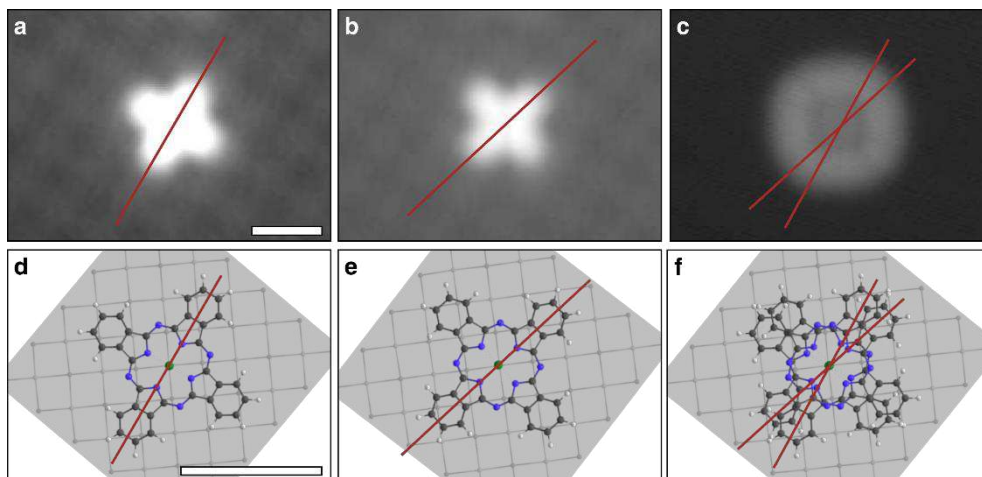


Abbildung 7-13: STM-Abbildung von MgPc. (a,b) Abbildungen bei einer Spannung von 100 mV zeigen die zwei unterschiedlichen Winkel des Moleküls zum Salzgitter; entnommen aus Referenz [212]. (c) Bei einer Spannung von 650 mV zeigt sich das entartete LUMO, jedoch mit vier Knotenebenen statt zweien. (d,e,f) Schemata der drei Konfigurationen aus (a,b,c) mit Cl (hellgrau), Na (grau), Mg (grün), C (schwarz), N (blau), H (weiß). Die roten Linien zeigen die jeweiligen Achsen an. Längsbalken 10 Å.

Wird der Übergang $\text{CuPc}^0 \rightarrow \text{CuPc}^-$ im AC-STM abgebildet, zeigt sich die oben beschriebene Verdoppelung der Knotenebenen, gedreht um einen Winkel von $25^\circ \pm 3^\circ$, siehe Abbildung 7-14-a,c. Interessant ist allerdings, dass nun auch der entgegengesetzte Übergang im AC-STM betrachtet werden kann, siehe Abbildung 7-14-b,d. Hier zeigt sich etwas Konträres zur bisherigen Erklärung: die Abbildung erinnert an das entartungsfreie LUMO aus Abschnitt 7.7 und es zeigt sich mit nur einer Knotenebene. Dies bedeutet, dass das Molekül im geladenen Zustand nicht rotiert. Vielmehr ist die Knotenebene gerade im Zentrum der beiden Knotenebenen des CuPc^0 , vergleiche Abbildung 7-14-c,d. Damit entsteht ein neues Gesamtbild für die Rotation von CuPc auf NaCl, siehe Abbildung 7-14-e. Ausgehend vom bereits erwähnten Doppelmuldenpotential für CuPc^0 besteht die Möglichkeit, das Molekül zu laden, CuPc^- . Im geladenen Zustand kann das Molekül die intermediäre Position einnehmen, die im AC-STM beobachtet wird. Nach dem Entladevorgang kann das Molekül sich wieder um $\pm 12,5^\circ$ drehen.

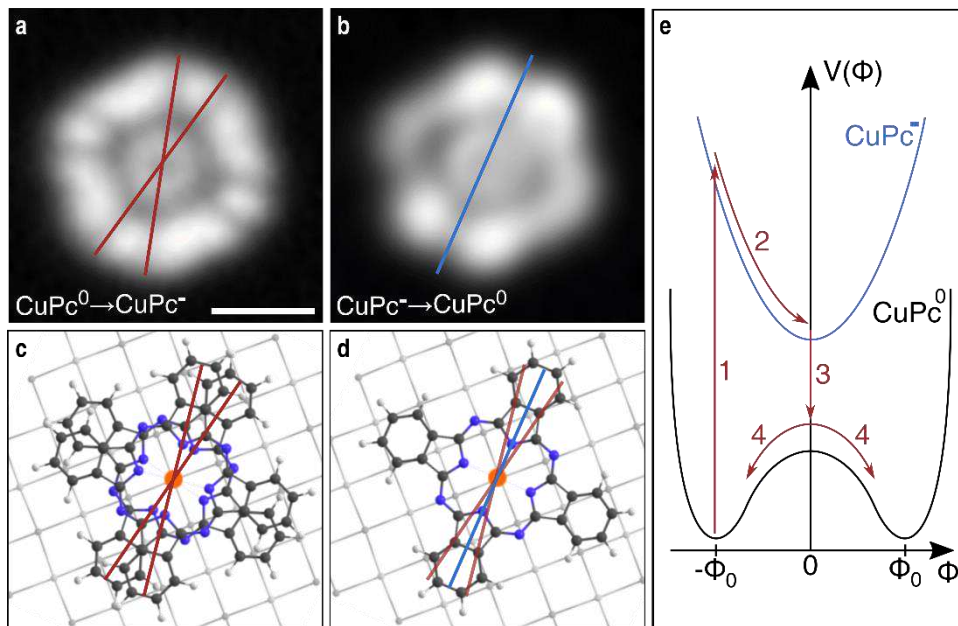


Abbildung 7-14: AC-STM am CuPc. (a,b) Elektronische Übergänge, aufgenommen mit metallischer Spitze; [$A = 1 \text{ \AA}$; $V_{\text{DC}} = 1,0 \text{ V}$]; (a) $\text{CuPc}^0 \rightarrow \text{CuPc}^-$ [$V_{\text{AC}} = 0,75 \text{ V}_{\text{pp}}$; $\Delta z = 3,7 \text{ \AA}$]; (b) $\text{CuPc}^- \rightarrow \text{CuPc}^0$ [$V_{\text{AC}} = 1 \text{ V}_{\text{pp}}$; $\Delta z = 4,4 \text{ \AA}$]; Δz bezieht sich auf einen AFM-Sollwert von $\Delta f = -1,5 \text{ Hz}$ bei $V_{\text{DC}} = 0 \text{ V}$. Die roten Linien markieren zwei Knotenebenen, gedreht um ca. 20° . (c,d) Schemata der Konfigurationen aus (a,b) mit Cl (hellgrau), Na (grau), Cu (orange), C (schwarz), N (blau), H (weiß). Die blaue Linie markiert die Knotenebene aus (b), die roten diejenigen aus (a). Längsbalken 10 \AA . (e) Potentialschema des Übergangs: das neutrale CuPc^0 wird geladen (1) und kann danach rotieren (2); nach dem Entladen (3) kann es in die beiden bekannten Konfigurationen $\pm \Phi_0$ rotieren (4). Abbildung (e) ist teilweise aus Referenz [233] übernommen.

7.10 Abbildung höherer Ladungszustände

Wie eingangs (Abschnitt 7.1.2) erwähnt, können mittels AC-STM elektronische Übergänge abseits des Grundzustands abgebildet werden. In den bisherigen Abschnitten wurden dennoch nur Übergänge gezeigt, welchen den Grundzustand beinhalten. Nachfolgend wird das AC-STM am CuPc auf NaCl angewendet und die Umladung eines zweiten Elektrons beobachtet.

7.10.1 Höhere Ladungszustände am CuPc

In $\Delta f(V_{DC})$ -Spektren eines isolierten CuPc-Moleküls auf dicken Salzlagen können für positive Bias-Spannungen zwei Hysteresen, also bistabile Bereiche festgestellt werden, siehe Abbildung 7-15-a,b. Diese liegen bei etwa +1,01 V sowie bei +2,32 V. Sie beschreiben jeweils die Umladung zwischen neutralem (p^0 , blau) und einfach negativ geladenem Molekül (p^- , rot) bzw. zwischen einfach negativ und zweifach negativ geladenem Molekül (p^{2-} , grün). Die jeweiligen Übergänge sollen nun mittels AC-STM abgebildet werden. Fraglich ist zunächst, ob das zweite Elektron im selben Orbital lokalisiert wird (Abbildung 7-15-c), oder ob das bisher unbesetzte, durch den JTE gehobene Orbital (vormals LUMO+1, Abbildung 7-15-d) besetzt wird. Letzteres kann durch eine Umorganisation der molekularen Orbitale durch das zusätzliche Elektron sowie durch die Coulomb-Abstoßung möglich werden.

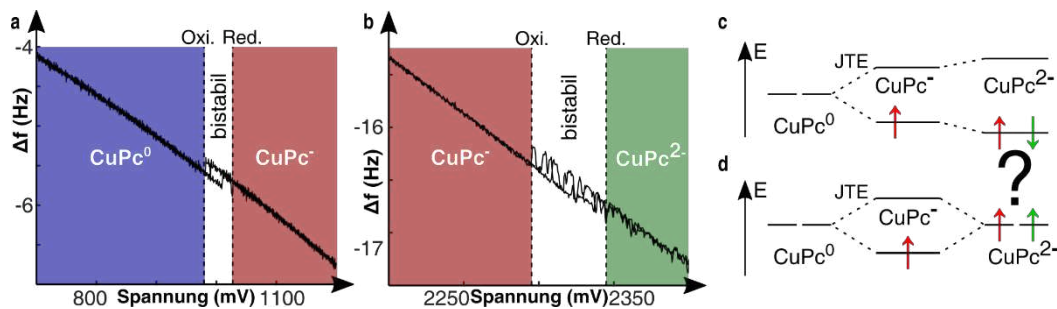


Abbildung 7-15: Höhere Ladungszustände des CuPc. (a,b) Gezeigt sind zwei $\Delta f(V_{DC})$ Spektren eines isolierten CuPc-Moleküls. Beide weisen einen bistabilen Bereich mit Hysterese auf (weiß). Das CuPc kann in die Ladungszustände neutral ($CuPc^0$, blau), einfach negativ geladen ($CuPc^-$, rot) sowie zweifach negativ ($CuPc^{2-}$, grün) gebracht werden. Die gestrichelten Linien zeigen die Oxidation (Oxi.) und Reduktion (Red.) des CuPc. (c,d) Das zweite injizierte Elektron kann im selben Orbital (vormals LUMO) lokalisiert sein (c), oder im vormaligen LUMO+1 (d).

7.10.2 Abbildung mittels AC-STM

Abbildung 7-16-a zeigt eine AC-STM Abbildung des zweiten bistabilen Bereichs aus Abbildung 7-15-b, es wird der Übergang $\text{CuPc}^- \rightarrow \text{CuPc}^{2-}$ abgebildet. Das zweite zusätzliche Elektron scheint dasselbe, durch den JTE abgesenkte Orbital zu bevölkern, siehe Einsatz in Abbildung 7-16-a (Übergang $\text{CuPc}^0 \rightarrow \text{CuPc}^-$, entnommen aus Abbildung 7-14-b). Interessant ist, dass auch der

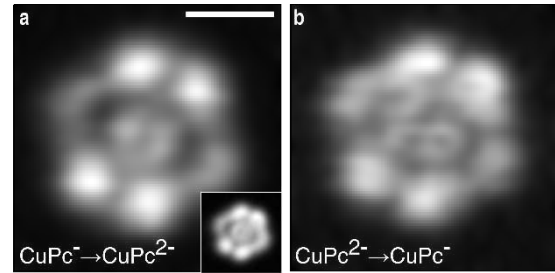


Abbildung 7-16: Abbildung höherer Ladungszustände des CuPc. (a,b) [$A = 1 \text{ \AA}$; $V_{\text{DC}} = 2,3 \text{ V}$]: (a) $\text{CuPc}^- \rightarrow \text{CuPc}^{2-}$ [$\Delta z = 4 \text{ \AA}$; $V_{\text{AC}} = 0,9 \text{ V}_{\text{pp}}$]; (b) $\text{CuPc}^{2-} \rightarrow \text{CuPc}^-$ [$\Delta z = 4,8 \text{ \AA}$; $V_{\text{AC}} = 1 \text{ V}_{\text{pp}}$]; der Einsatz in (a) zeigt den Übergang $\text{CuPc}^0 \rightarrow \text{CuPc}^-$. Δz bezieht sich auf einen AFM-Sollwert von $\Delta f = -1,5 \text{ Hz}$ bei $V_{\text{DC}} = 0 \text{ V}$. Längenbalken 10 \AA .

gegensätzliche Übergang in Abbildung 7-16-b dieselbe Kontur aufweist. Das Elektron verbleibt also in diesem Orbital und es kommt nicht zu einer energetischen Absenkung eines anderen Orbitals durch die zusätzliche Ladung. Der Übergang $\text{CuPc}^{2-} \rightarrow \text{CuPc}^-$ zeigt sich dennoch deutlich verrauschter als $\text{CuPc}^- \rightarrow \text{CuPc}^{2-}$. Dies zeigte sich bereits an der Hysterese dieses Übergangs, siehe Abbildung 7-15-b. Darüber hinaus zeigt sich in Abbildung 7-16, dass die Abbildung des molekularen Orbitals im zweifach negativ geladenen Fall (Abbildung 7-16-b) eine geringere räumliche Ausdehnung aufweist als im einfach negativ geladenen (Abbildung 7-16-a). Dies kann, wie bereits in den Abschnitten 7.6 und 7.8 erwähnt, auf polaronische Effekte, verursacht durch die zusätzliche Ladung, zurückgeführt werden.

7.11 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem dritten Teil meiner Doktorarbeit konnte gezeigt werden, wie die Verbindung von STM und AFM durch die Kopplung von elektronischen Übergängen mittels kurzer Spannungspulse an die Resonanzfrequenz des AFM die Abbildung elektronischer Übergänge von isolierten Adsorbaten ermöglicht, während man dabei volle Kontrolle über den Redox-Übergang behält. Diese Technik, AC-STM genannt, ermöglicht damit die Untersuchung elektronischer Zustände von vollständig isolierten Molekülen auch außerhalb ihres Gleichgewichtszustandes.

Während durch die Ermittlung des bistabilen Bereichs eine Aussage über die Redox-Energie möglich wird, konnten außerdem polaronische Effekte in Pentacen untersucht werden. Weiter konnten die bereits im Grundzustand stark lokalisierten molekularen Orbitale des BDHN-TTF Moleküls abgebildet und deren anisotrope Lokalisierung durch eine zusätzliche Ladung beobachtet werden. Durch die Ausprägung des Jahn-Teller Effekts konnte eindrücklich gezeigt werden, dass durch die Sensitivität des Übergangs durch den SET-Puls volle Kontrolle über die Richtung des abzubildenden Übergangs besteht – ganz im Gegensatz zu herkömmlichen STM-Methoden.

Zusätzlich ist die Implementierung denkbar einfach, da neben einem STM/AFM mit dem heute sehr gebräuchlichen qPlus-Sensor nur ein kommerzieller Pulsgenerator sowie ein Bias-tee benötigt werden. Danach sollte sich ein AC-STM in jedem Aufbau realisieren lassen.

Ein weiterer, großer Fortschritt in der Rastermikroskopie wäre eine Spektroskopiemethode mittels AC-STM, welche der Rastertunnel-Spektroskopie nahekommt, also etwa genaue Redox-Energien liefert. An solch einer Spektroskopiemethode wird derzeit in unserer Arbeitsgruppe gearbeitet.

Insgesamt konnten die Einschränkungen einer leitfähigen Probe im STM aufgehoben werden, was ein weites Feld künftiger Experimente öffnen sollte. Komplexe Redox-Übergänge und radikale Moleküle könnten somit analysiert und polaronische Effekte quantifiziert werden. Weiter denkbar wäre eine Kombination des AC-STM mit spin-aufgelösten (siehe Kapitel 6 in Teil II) oder ultraschnellen Methoden.^[234] Dabei ist das AC-STM keineswegs auf die Untersuchung von Molekülen beschränkt. Auch andere, für die Grundlagenforschung hochinteressante Gebiete wie Dotierungen in Oxiden, Störstellen in dicken Salzfilmen oder katalytische Nanopartikel auf Isolatoren könnten orts- und energieaufgelöst analysiert werden.

8 Zusammenfassung

„Die letzte Hand an sein Werk legen, das heißt verbrennen“
(Georg Christoph Lichtenberg) [235]

In dieser Arbeit wurden verschiedene Systeme mittels Tieftemperatur-Rastertunnel- sowie Rasterkraftmikroskopie und –spektroskopie untersucht. Weiter wurde ein Rastertunnelmikroskop für Temperaturen unter 2 K und Magnetfelder bis 9 T aufgebaut. Schließlich wurde eine neue rastermikroskopische Methode zur Abbildung molekularer elektronischer Übergänge auf Isolatoren entwickelt und ihre vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten dargestellt.

Der erste Abschnitt (**Teil I**) beinhaltet eine kurze Einführung in die **experimentellen Methoden** dieser Arbeit. Es werden Studien präsentiert, welche an konventionellen Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopen durchgeführt wurden.

Am System Cu/Cu(111) wurde versucht, elektronische Oberflächenzustände mittels kraftmikroskopischen Methoden zu detektieren. Es wurden Simulationen an **Quantenresonatoren** den Kelvin-Kraftmessungen gegenübergestellt. Gute Übereinstimmungen ließen sich für verschiedene Resonatoren und Spitzenterminierungen finden. Dies spricht prinzipiell für eine Messbarkeit der Oberflächenzustände, jedoch sind die Unterschiede zwischen den Simulationen und den Experimenten nicht von der Hand zu weisen. Weitere Messungen an anderen, experimentell schwieriger umzusetzenden Resonatoren, könnten hier eine eindeutige Aussage liefern.

Ebenfalls mittels Kelvin-Kraftspektroskopie, verbunden mit Rastertunnelaufnahmen, wurde am System Ir(ppy)₃/Cu(111) der **Grenzflächendipol** untersucht. Diese Moleküle sind besonders in der organischen Elektronik von Bedeutung, jedoch waren bislang die genaue Adsorptionsgeometrie auf Metalloberflächen und damit einhergehend die Ausrichtung seines inhärenten Dipols ungeklärt. Durch Vergleich von Rastertunnelaufnahmen mit Simulationen konnten erstmals die genaue Adsorption bestimmt und damit der Dipol berechnet werden. Eine

Verifizierung konnte mittels Kelvin-Kraftspektroskopie erreicht werden. Es wurde festgestellt, dass der Dipol stets senkrecht aus der Oberfläche zeigt, trotz Vorhandensein mehrerer Isomere.

Einen tiefen Einblick in die **Bindungsmotive von metall-organischen Verbindungen** auf Metalloberflächen konnte am System Cu+Phenazin/Cu(111) erreicht werden. Es musste festgestellt werden, dass sich sowohl die im Rasterkraftmikroskop beobachtete Bindungsgeometrie als auch der durch theoretische Methoden offenbarte Ladungstransfer nicht mit dem Begriff der Koordination des freien Elektronenpaares in Einklang bringen lässt. Es wurde hier beobachtet, dass es zu einer Hybridisierung molekularer Grenzorbitale und damit zu einem gegensätzlichen Ladungstransfer (vom Metall zum Molekül) kommt. Diese Hybridisierung konnte auch experimentell nachgewiesen werden: eine Rastertunnelaufnahme bei geringen Bias-Spannungen zeigte eindeutig die Konturen des sonst unbesetzten untersten Molekülorbitals. Außerdem tritt die Hybridisierung in ähnlichem Maße für die drei beobachteten Systeme Ph, CuPh, Cu₂Ph/Cu(111) auf, jedoch kann eine Repulsion der molekularen Elektronen von denen der Metalloberfläche durch Anhebung des Moleküls verringert werden. Dies geschieht über die Bindung an ein bzw. zwei Metall-Atome.

Im **Teil II** wurde der Aufbau eines **Spin-polarisierten Rastertunnelmikroskops** für Temperaturen unter 2 K und Magnetfelder von bis zu 9 T vorangetrieben. Umfangreiche und konzeptionelle Änderungen am bisherigen Design des Rasterkopfes mussten erarbeitet und vorgenommen werden. Hier musste besonders der Motor zur Spitzenpositionierung, der *in-situ* Spitzenaustausch sowie die Verkabelung und die thermische Anbindung des Rasterkopfes verändert und optimiert werden. Weitere Änderungen betrafen den Manipulator sowie die Ansteuerungselektronik der Piezoaktuatoren. Erst nach diesen umfassenden Änderungen konnten neue Tests vorgenommen werden. Derzeit befindet sich diese Anlage in einem weiteren Test zur atomaren Abbildung bei Temperaturen unter 2 K. Sollten diese positiv verlaufen, könnten sich erste Experimente an magnetischen Molekülen anschließen.

Im letzten Abschnitt (**Teil III**) wurde eine neue Rastermikroskopie-Methode, die einzel-Elektronen **alternierend ladende Rastertunnelmikroskopie** „AC-STM“, entwickelt. Hier kann auf die sonst für rastertunnelmikroskopische Untersuchungen benötigte Einschränkung leitfähiger Substrate vollständig verzichtet werden. Dies gelingt durch ein Vor- und Zurücktunneln einzelner Elektronen zwischen einer leitfähigen, geerdeten Spitze und dem zu untersuchenden, isolierten

Molekül – ein Strom zwischen Spitze und Substrat fließt zu keinem Zeitpunkt, da sich das Molekül auf dicken (mehr als 20 Einzellagen) Isolatoren befindet.

Mit dieser neuen Technik wurde zunächst am System **Pentacen/NaCl** die qualitative Gleichwertigkeit der Abbildungsmöglichkeiten gegenüber herkömmlichen Rastertunnelaufnahmen von Pentacen/NaCl (2 Monolagen)/Cu(111) gezeigt. Weiter konnten auch die gegensätzlichen elektronischen Übergänge dargestellt werden, was einer Abbildung molekularer Orbitale von geladenen Spezies entspricht und mit herkömmlichen Verfahren nicht möglich war. Es konnte außerdem gezeigt werden, wie aufgrund polaronischer Effekte die Zustände des geladenen Moleküls räumlich eingeschränkt waren.

Um zweifelsfrei die Selektivität einzelner Redox-Übergänge demonstrieren zu können, wurde der **Jahn-Teller Effekt** im Cu-Phthalocyanin Molekül auf NaCl untersucht. Durch den Jahn-Teller Effekt wird sichergestellt, dass die erwarteten molekularen Orbitalkonturen der Vorwärts- und der Rückwärtsrichtung sich deutlich unterscheiden. Dies konnte experimentell nachgewiesen werden.

Eine erste, für die Grundlagenforschung interessante Anwendung der vorgestellten Technik wurde am System **BDHN-TTF/NaCl** gezeigt. Dieses Molekül weist zwei Isomere auf und besitzt bereits im ungeladenen Zustand stark auf den zentralen TTF-Bereich lokalisierte molekulare Orbitale. Dies konnte mit dem AC-STM dargestellt werden. Die Abbildung der geladenen Moleküle offenbarte eine nicht nur verstärkte, sondern auch anisotrope räumliche Einschränkung der Orbitale.

Wie für herkömmliche Rastermikroskopie konnte auch hier gezeigt werden, wie eine Kombination des AC-STM mit der Rasterkraftmikroskopie neue Einblicke in molekulare Vorgänge ermöglicht. Am Beispiel von **Sexiphenyl/NaCl** zeigte sich im AC-STM eine starke Lokalisierung molekularer Orbitale einhergehend mit einer im Rasterkraftmikroskop beobachteten geometrischen Änderung dieser Kette im Zentrum.

Am System **Cu-Phthalocyanin/NaCl** konnte ein weiterer Effekt beobachtet werden. Bei gewissen Adsorptionsplätzen des Moleküls wurde bei resonanter Abbildung auch schon im herkömmlichen Rastertunnelmikroskop eine Verdoppelung der bereits oben erwähnten, entarteten Molekülorbitale festgestellt. Es wurde geschlussfolgert, dass das resonante Tunneln inelastische Prozesse aktiviert, welche das Molekül zur Rotation zwischen zwei Adsorptionswinkeln anregen. Mittels AC-STM war es nun jedoch möglich auch den geladenen Zustand abzubilden. Es zeigte sich, dass dieser geladene Zustand einen dritten

Adsorptionswinkel bevorzugt und dass bei Entladung des Moleküls dieses sich jeweils zur einen oder anderen Seite drehen kann.

Zuletzt konnte abermals am System Cu-Phthalocyanin/NaCl demonstriert werden, wie auch **höhere elektronische Übergänge**, etwa von einfach zu zweifach negativ geladen, im AC-STM abbildbar sind.

9 Anhang

ABBILDUNGSVERZEICHNIS	XI
ROHDATENVERZEICHNIS	XIII
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	XV
LITERATURVERZEICHNIS	XVII
CURRICULUM VITAE	XXIX
VERÖFFENTLICHUNGEN	XXX
DANKSAGUNG.....	XXXIII

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Schemata des STM.....	9
Abbildung 2-2: Schemata des AFM	11
Abbildung 2-3: Energieschema und $\Delta f(U_{bias})$ -Kurve im KPFS.....	13
Abbildung 2-4: Überblick UHV-Kammer	15
Abbildung 2-5: Kryostat, SPM-Kopf und Sensor.....	16
Abbildung 2-6: Laterale Manipulation von CO-Molekülen auf Cu(111).....	18
Abbildung 3-1: Realteil der Wellenfunktionen in einer Dimension.....	21
Abbildung 3-2: Vergleich von Experiment (links) und Simulation (rechts).....	27
Abbildung 3-3: Aufbau der Simulationen verschiedener Grundformen.....	27
Abbildung 3-4: dI/dV an zwei Quantenresonatoren	29
Abbildung 3-5: Optimierte Resonatoren mit	30
Abbildung 3-6: Simulation und Experiment am symmetrischen Cu-Resonator	31
Abbildung 3-7: Simulation und Experiment am asymmetrischen Cu-Resonator	32
Abbildung 3-8: Simulation und Experiment, dezentriert.....	32
Abbildung 4-1: Chemische Strukturen von Alq_3 und $Ir(ppy)_3$	36
Abbildung 4-2: Bekannte Konformationen von $Ir(ppy)_3$	37
Abbildung 4-3: Zuordnung der Geometrien zu R/L und L`	39
Abbildung 4-4: U_{CPD} im Vergleich von R/L und L`	40
Abbildung 5-1: Aufbau der Komplexe	47
Abbildung 5-2: AFM-Abbildung der Komplexe	48
Abbildung 5-3: Ansichten der optimalen Geometrien der Komplexe.....	49
Abbildung 5-4: Experiment und Simulation der Komplexe	50
Abbildung 5-5: Projizierte Zustandsdichten (PDOS) der Konstituenten.....	50
Abbildung 5-6: Ladungsdichte-Differenzen und STM-Abbildung.....	51
Abbildung 6-1: Konzeption des Rastermikroskops	62
Abbildung 6-2: STM-Kopf von Niko.....	64
Abbildung 6-3: Spitzenaustausch, <i>in-situ</i>	65
Abbildung 6-4: Kryostat, Käfig und Auszug-Mechanismus.....	65
Abbildung 6-5: Mikroskopaufnahmen der Kabelbrüche am STM-Kopf.....	70
Abbildung 6-6: Neuer STM-Kopf	71

Abbildung 6-7: Austauschwerkzeug für den Spitzenhalter	73
Abbildung 6-8: Auszugmechanismus und Käfig	74
Abbildung 6-9: Umlenkrollen des Schiebetors.....	75
Abbildung 6-10: Ansteuerung der Z-Piezos.....	76
Abbildung 6-11: Equipment der UHV-Kammer.....	77
Abbildung 6-12: Temperaturverlauf der Anlage	78
Abbildung 7-1: Ladungsbistabilität in verschiedenen Systemen	84
Abbildung 7-2: Arbeitsprinzip des AC-STM	89
Abbildung 7-3: Experimenteller Aufbau	90
Abbildung 7-4: Detailansicht der Spannungspulse.....	91
Abbildung 7-5: Dissipationssignal als Funktion des Spitze-Probe Abstandes z.....	92
Abbildung 7-6: Ladungszustände des Pentacen-Moleküls (P).....	93
Abbildung 7-7: Vergleich von AC-STM und STM am Pentacen-Molekül.....	94
Abbildung 7-8: Der Jahn-Teller Effekt.....	96
Abbildung 7-9: Der Jahn-Teller Effekt, abgebildet mit dem AC-STM	97
Abbildung 7-10: AFM am BDHN-TTF-Molekül.....	98
Abbildung 7-11: Ladungslokalisierung im BDHN-TTF-Molekül	99
Abbildung 7-12: AC-STM und AFM am 6P.....	101
Abbildung 7-13: STM-Abbildung von MgPc	102
Abbildung 7-14: AC-STM am CuPc	103
Abbildung 7-15: Höhere Ladungszustände des CuPc.....	104
Abbildung 7-16: Abbildung höherer Ladungszustände des CuPc.....	105

Rohdatenverzeichnis

Abbildung	Kurzbeschreibung	Panel	Rohdaten
Abbildung 2-6	Laterale Manipulation	b c	B130809.110036.lat B130815.124737.dat B130815.140855.dat B130815.150109.dat B130815.160933.dat B130816.085635.dat
Abbildung 3-4	dI/dV in der Simulation und im Experiment	a b	B130817.110909.dat 130817.165336.diary.txt
Abbildung 3-6	Resonator #1	a b	D150708.183054.dat D150708.132557.L0xxx.vert
Abbildung 3-7	Resonator #2	a b	D160202.143157.dat D160203.080201.L0xxx.vert
Abbildung 3-8	Resonator #2, dezentral	a b	D160202.143157.dat D160203.211846.L0xxx.vert
Abbildung 4-2	Konformationen des Ir(ppy) ₃		D150521.115802.dat
Abbildung 4-3	Geometrien des Ir(ppy) ₃	g h	B140514.092001.dat B140516.120652.dat
Abbildung 4-4	KPFS am Ir(ppy) ₃	a b c d e f	B140526.131653.dat B140526.095325.L0xxx.vert B140514.170309.dat B140515.161540.dat 140514.165353.diary.txt 140515.160654.diary.txt
Abbildung 5-1	Aufbau der Cu-Ph-Komplexe	a b c d e	D150827.105830.dat D151101.160819.dat D151101.161005.dat D151101.161541.dat D151101.162051.dat
Abbildung 5-2	AFM-Abbildung der Komplexe	c d	D150903.160435.dat D150902.171911.dat
Abbildung 5-4	Experiment und Simulation der Komplexe	a b	D150903.160435.dat D150902.171911.dat
Abbildung 5-6	STM-Abbildung des LUMO	g	D160722.072304
Abbildung 6-12	Temperaturmessungen	a,b	2016-12-07.mat

Abbildung 7-5	Dissipationskanal versus Δz		D180206.134547.vert
Abbildung 7-66	Ladungszustände des Pentacen-Moleküls		D180206.134057.vert D180206.130952.vert
Abbildung 7-7	AC-STM am Pentacen-Molekül	c d g h	D180205.143128.dat D180205.133535.dat D180205.150827.dat D180205.132537.dat
Abbildung 7-9	Jahn-Teller Effekt des CuPc	a b	B180307.100151.dat B180307.125809.dat
Abbildung 7-10	AFM am BDHN-TTF	c d	D180124.092445.dat D180124.103310.dat
Abbildung 7-11	AC-STM am BDHN-TTF	c d e f	D180123.114155.dat D180123.115042.dat D180123.092154.dat D180123.093008.dat
Abbildung 7-12	AC-STM am 6P	a,c b,d	B180307.170227.dat B180307.172321.dat
Abbildung 7-13	STM am MgPc	a b c	A110331.141313.dat A110331.140936.dat A110331.141124.dat
Abbildung 7-14	AC-STM am CuPc	a b	D180126.094536.dat D180126.092603.dat
Abbildung 7-15	Ladungszustände des CuPc	a b	D180125.172946.vert D180126.102512.vert
Abbildung 7-16	AC-STM am geladenen CuPc	a b	D180126.104124.dat D180126.114044.dat

Abkürzungsverzeichnis

SPM	Rastermikroskopie; <i>engl. scanning probe microscopy</i>
STM	Rastertunnelmikroskopie; <i>engl. scanning tunneling microscopy</i>
AFM	Rasterkraftmikroskopie; <i>engl. atomic force microscopy</i>
KPFS	Kelvin-Kraftspektroskopie; <i>engl. Kelvin probe force spectroscopy</i>
FM	Frequenzmoduliert
PLL	Phasenarretierte Rückkopplung; <i>engl. phase-locked loop</i>
CPD	Kontaktpotentialdifferenz; <i>engl. contact potential difference</i>
UHV	Ultra-Hochvakuum
IN₂	Flüssiger Stickstoff; <i>engl. liquid Nitrogen</i>
lHe	Flüssiges Helium; <i>engl. liquid Helium</i>
QC	Quantentresonator; <i>engl. quantum corral</i>
eOFZ	Elektronische Oberflächenzustände
(L)DOS	(Lokale) Zustandsdichte; <i>engl.: (local) density of states</i>
ARPES	Winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie; <i>engl. angle-resolved photo-emission spectroscopy</i>
STS	Rastertunnelspektroskopie; <i>engl. scanning tunneling spectroscopy</i>
Ir(ppy)₃	tris-(2-phenylpyridin)iridium(III)
Alq₃	aluminium-tris(8-hydroxyquinoline)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
vdW-WW	Van-der-Waals-Wechselwirkung
MOF	Metal-organische Verbindungen; <i>engl. metal-organic frameworks</i>
Ph	Phenazin
CuPh	Cu-Phenazin Komplex
Cu₂Ph	Cu-Phenazin-Cu Komplex
PDOS	Projizierte Zustandsdichte; <i>engl. projected density of states</i>
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital; <i>engl. lowest unoccupied molecular orbital</i>
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital; <i>engl. highest occupied molecular orbital</i>

SP-STM	Spinaufgelöstes STM; <i>engl. spin-polarized STM</i>
MFM	Magnetkraft-Mikroskop; <i>engl. magnetic force microscopy</i>
PhBr	Phosphorbronze
PTFE	Teflon (Polytetrafluorethylen)
CuBe	Kupferberyllium
AC-STM	Alternierend ladendes STM; <i>engl. alternate charging STM</i>
P	Pentacen-Molekül
DTFM	Dynamic tunneling force microscopy
koA	Kompensierender Anteil
JTE	Jahn-Teller Effekt
CuPc	Cu-Phthalocyanin Molekül
TTF	tetrathiafulvalene
BDHN	Bis(4,5-dihydronaphtho[1,2-D])
MgPc	Mg-Phthalocyanin Molekül
6P	Sexiphenyl Molekül

Literaturverzeichnis

- [1] R. P. Feynman, *There's Plenty of Room at the Bottom*, **1959**.
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, *Surf. Sci.* **1982**, *126*, 236–244.
- [3] G. Binnig, C. F. Quate, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930–933.
- [4] D. M. M. Eigler, C. P. P. Lutz, W. E. Rudge, *Nature* **1991**, *352*, 600–603.
- [5] F. Queck, O. Krejčí, P. Scheuerer, F. Bolland, M. Otyepka, P. Jelínek, J. Repp, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 12884–12889.
- [6] N. Pavliček, *Scanning Probe Methods Applied to Molecular Electronics*, Universität Regensburg, **2013**.
- [7] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50*, 120–123.
- [8] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford University Press, **2008**.
- [9] B. Voigtländer, *Scanning Probe Microscopy*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, **2015**.
- [10] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **1982**, *40*, 178–180.
- [11] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57–61.
- [12] Nobel Media A B, “Press Release: The 1986 Nobel Prize in Physics,” can be found under http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/press.html, **2014**.
- [13] G. Münnich, *Cross-Sectional Scanning Probe Microscopy on GaAs: Tip-Induced Band Bending, Buried Acceptors and Adsorbed Molecules*, Universität Regensburg, **2014**.
- [14] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *6*, 57–59.
- [15] J. Tersoff, D. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50*, 1998.
- [16] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 805–813.
- [17] T. R. Albrecht, C. F. Quate, *J. Appl. Phys.* **1987**, *62*, 2599–2602.
- [18] G. Binnig, C. Gerber, E. Stoll, T. R. R. Albrecht, C. F. F. Quate, *Surf. Sci.* **1987**, *3*, 1281–1286.
- [19] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, D. Rugar, P. Grütter, D. Horne, D. Rugar, *J. Appl. Phys.* **1991**, *69*, 668–673.
- [20] F. J. Giessibl, *Rev. Mod. Phys.* **2003**, *75*, 949.
- [21] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth, G. Meyer, *Science* **2009**, *325*, 1110–1114.
- [22] T. Fauster, L. Hammer, K. Heinz, M. A. Schneider, *Oberflächenphysik*, Oldenbourg Verlag München, **2013**.
- [23] N. D. Lang, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1971**, *3*, 1215–1223.

- [24] K. Wandelt, *Appl. Surf. Sci.* **1997**, *111*, 1–10.
- [25] R. Smoluchowski, *Phys. Rev.* **1941**, *60*, 661–674.
- [26] P. Samorì, *Scanning Probe Microscopies Beyond Imaging*, Wiley-VCH Verlag, **2006**.
- [27] Lord Kelvin, *Philos. Mag. Ser.* **1898**, *5*, 82–120.
- [28] M. Nonnenmacher, M. P. O’Boyle, H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 2921–2923.
- [29] L. Gross, F. Mohn, P. Liljeroth, J. Repp, F. J. Giessibl, G. Meyer, *Science* **2009**, *324*, 1428–1431.
- [30] W. Melitz, J. Shen, A. C. Kummel, S. Lee, *Surf. Sci. Rep.* **2011**, *66*, 1–27.
- [31] F. Albrecht, J. Repp, M. Fleischmann, M. Scheer, M. Ondráček, P. Jelínek, *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115*, 1–5.
- [32] K. Besocke, *Surf. Sci. Lett.* **1987**, *181*, A88.
- [33] F. J. Giessibl, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 3956–3958.
- [34] F. J. Giessibl, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 1470.
- [35] F. E. Kalff, M. P. Rebergen, E. Fahrenfort, J. Girovsky, R. Toskovic, J. L. Lado, A. F. Otte, J. Fernández-Rossier, A. F. Otte, *Nat. Nanotechnol.* **2016**, *11*, 926–929.
- [36] F. Mohn, B. Schuler, L. Gross, G. Meyer, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102*, 1–4.
- [37] A. Kühnle, G. Meyer, S. W. Hla, K. H. Rieder, *Surf. Sci.* **2002**, *499*, 15–23.
- [38] S.-W. Hla, K.-F. Braun, K.-H. Rieder, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 1–4.
- [39] S.-W. Hla, *J. Vac. Sci. Technol.* **2005**, 1–12.
- [40] L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 697–700.
- [41] L. Bartels, G. Meyer, K. Rieder, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *273*, 371–375.
- [42] G. Meyer, L. Bartels, K. H. Rieder, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1999**, *25*, 463–471.
- [43] G. Meyer, B. Neu, K. H.-H. Rieder, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **1995**, *60*, 343–345.
- [44] P. Zeppenfeld, C. P. Lutz, D. M. Eigler, *Ultramicroscopy* **1992**, *42–44*, 128–133.
- [45] D. K. Schweizer, E. K. Eigler, D. K. Schweizer, *Nature* **1990**, *344*, 524–525.
- [46] J. A. Stroscio, D. M. Eigler, *Science* **1991**, *254*, 1319–1326.
- [47] L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, D. Velic, E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 2004–2007.
- [48] M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, *Science* **1993**, *262*, 218–220.
- [49] H. C. Manoharan, C. P. Lutz, D. M. Eigler, *Nature* **2000**, *403*, 512–515.
- [50] S.-W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 2777–2780.

- [51] J. Repp, G. Meyer, S. Paavilainen, F. E. Olsson, M. Persson, *Science* **2006**, *312*, 1196–1199.
- [52] F. Albrecht, M. Neu, C. Quest, I. Swart, J. Repp, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13–16.
- [53] A. J. Heinrich, C. P. Lutz, J. A. Gupta, D. M. Eigler, *Science* **2002**, *298*, 1381–1387.
- [54] J. Repp, Rastertunnelmikroskopie Und -Spektroskopie an Adsorbaten Auf Metall- Und Isolatoroberflächen, Freie Universität Berlin, **2002**.
- [55] F. Queck, Force and Kelvin Probe Measurements on Confined Electronic States inside Quantum Resonators, Universität Regensburg, **2014**.
- [56] H. Lüth, H. Luth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*, **2010**.
- [57] N. W. Ashcroft, D. N. Mermin, *Festkörperphysik*, Oldenbourg Verlag, **2007**.
- [58] A. J. Blodgett, W. E. Spicer, *Phys. Rev. Lett.* **1965**, *15*, 29–33.
- [59] T. A. Callcott, A. U. Mac-Rae, *Phys. Rev.* **1969**, *178*, 966–978.
- [60] F. Forstmann, J. B. Pendry, *Zeitschrift für Phys.* **1970**, *235*, 75–84.
- [61] F. Forstmann, *Zeitschrift für Phys.* **1970**, *235*, 69–74.
- [62] P. O. Gartland, B. J. Slagsvold, *Phys. Rev. B* **1975**, *12*, 4047–4058.
- [63] N. Fominykh, J. Henk, J. Berakdar, P. Bruno, *Surf. Sci.* **2002**, *507–510*, 229–233.
- [64] S. D. Kevan, *Convergence* **1983**, *50*, 526–529.
- [65] S. D. Kevan, R. H. Gaylord, *Phys. Rev. B* **1987**, *36*, 5809–5818.
- [66] M. P. Everson, R. C. Jaklevic, W. Shen, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1990**, *8*, 3662–3665.
- [67] M. P. Everson, L. C. Davis, R. C. Jaklevic, W. Shen, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, *9*, 891–896.
- [68] L. C. Davis, M. P. Everson, R. C. Jaklevic, *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 3821–3830.
- [69] M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. M. Eigler, *Nat. Lett.* **1993**, *363*, 524–527.
- [70] Y. Hasegawa, P. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 1071–1074.
- [71] P. Avouris, *Solid State Commun.* **1994**, *92*, 11–18.
- [72] P. Avouris, I.-W. Lyo, *Science* **1994**, *264*, 942–945.
- [73] P. Avouris, I. W. Lyo, P. Molinasmata, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 423–428.
- [74] L. Bürgi, O. Jeandupeux, A. Hirstein, H. Brune, K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 5370–5373.
- [75] S. Crampin, M. H. Boon, J. E. Inglesfield, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 1015–1018.
- [76] E. J. Heller, M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, *Nature* **1994**, *369*, 464–466.
- [77] H. K. Harbury, W. Porod, *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 15455–15458.
- [78] A. I. Rahachou, I. V. Zozoulenko, *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 1–4.
- [79] J. Li, W.-D. Schneider, R. Berndt, O. R. Bryant, S. Crampin, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 4464–

4467.

- [80] K.-F. Braun, K.-H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 096801.
- [81] J. Repp, F. Moresco, G. Meyer, K. H. Rieder, P. Hyldgaard, M. Persson, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 2981–2984.
- [82] C. Weeks, M. Franz, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 1–5.
- [83] F. Pielmeier, G. Landolt, B. Slomski, S. Muff, J. Berwanger, A. Eich, A. A. Khajetoorians, J. Wiebe, Z. S. Aliev, M. B. Babanly, et al., *New J. Phys.* **2015**, *17*, 23067.
- [84] Z. G. Fu, P. Zhang, Z. Wang, S. S. Li, *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 1–5.
- [85] X. B. Li, W. K. Huang, Y. Y. Lv, K. W. Zhang, C. L. Yang, B. Bin Zhang, Y. B. Chen, S. H. Yao, J. Zhou, M. H. Lu, et al., *Phys. Rev. Lett.* **2016**, *116*, 1–5.
- [86] G. A. Fiete, E. J. Heller, *Rev. Mod. Phys.* **2003**, *75*, 933–948.
- [87] J. Y. Vaishnav, *Topics in Low Energy Quantum Scattering Theory*, **2006**.
- [88] J. Y. Vaishnav, J. D. Walls, M. Apratim, E. J. Heller, *Phys. Rev. A* **2007**, *76*, 1–13.
- [89] A. A. Correa, F. A. Reboredo, C. A. Balseiro, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 1–9.
- [90] N. Memmel, E. Bertel, *Phys. Blätter* **1997**, *53*, 323–328.
- [91] *MATLAB Release 2012b*, The MathWorks, Inc., Natick, Massachusetts, United States, **2012**.
- [92] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, *Physik - Bachelor-Edition*, Wiley-VCH Verlag, **2007**.
- [93] L. S. Rodberg, R. M. Thaler, *Introduction to the Quantum Theory of Scattering*, Academic Press New York, **1967**.
- [94] P. Gaspard, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2255–2262.
- [95] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol, H. Mühlig, *Taschenbuch Der Mathematik*, Harri Deutsch GmbH, Frankfurt Am Main, **2008**.
- [96] K. Morgenstern, K. F. Braun, K. H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 1–4.
- [97] S. Bange, *Transient Optical and Electrical Effects in Polymeric Semiconductors*, Universität Potsdam, **2009**.
- [98] X. Crispin, V. Geskin, A. Crispin, J. Cornil, R. Lazzaroni, W. R. Salaneck, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8131–8141.
- [99] A. Vilan, D. Cahen, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 4624–4666.
- [100] A. Franciosi, C. G. Van De Walle, *Surf. Sci. Rep.* **1996**, *25*, 1–140.
- [101] A. Terentjevs, M. P. Steele, M. L. Blumenfeld, N. Ilyas, L. L. Kelly, E. Fabiano, O. L. A. Monti, F. Della Sala, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 21128–21138.



- [102] T. Gavrilko, R. Fedorovich, G. Dovbeshko, A. Marchenko, A. Naumovets, V. Nechytaylo, G. Puchkovska, L. Viduta, J. Baran, H. Ratajczak, *J. Mol. Struct.* **2004**, *704*, 163–168.
- [103] H. Iseki, K. Shinozaki, T. Yokoyama, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 4250–4253.
- [104] S. Yanagisawa, Y. Morikawa, *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21*, 64247.
- [105] S. Yanagisawa, Y. Morikawa, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *420*, 523–528.
- [106] J. Breu, P. Stössel, S. Schrader, A. Starukhin, W. J. Finkenzeller, H. Yersin, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1745–1752.
- [107] T. Yokoyama, T. Takahashi, K. Shinozaki, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 1–5.
- [108] T. Yokoyama, T. Takahashi, K. Shinozaki, M. Okamoto, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 206102.
- [109] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4–6.
- [110] Y. Sun, N. C. Giebink, H. Kanno, B. Ma, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **2006**, *440*, 908–912.
- [111] C. Lispector, *Der Große Augenblick*, Schöffling & Co., **2016**.
- [112] F. Bolland, *Imaging Metal-Molecule Bonds by Means of Frequency Modulation Atomic Force Microscopy*, Universität Regensburg, **2016**.
- [113] V. Balzani, A. Credi, M. R. Francisco, J. F. Stoddart, *Artificial Molecular Machines*, **2000**.
- [114] J. H. Jones, *Platin. Met. Rev.* **2000**, *44*, 94–105.
- [115] T. R. Prasad, B. S. Ram, T. N. Rao, *Curr. Sci.* **1982**, *51*, 749–751.
- [116] A. Werner, *Zeitschrift für Anorg. Chemie* **1893**, *3*, 267–330.
- [117] C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guilhem, C. Pascard, J. -P. Sauvage, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1990**, *29*, 1154–1156.
- [118] J. L. Manson, J. G. Lecher, J. Gu, U. Geiser, J. A. Schlueter, R. Henning, X. Wang, A. J. Schultz, H. Koo, M. Whangbo, *Journal R. Soc. Chem.* **2003**, 2905–2911.
- [119] T. Osako, Y. Tachi, M. Taki, S. Fukuzumi, S. Itoh, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6604–6609.
- [120] I. Recommendations, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, IUPAC, Research Triangle Park, NC, **2009**.
- [121] B. Weber, *Koordinationschemie*, Springer Spektrum Verlag, **2017**.
- [122] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401–10402.
- [123] O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703–706.
- [124] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705–714.

- [125] C. Janiak, J. K. Vieth, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2366.
- [126] *Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry 2016*, The Royal Swedish Academy Of Sciences, **2016**.
- [127] T. Kawai, H. Tanaka, T. Nakagawa, *Surf. Sci.* **1997**, *386*, 124–136.
- [128] F. E. Olsson, M. Persson, A. G. Borisov, J. P. Gauyacq, J. Lagoute, S. Fölsch, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 1–4.
- [129] G. Pawin, K. L. Wong, D. Kim, D. Sun, L. Bartels, S. Hong, T. S. Rahman, R. Carp, M. Marsella, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47*, 8442–8445.
- [130] J. V. Barth, J. Weckesser, C. Cai, P. Günter, L. Bürgi, O. Jeandupeux, K. Kern, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2000**, *39*, 1230–1234.
- [131] D. Kurth, N. Severin, J. P. Rabe, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2002**, *41*, 3681–3683.
- [132] N. Lin, A. Dmitriev, J. Weckesser, J. V. Barth, K. Kern, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2002**, *41*, 4779–4783.
- [133] A. Dmitriev, H. Spillmann, N. Lin, J. V. Barth, K. Kern, *Angew. Chemie* **2003**, *115*, 2774–2777.
- [134] T. Classen, G. Fratesi, G. Costantini, S. Fabris, F. L. Stadler, C. Kim, S. De Gironcoli, S. Baroni, K. Kern, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 6142–6145.
- [135] F. Bebensee, K. Svane, C. Bombis, F. Masini, S. Klyatskaya, F. Besenbacher, M. Ruben, B. Hammer, T. R. Linderoth, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, *53*, 12955–12959.
- [136] M. Bieri, M.-T. Nguyen, O. Gröning, J. Cai, M. Treier, K. Ait-Mansour, P. Ruffieux, C. A. Pignedoli, D. Passerone, M. Kastler, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16669–16676.
- [137] S. L. Tait, A. Langner, N. Lin, S. Stepanow, C. Rajadurai, M. Ruben, K. Kern, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10982–10987.
- [138] J. Liu, T. Lin, Z. Shi, F. Xia, L. Dong, P. N. Liu, N. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18760–18766.
- [139] M. A. M. A. M. A. Lingenfelder, H. Spillmann, A. Dmitriev, S. Stepanow, N. Lin, J. V. Barth, K. Kern, *Chem. - A Eur. J.* **2004**, *10*, 1913–1919.
- [140] M. Nguyen, C. A. Pignedoli, D. Passerone, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 154–160.
- [141] J. Björk, F. Hanke, S. Stafström, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5768–5775.
- [142] E. A. Lewis, C. J. Murphy, M. L. Liriano, E. C. H. Sykes, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1006–1008.
- [143] T. A. Pham, F. Song, M. Nguyen, Z. Li, F. Studener, *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22*, 5937–5944.

- [144] S. Zint, D. Ebeling, T. Schlöder, S. Ahles, D. Mollenhauer, H. A. Wegner, A. Schirmeisen, *ACS Nano* **2017**, *11*, 4183–4190.
- [145] T. R. Umbach, M. Bernien, C. F. Hermanns, L. L. Sun, H. Mohrmann, K. E. Hermann, A. Krüger, N. Krane, Z. Yang, F. Nickel, et al., *Phys. Rev. B* **2014**, *89*, 1–10.
- [146] N. Abdurakhmanova, T. C. Tseng, A. Langner, C. S. Kley, V. Sessi, S. Stepanow, K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 1–5.
- [147] J. Björk, M. Matena, M. S. Dyer, M. Enache, J. Lobo-Checa, L. H. Gade, T. A. Jung, M. Stöhr, M. Persson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 8815–8821.
- [148] M. Matena, M. Stöhr, T. Riehm, J. Björk, S. Martens, M. S. Dyer, M. Persson, J. Lobo-Checa, K. Müller, M. Enache, et al., *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16*, 2079–2091.
- [149] Z. Shi, J. Liu, T. Lin, F. Xia, P. N. Liu, N. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6150–6153.
- [150] X. Chen, S. Lei, C. Lotze, C. Czekelius, B. Paulus, K. J. Franke, *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 092316.
- [151] T. C. Tseng, N. Abdurakhmanova, S. Stepanow, K. Kern, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 10211–10217.
- [152] T. R. Umbach, M. Bernien, C. F. Hermanns, A. Krüger, V. Sessi, I. Fernandez-Torrente, P. Stoll, J. I. Pascual, K. J. Franke, W. Kuch, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 1–5.
- [153] D. Heim, K. Seufert, W. Auwärter, C. Aurisicchio, C. Fabbro, D. Bonifazi, J. V. Barth, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 122–128.
- [154] D. Heim, D. Ecija, K. Seufert, W. Auwaerter, C. Aurisicchio, C. Fabbro, D. Bonifazi, J. V. Barth, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6783–6790.
- [155] S. Stepanow, N. Lin, J. V Barth, *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 184002.
- [156] N. Kocić, X. Liu, S. Chen, S. Decurtins, O. Krejčí, P. Jelínek, J. Repp, S. X. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5585–5593.
- [157] P. S. Bagus, V. Staemmler, C. Wöll, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 1–4.
- [158] H. Vázquez, Y. J. Dappe, J. Ortega, F. Flores, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 144703.
- [159] Y. Martin, H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *50*, 1455–1457.
- [160] J. J. Sáenz, N. García, P. Grütter, E. Meyer, H. Heinzelmann, R. Wiesendanger, L. Rosenthaler, H. R. Hidber, H. J. Güntherodt, *J. Appl. Phys.* **1987**, *62*, 4293–4295.
- [161] H. W. Van Kesteren, A. J. Den Boef, W. B. Zeper, J. H. M. Spruit, B. A. J. Jacobs, P. F. Carcia, *J. Appl. Phys.* **1991**, *70*, 2413–2422.
- [162] L. Abelmann, S. Porthun, M. Haast, C. Lodder, A. Moser, M. E. Best, P. J. A. Van Schendel,

- B. Stiefel, H. J. Hug, G. P. Heydon, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **1998**, *190*, 135–147.
- [163] M. Johnson, J. Clarke, *J. Appl. Phys.* **1990**, *67*, 6141–6152.
- [164] J. C. Slonczewski, *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 6995–7002.
- [165] R. Wiesendanger, H. J. Güntherodt, G. Güntherodt, R. J. Gambino, R. Ruf, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 247–250.
- [166] M. Bode, M. Getzlaff, R. Wiesendanger, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 4256–4259.
- [167] W. Wulfhekel, J. Kirschner, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 1944–1946.
- [168] W. Wulfhekel, R. Hertel, H. F. Ding, G. Steierl, J. Kirschner, *J. Magn. Magn. Mater.* **2002**, *249*, 368–374.
- [169] A. J. Heinrich, J. A. Gupta, C. P. Lutz, D. M. Eigler, *Science* **2004**, *306*, 466–469.
- [170] C. F. Hirjibehedin, C. P. Lutz, A. J. Heinrich, *Science* **2006**, *312*, 1021–1024.
- [171] C. F. Hirjibehedin, C.-Y. Lin, A. F. Otte, M. Ternes, C. P. Lutz, B. A. Jones, A. J. Heinrich, *Science* **2007**, *317*, 1199–1203.
- [172] N. Tsukahara, K.-I. Noto, M. Ohara, S. Shiraki, N. Takagi, Y. Takata, J. Miyawaki, M. Taguchi, A. Chainani, S. Shin, et al., *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 1–4.
- [173] Y. S. Fu, T. Zhang, S. H. Ji, X. Chen, X. C. Ma, J. F. Jia, Q. K. Xue, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 16–19.
- [174] S. Loth, M. Etzkorn, C. P. Lutz, D. M. Eigler, A. J. Heinrich, *Science* **2010**, *329*, 1628–1630.
- [175] S. Loth, K. von Bergmann, M. Ternes, A. F. Otte, C. P. Lutz, A. J. Heinrich, *Nat. Phys.* **2010**, *6*, 340–344.
- [176] S. Loth, S. Baumann, C. P. Lutz, D. M. Eigler, a. J. Heinrich, *Science* **2012**, *335*, 196–199.
- [177] J. Warmuth, M. Bremholm, P. Hofmann, J. Wiebe, R. Wiesendanger, *npj Quantum Mater.* **2018**, *3*, 21.
- [178] P. J. Hsu, L. Rózsa, A. Finco, L. Schmidt, K. Palotás, E. Vedmedenko, L. Udvardi, L. Szunyogh, A. Kubetzka, K. Von Bergmann, et al., *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1–7.
- [179] K. Von Bergmann, A. Kubetzka, O. Pietzsch, R. Wiesendanger, *J. Phys. Condens. Matter* **2014**, *26*, 394002.
- [180] J. Lambe, R. C. Jaklevic, *Phys. Rev. Lett.* **1968**, *165*, 821–832.
- [181] S. H. Pan, E. W. Hudson, J. C. Davis, *Rev. Sci. Instrum.* **1999**, *70*, 1459.
- [182] J. W. Ekin, *Experimental Techniques for Low-Temperature Measurements*, Oxford University Press, **2006**.
- [183] P. Kirchschlager, Aluminium Adatoms on NaCl Characterized by STM and AFM,

Universität Regensburg, **2017**.

- [184] K. Hambleton, G. Jordan, “NASA to Televisе International Space Station Cargo Ship Launch, Docking,” can be found under <https://www.nasa.gov/press-release/nasa-to-televisе-international-space-station-cargo-ship-launch-docking-0>, **2018**.
- [185] J. E. Stern, B. D. Terris, H. J. Mamin, D. Rugar, *Appl. Phys. Lett.* **1988**, *53*, 2717–2719.
- [186] Y. Martin, D. W. Abraham, H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.* **1988**, *52*, 1103–1105.
- [187] B. D. Terris, J. E. Stern, D. Rugar, H. J. Mamin, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *63*, 2669–2672.
- [188] C. Schönenberger, S. F. Alvarado, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 3162–3165.
- [189] W. Steurer, S. Fatayer, L. Gross, G. Meyer, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8353.
- [190] J. Repp, G. Meyer, F. E. Olsson, M. Persson, *Science* **2004**, *305*, 493–495.
- [191] W. Steurer, J. Repp, L. Gross, I. Scivetti, M. Persson, G. Meyer, *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *114*, 036801.
- [192] S. Fatayer, B. Schuler, W. Steurer, I. Scivetti, J. Repp, L. Gross, M. Persson, G. Meyer, *Nat. Nanotechnol.* **2018**, *1*.
- [193] R. Stomp, Y. Miyahara, S. Schaer, Q. Sun, H. Guo, P. Grutter, S. Studenikin, P. Poole, A. Sachrajda, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 1–4.
- [194] L. J. Klein, C. C. Williams, J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 3615–3617.
- [195] L. J. Klein, C. C. Williams, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 1828–1830.
- [196] L. J. Klein, C. C. Williams, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 4589–4591.
- [197] J. P. Johnson, N. Zheng, C. C. Williams, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 055701.
- [198] R. Wang, C. C. Williams, *Rev. Sci. Instrum.* **2015**, *86*, 093708.
- [199] L. Cockins, Y. Miyahara, S. D. Bennett, A. A. Clerk, P. Grutter, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 709–713.
- [200] N. Kocić, P. Weiderer, S. Keller, S. Decurtins, S. X. Liu, J. Repp, N. Kocic, P. Weiderer, S. Keller, S. Decurtins, et al., *Nano Lett.* **2015**, *15*, 4406–4411.
- [201] M. Ondráček, P. Hapala, P. Jelínek, M. Ondráček, P. Hapala, P. Jelínek, *Nanotechnology* **2016**, *27*, 274005.
- [202] W. Steurer, J. Repp, L. Gross, G. Meyer, *Surf. Sci.* **2018**, *000*, 1–6.
- [203] R. A. Marcus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *65*, 599–610.
- [204] J. Repp, G. Meyer, S. M. Stojković, A. Gourdon, C. Joachim, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 1–4.
- [205] S. Wickenburg, J. Lu, J. Lischner, H. Z. Tsai, A. A. Omrani, A. Riss, C. Karrasch, A. Bradley,

- H. S. Jung, R. Khajeh, et al., *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 1–7.
- [206] F. Schulz, M. Ijäs, R. Drost, S. K. Hämäläinen, A. Harju, A. P. Seitsonen, P. Liljeroth, *Nat. Phys.* **2015**, *11*, 229–234.
- [207] T. Koopmans, *Physica* **1934**, *1*, 104–113.
- [208] A. Szabó, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Mineola (N.Y.), **1989**.
- [209] H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1937**, *161*, 220–235.
- [210] A. Pasquarello, *Science* **2001**, *291*, 856–859.
- [211] C. Uhlmann, I. Swart, J. Repp, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 777–780.
- [212] C. Uhlmann, Tieftemperatur- Rastertunnelmikroskopie an Phthalocyanin-Molekülen Auf Ultradünnen Isolatorfilmen: Ladungszustand, Jahn-Teller Effekt Und Ein Molekularer Schalter, Universität Regensburg, **2013**.
- [213] O. Gunnarsson, H. Handschuh, P. S. Bechthold, B. Kessler, G. Ganteför, W. Eberhardt, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 1875–1878.
- [214] N. Manini, P. Gattari, E. Tosatti, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 1–4.
- [215] A. Wachowiak, R. Yamachika, K. H. Khoo, Y. Wang, M. Grobis, D.-H. Lee, G. S. Louie, M. F. Crommie, *Science* **2005**, *310*, 468–470.
- [216] T. Frederiksen, K. J. Franke, A. Arnau, G. Schulze, J. I. Pascual, N. Lorente, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 233401.
- [217] J. A. Larsson, S. D. Elliott, J. C. Greer, J. Repp, G. Meyer, R. Allenspach, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 115434.
- [218] G. Klupp, P. Matus, K. Kamarás, A. Y. Ganin, A. McLennan, M. J. Rosseinsky, Y. Takabayashi, M. T. McDonald, K. Prassides, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 912.
- [219] Y. Wang, R. Yamachika, A. Wachowiak, M. Grobis, M. F. Crommie, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 194–197.
- [220] I. D. Hands, J. L. Dunn, C. A. Bates, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 155425.
- [221] K. a. Nguyen, R. Pachter, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 5802–5810.
- [222] M. S. Liao, S. Scheiner, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 9780–9791.
- [223] L. J. O’Driscoll, J. M. Hamill, I. Grace, B. W. Nielsen, E. Almutib, Y. Fu, W. Hong, C. J. Lambert, J. O. Jeppesen, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 6123–6130.
- [224] M. Setvin, C. Franchini, X. Hao, M. Schmid, A. Janotti, M. Kaltak, C. G. Van De Walle, G. Kresse, U. Diebold, *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *113*, 1–5.

- [225] F. Esch, *Science* **2010**, *309*, 752–756.
- [226] J. Stähler, J. C. Deinert, D. Wegkamp, S. Hagen, M. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3520–3524.
- [227] B. Li, J. Zhao, K. Onda, K. D. Jordan, J. Yang, H. Petek, *Science* **2006**, *311*, 1436–1440.
- [228] A. D. Miller, *Science* **2002**, *297*, 1163–1166.
- [229] K. Furuya, H. Torii, Y. Furukawa, M. Tasumi, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1998**, *424*, 225–235.
- [230] M. Rubio, M. Merchan, E. Orti, B. O. Roos, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 14980–14987.
- [231] B. Schuler, G. Meyer, D. Peña, O. C. Mullins, L. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9870–9876.
- [232] J. Schaffert, M. C. Cottin, A. Sonntag, H. Karacuban, C. A. Bobisch, N. Lorente, J.-P. Gauyacq, R. Möller, *Nat. Mater.* **2012**, *12*, 223–227.
- [233] T. Buchner, *Ultrafast Single-Molecule Action Spectroscopy*, Universität Regensburg, **2018**.
- [234] T. L. Cocker, D. Peller, P. Yu, J. Repp, R. Huber, *Nature* **2016**, *539*, 263–267.
- [235] G. C. Lichtenberg, *Aphorismen (Sudelbücher)*, **1776**.

Curriculum Vitae

FABIAN QUECK-SCHARRER

Geboren am 20. Juni 1986

CHRONOLOGIE

seit Juli 2014	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Regensburg, Arbeitsgruppe Jascha Repp
Oktober 2012 bis Juni 2014	Studium der Physik an der Universität Regensburg, Abschluss M.Sc., Note „sehr gut“
Oktober 2010 bis Juli 2012	Studium der Nanoscience an der Universität Regensburg, Abschluss B.Sc., Note „gut“
Oktober 2008 bis Februar 2012	Studium der Physik an der Universität Regensburg, Abschluss B.Sc., Note „gut“
Oktober 2007 bis September 2008	Studium der Betriebswirtschaftslehre an der Universität Regensburg, ohne Abschluss
Juni 2007	Abitur am Gymnasium Pindl, Regensburg

Veröffentlichungen

ARTIKEL

1. F. Queck, O. Krejčí, P. Scheuerer, F. Bolland, M. Otyepka, P. Jelínek und J. Repp, *Bonding Motifs in Metal–Organic Compounds on Surfaces*, Journal of the American Chemical Society **140**, 12884–12889 (2018).
2. L. L. Patera, F. Queck, P. Scheuerer und J. Repp, *Tunnelling microscopy on insulators reveals molecular-orbital changes upon electron transfer*, eingereicht bei Nature (2018)
3. F. Queck, F. Albrecht, P. Mutombo, O. Krejčí, A. McLean, P. Jelínek und J. Repp, *Interface Dipole Induced by Ir(ppy)₃ on Cu(111)*, in Vorbereitung
4. P. Scheuerer, L. L. Patera, F. Simbürger, F. Queck, I. Swart, N. Moll, B. Schuler, L. Gross, G. Meyer und J. Repp, *Charge-induced structural changes in a single molecule investigated by Atomic Force Microscopy*, in Vorbereitung

KONFERENZBEITRÄGE

1. *Force and Kelvin Probe Measurements on Confined Electronic States inside Quantum Resonators*, F. Queck, F. Albrecht, A. McLean und J. Repp, 79. DPG-Jahrestagung und DPG-Frühjahrstagung, **2015**, Berlin, Deutschland
2. *Kelvin Probe Force Measurements on Confined Electronic States inside Quantum Resonators*, F. Queck, F. Albrecht und J. Repp, International Conference on Single Molecule Electronics, **2015**, Regensburg, Deutschland
3. *Kelvin Probe Force Measurements on Confined Electronic States inside Quantum Resonators*, F. Queck, F. Albrecht, A. McLean und J. Repp, 18th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, **2015**, Cassis, Frankreich
4. *Force and Kelvin Probe Measurements on Confined Electronic States inside Quantum Resonators*, F. Queck, F. Albrecht und J. Repp, 80. DPG-Jahrestagung und DPG-Frühjahrstagung, **2016**, Regensburg, Deutschland
5. *Force and Kelvin Probe Measurements on Confined Electronic States inside Quantum Resonators*, F. Queck, F. Albrecht und J. Repp, Atomic structure of nanosystems from first-principles simulations and microscopy experiments, **2016**, Aalto, Finnland



6. *Imaging Metal Atoms of Metal-Organic Coordination Networks by Means of nc-AFM*, F. Queck, F. Bolland, P. Scheuerer, F. Albrecht und J. Repp, 19th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, **2016**, Nottingham, England
7. *Imaging Metal Atoms of Metal-Organic Coordination Networks by Means of nc-AFM*, F. Queck, P. Scheuerer und J. Repp, Workshop on SPM & on-surface chemistry, **2017**, Prag, Tschechische Republik
8. *Imaging Metal Atoms of Metal Organic Corrdination Networks by Means of ncAFM*, F. Queck, P. Scheuerer und J. Repp, Workshop des Graduiertenkollegs der Universität Regensburg, **2017**, Rattenberg, Deutschland
9. *Imaging Geometrical Changes of Single Molecules upon Charging*, F. Queck, L. L. Patera, P. Scheuerer und J. Repp, 21st International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, **2018**, Porvoo, Finland

Danksagung

*„Es ist ein lobenswerter Brauch: Wer was Gutes bekommt, der bedankt sich auch“
(Wilhelm Busch)*

Zu Beginn und zu allermeist möchte ich mich bei meinem Professor und Mentor **Jascha Repp** bedanken. Er konnte mich bereits für eine Masterarbeit in seiner Gruppe begeistern, förderte und forderte mich in all den Jahren und ließ dabei niemals locker. Sein freundschaftlicher und unvoreingenommener Umgang innerhalb der Gruppe sowie seine Leidenschaft für die Wissenschaft, das Lernen, Basteln, Programmieren und die Elektronik begeisterten mich und viele andere Studenten der Arbeitsgruppe stets aufs Neue. Besonders bedanken möchte ich mich für seine Fähigkeit, sich allen Mitarbeitern und Studenten (vom Bachelor bis zum Post-Doc) gleichsam anzunehmen. Besonderer Dank gilt ihm außerdem dafür, dass ich bei dem erst kürzlich angelaufenen Projekt „AC-STM“ dabei sein und dieses mitgestalten durfte.

Prof. Schüller bedanke ich mich vielmals für seine schnelle Zusage als Zweitgutachter, welche er mir wie auch vormals in meiner Masterarbeit gab.

Für die wertvollen und produktiven Kooperationen möchte ich mich bei **Alastair McLean** sowie bei **Pavel Jelínek, Michal Otyepka, Ondrej Krejčí** und **Pingo Mutombo** bedanken. Ohne ihre Hilfe und ihre Mitarbeit wären viele Ergebnisse im Dunkeln geblieben.

Florian Albrecht war mein erster direkter Betreuer in der Arbeitsgruppe und leistete hier einen für mich wesentlichen Beitrag für mein Verständnis von Hard- und Software, der Physik unseres Fachgebiets sowie von der inneren Gruppendynamik der AG Repp. **Laerte Patera** möchte ich für die gemeinsame und für mich sehr angenehme Zeit im selben Büro bedanken. Er war es auch, welcher mich für das Projekt AC-STM begeistern konnte und es entscheidend vorangetrieben hat. In **Philipp Scheuerer** habe ich nicht nur einen guten Arbeitskollegen, sondern auch einen guten Freund gefunden, welcher das Arbeiten auch an schlechten Tagen entscheidend erleichtern konnte. Ein Dank für die stets gute und gelassene Arbeitsatmosphäre gilt allen (aktuellen und ehemaligen) PhD's und Post-Docs: **Matthias Neu, Gerhard Münnich, Nico Pavliček, Nemanja Kocic, Sophia Sokolov, Thomas Buchner, Ping Yu, David Gohlke, Sujoy Karan** und **Jinbo Peng**. Vor allem den Studenten David „**Danger-Dave**“ Kasipovic, Aris „**SonderForscher**“ Stefanov, Felix „**BebiBolland**“ Bolland und **Felix „Renegade“ Simbürger** gilt ein großer Dank für die Zeit ihrer Masterarbeit und deren Freundschaft danach.

Meinem Bruder Severin danke ich für die Abnahme so vieler Arbeiten und ToDo's abseits meiner Dissertation und für die Hilfe bei der Erstellung der Titelseite zu dieser Arbeit.

Zuletzt gilt ein großer Dank Marion, Inge und Gerhart, deren Unterstützung, Geduld und Motivation ich mir in allen Belangen des Studiums sicher sein konnte.

