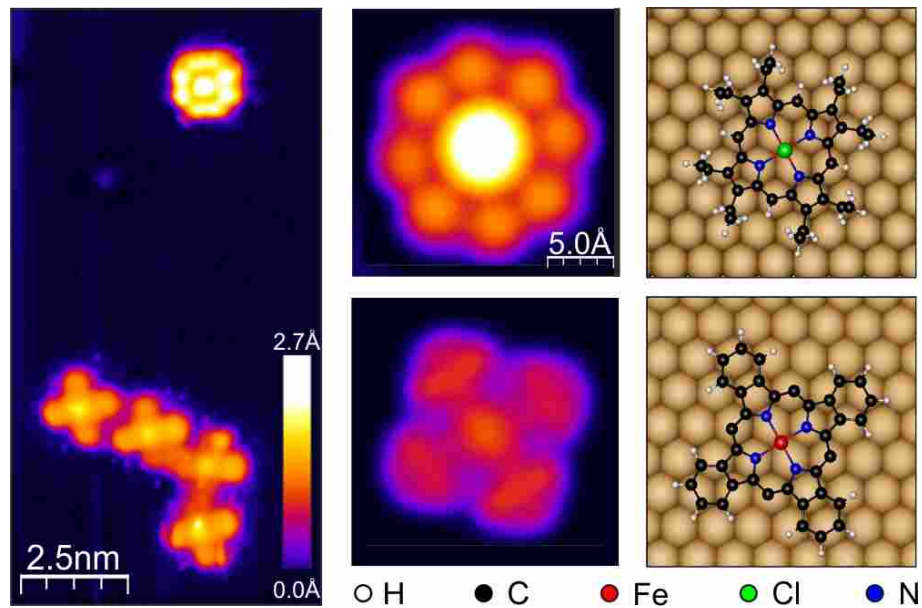


DENNIS VAN VÖRDEN

REAKTIONEN UND OBERFLÄCHENKINETIK VON
PORPHYRIN-MOLEKÜLEN AUF MIKROSKOPISCHER SKALA

REAKTIONEN UND OBERFLÄCHENKINETIK VON PORPHYRIN-MOLEKÜLEN AUF MIKROSKOPISCHER SKALA



Eine Tieftemperatur-Studie mittels Rastertunnelmikroskopie

Dissertation

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaft
(Dr. rer. nat.)

genehmigt von der Fakultät für Physik
der Universität Duisburg-Essen
von

DENNIS VAN VÖRDEN

geb. am 29.09.1983 in Dinslaken

Tag der Disputation: 14.01.2016
Erstgutachter: Prof. Dr. Rolf Möller
Zweitgutachter: Prof. Dr. Meike Stöhr

Dennis van Vörden : *Reaktionen und Oberflächenkinetik von Porphyrin-Molekülen auf mikroskopischer Skala*, Eine Tieftemperatur-Studie mittels Rastertunnelmikroskopie, © September 2015

Ohana means family.
Family means nobody gets left behind, or forgotten.
— Lilo & Stitch

Gewidment meiner ganzen Familie.
Danke für die unglaubliche Unterstützung

Sarah, ich liebe Dich.

KURZFASSUNG

Die vorliegende Arbeit befasst sich zunächst mit der Untersuchung von Submonolagenbedeckungen des Porphyrin-Derivats FeOEP-Cl auf Cu(111) mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie. Basierend auf temperaturabhängigen Experimenten und DFT Simulationen konnte eine oberflächeninduzierte Dechlorierung von FeOEP-Cl bei der Adsorption auf Cu(111) festgestellt werden. Anhand einer umfassenden statistischen Analyse für verschiedene Präparationsparameter, wie z.B. der Temperatur, konnte ein weiterer oberflächeninduzierten Dechlorierungsprozess nachgewiesen werden. Moleküle, die an der oberen Seite einer monoatomaren Cu(111) Stufenkante adsorbieren, erfahren an dieser Position eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für eine Dechlorierung. Dies kann möglicherweise auf eine neue Adsorptionsgeometrie und veränderte elektronischen Struktur der Moleküle an der Stufenkante zurückgeführt werden.

Durch eine Erhitzung der molekülbedeckten Cu(111) Oberfläche erfährt FeOEP-Cl eine Transformation zu FeTBP. Hierbei passiert eine oberflächenunterstützte Dehydrogenisierung der ursprünglichen acht Ethylgruppen (EG). Ethylgruppen werden durch den Verlust von zwei H-Atomen zu Vinylgruppen transformiert. Anschließend wird durch einen electrocyclischen Ringschluss zweier Vinylgruppen unter dem Verlust zweier weiterer H-Atome ein Benzolring gebildet. Mit einer statistischen Analyse der Oberflächenprodukte nach thermischer Behandlung konnte die Aktivierungsenergie für die Reaktion einer Ethylgruppe zu $E_A = 1.4$ eV bestimmt werden.

Obwohl es nicht möglich ist, die Reaktion von einem individuellen Molekül zu verfolgen, kann der komplette Reaktionspfad mit 16 unterschiedlichen Zwischenzuständen, die in bis zu vier verschiedene Adsorptionskonfigurationen vorliegen können, und den Raten der involvierten Prozesse enthüllt werden. Dies wurde durch einen Vergleich der statistischen Analyse eines großen STM Datensatzes mit mehreren tausend Molekülen in verschiedenen Phasen der Transformation und einer numerischen Simulation erreicht. Es hat sich herausgestellt, dass ein Ratenmodell mit lediglich vier Raten die experimentellen Daten gut beschreiben kann. Vorherige Reaktionen an anderen Teilen des Moleküls spielen keine Rolle, so dass Dechlorierung und Dehydrogenisierung als lokale Prozesse beschrieben werden können.

Sowohl der Chlorligand als auch die Ethylgruppen konnten durch eine lokale Manipulation unter Verwendung des STMs entfernt werden. Während eine Dechlorierung nur unter Verwendung einer W-Spitze erreicht werden konnte, war die Manipulation einer Ethylgruppen sowohl durch eine W- als auch durch eine PtIr-Spitze erfolgreich.

Die Herstellung einer geordneten 2D-Mischschicht aus FeTBP und das Perylen-Derivat PT-CDA gelang nicht. Jedoch konnten zwei unterschiedliche eindimensionale Kettenstrukturen hergestellt werden. Während die erste Kettenstruktur alternierend aus FeTBP und PTCDA Molekülen besteht, setzt sich die zweite Struktur aus PTCDA Molekülen zusammen, die durch ein rund erscheinendes Element verbunden sind. Dies könnte der vormalige Chlorligand von einem FeOEP sein.

An einer CO bedeckten Cu(111) Oberfläche konnten verschieden geordnete CO Strukturen präpariert werden. Dabei konnte zwischen zwei unterschiedlichen Phasen von CO auf Cu(111) bei $T = 80$ K ein zweidimensionaler, struktureller, reversibler Phasenübergang 1. Ordnung beobachtet werden. Die Strukturen beider Phasen konnten unterstützt durch theoretische Rechnungen bestimmt werden. In dem vorliegenden System ist eine lokale Manipulation der Phasen durch Anlegen eines externen elektrischen Feldes mittels der Tunnelspitze möglich. Aufgrund der experimentellen Einfachheit kann dieses System als ein Modellsystem für die Untersuchung fundamentaler Eigenschaften von Phasenübergängen dienen.

ABSTRACT

This thesis deals with the analysis of submonolayer coverages of the porphyrin derivative FeOEP-Cl on Cu(111) by performing scanning tunneling microscopy. Based on temperature-dependent experiments and DFT simulations a surface induced dechlorination of FeOEP-Cl upon adsorption on Cu(111) could be revealed. By means of an extensive statistical analysis for different preparation parameters, e.g. the temperature, another surface-induced dechlorination process was found. Molecules which adsorb at the upper side of a Cu(111) monoatomic step possess a higher probability for this second dechlorination process. This can be tentatively attributed to the different adsorption geometry and electronically structure in the vicinity of the step edge.

By thermal treatment of the molecule covered Cu(111) sample, FeOEP-Cl transforms into FeTBP due to a surfaced-assisted dehydrogenation of the eight ethylgroups (EG). Each EG can be transformed into a vinyl by losing two H-atoms. Afterwards, a concerted conrotational electrocyclic reaction between neighboring vinyls forms a benzene ring by removing two more H-atoms. Based on a statistical analysis of the surface products by STM imaging after thermal heating, the activation energy for a reaction of an EG can be determined to $E_A = 1.4$ eV.

Although it is not possible to follow the reaction of an individual molecule, the complete pathway of the reaction with 16 inequivalent intermediate states, consisting of up to four different adsorption configurations, and the rates of the involved processes are revealed. This is achieved by combining the analysis of a large data set showing thousands of molecules in the different stages of the reaction with numerical simulations. It has been shown that a rate law with four different rates is entirely sufficient to describe the experimental results. Previous reactions on other parts of this small molecule do not play a role. In good approximation dehydrogenation and dechlorination are found to be local processes.

The chlorine ligand as well as the ethylgroups could also be removed by a local manipulation using the STM. While a dechlorination process was only successful using a W-tip, the local manipulation of an ethylgroup can be achieved by using a PtIr-tip as well as a W-tip.

Preparing a 2D ordered mixed layer of FeTBP and PTCDA was not successful. However, two different one-dimensional chain-like structures can be produced. The first structure consists of alternating FeTBP and PTCDA molecules, the second structure consists of PTCDA molecules which are connected by a roundish like element. This might be the former chlorine ligand of a FeOEP.

On the surface of a CO covered Cu(111) surface we find two different 2D CO overlayer structures. A reversible structural first order phase transition between two different phases of CO on Cu(111) at $T = 80$ K was observed. The structures of both phases could be identified supported by theoretical calculations. In the present system, very localized areas can be reversibly transformed by an external electric field using the tip of the STM. Given the ease of the experiment, it is an ideal model system to study fundamental properties of phase transitions with atomic scale precision.

PUBLIKATIONEN

2016:

Following the steps of a reaction by direct imaging of many individual molecules

D. van Vörden, B. Wortmann, N. Schmidt, M. Lange, R. Robles, L. Brendel, C.A. Bobisch and R. Möller
in Vorbereitung

2015:

Reversible 2D phase transition driven by an electric field: visualization and control on the atomic scale

B. Wortmann, D. van Vörden, P. Abufager, R. Robles, N. Lorente, C.A. Bobisch and R. Möller
akzeptiert in: *Nanoletters* (2015)

2013:

Substrate induced dehydrogenation: Transformation of octa-ethyl-porphyrin into tetra-benzoporphyrin

D. van Vörden, M. Lange, M. Schmuck, J. Schaffert, M. Cottin, C. A. Bobisch and R. Möller
erschieden in: *J. Chem. Phys.* 138, 211102 (2013)

Surface-induced dechlorination of FeOEP-Cl on Cu(111)

D. van Vörden, M. Lange, J. Schaffert, M.C. Cottin, M. Schmuck, R. Robles, H. Wende, C.A. Bobisch and R. Möller
erschieden in: *ChemPhysChem* 14,3472 (2013)

2012:

Spring constant of a tuning-fork sensor for dynamic force microscopy

D. van Vörden, M. Lange, M. Schmuck, N. Schmidt and R. Möller
erschieden in: *Beilstein J. Nanotechnol.*, 3, 809-816 (2012)

A measurement of the hysteresis loop in force-spectroscopy curves using a tuning-fork atomic force microscope

M. Lange, D. van Vörden and R. Möller
erschieden in: *Beilstein J. Nanotechnol.*, 3, 207-2012 (2012)

2011:

Dynamic force microscopy study on Ag-Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ using a tuning fork atomic force microscope

M. Lange, D. van Vörden and R. Möller
erschieden in: *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* 9, (2011)

Energy dissipation in dynamic force spectroscopy of PTCDA on Ag-Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$

D. van Vörden, M. Lange and R. Möller
erschieden in: *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* 9, 21, (2011)

2010:

A very compact design for a low-temperature tuning fork atomic force microscope
N. Wintjes, M. Lange, D. van Vörden, H. Karacuban, D. Utzat, and R. Möller,
erschienen in: *J. Vac. Sci. Technol. B* 28, C4E21 (2010)

KONFERENZBEITRÄGE

VORTRÄGE

2014:

Surface induced reactions of octaethylporphyrin iron(III) chloride on a copper (111) surface
M. Schmuck, D. van Vörden, M. Lange, J. Schaffert, M. C. Cottin, C. A. Bobisch and R. Möller
DPG 2014, Dresden, Deutschland

2013:

Charakterisierung von FeOEP-Cl/Cu(111) Oder: Ist das Chlor da oder nicht?
D. van Vörden, M. Lange and R. Möller
Kooperationsseminar Wende 2013, Duisburg, Deutschland

Spezialisierte Rastersondenmikroskope und ihre Anwendungen
B. Wortmann, **M. Lange**, D. van Vörden, M. Müller, M. Schmuck, J. Schaffert, M. Cottin, R. Robles, C. A. Bobisch und R. Möller
Kooperationsseminar Gießen 2013, Gießen, Deutschland

2012:

Mechanical dissipation of molecules by a combined STM/AFM
D. van Vörden, M. Lange and R. Möller
Nationaler Workshop SFB 616 2012, Langeoog, Deutschland

2011:

The qPlus Sensor as a Tool for Atomic Scale Surface Analysis
D. van Vörden, M. Lange, M. Schmuck and R. Möller
Mitarbeiter Workshop SFB 616 - 2011, Papenburg, Deutschland

Simultaneous measurements of force and conductance as function of distance
M. Lange, D. van Vörden, S. Bachmann and R. Möller
Nationaler Workshop SFB 616, Remagen, Deutschland

2010:

Detaillierte Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe mit dynamischer Rastertkraftmikroskopie
D. van Vörden, M. Lange, N. Wintjes and R. Möller
Mitarbeiter Workshop SFB 616 - 2010, Papenburg, Deutschland

2009:

Untersuchungen zu elementaren Prozessen der Reibung eines einzelnen Punktkontaktes mittels eines „tuning-fork“ AFM
D. van Vörden, M. Lange, N. Wintjes and R. Möller
Nationaler Workshop SFB 616, Remagen, Deutschland

Research of elementary friction processes at a point contact with a „tuning-fork“ AFM
D. van Vörden, M. Lange, N. Wintjes and R. Möller
Summerschool SFB 616, Essen, Deutschland

POSTER

2014:

Surface induced dechlorination and dehydrogenation of FeOEP-Cl on Cu(111)
D. van Vörden, M. Lange, N. Schmidt, R. R. Robles, C. A. Bobisch and **R. Möller**
ICNT 2014, Vail, Colorado, USA

Surface induced dechlorination and dehydrogenation of FeOEP-Cl on Cu(111)
D. van Vörden, M. Lange, N. Schmidt, R. R. Robles, C. A. Bobisch and R. Möller
ASXMT 2014, Karlsruhe, Deutschland

2013:

Imaging the dechlorination and dehydrogenation of FeOEP-Cl on Cu(111)
D. van Vörden, M. Lange, J. Schaffert, M. Schmuck, R. R. Rodríguez, C. A. Bobisch and R. Möller
International Workshop SFB 616 2013, Bad Honnef, Deutschland

Adsorptions of FeOEP-Cl on Cu(111)
D. van Vörden, M. Lange, J. Schaffert, M. Schmuck, R. R. Rodríguez, C. A. Bobisch and R. Möller
DPG 2013, Regensburg, Deutschland

2012:

Dynamic measurements of organic molecules using a combined TF-STM/AFM at low temperatures
D. van Vörden, M. Lange, M. Schmuck, and R. Möller
Nationaler Workshop SFB 616 2012, Langeoog, Deutschland

Dynamic measurements of Copper phthalocyanine on Cu(111) and NaCl(100)/Cu(111) using a combined TF-STM/AFM at low temperatures
D. van Vörden, M. Lange, M. Schmuck, and R. Möller
CeNiDE Jahreskonferenz 2012, Essen, Deutschland

2011:

The effect of different tip preparations on force distance curves
D. van Vörden, M. Lange, N. Schmidt, S. Bachmann, C. Schmuck, S. Suleiman, C. Notthoff and Rolf Möller
Summerschool SFB 616, 2011, Bildungshaus Waldbreitbach, Deutschland

Energy dissipation in dynamic force microscopy of PTCDA / Ag-Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$
M. Lange, D. van Vörden and R. Möller
Nationaler Workshop SFB 616, 2011, Remagen, Deutschland

The effect of different tip preparations on force distance curves
D. van Vörden, M. Lange, C. Notthoff, S. Suleiman and R. Möller
nc-AFM 2011, Lindau, Deutschland

qPlus investigations of multilayer organic semiconductors: PTCDA/Ag/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$
M. Lange, D. van Vörden and R. Möller
nc-AFM 2011, Lindau, Deutschland

2010:

Energy dissipation in dynamic force microscopy of PTCDA / Ag-Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$
D. van Vörden, M. Lange and R. Möller
nc-AFM 2010, Kanazawa, Japan

Energy dissipation in dynamic force microscopy on Ag-Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$
M. Lange, D. van Vörden and R. Möller
nc-AFM 2010, Kanazawa, Japan

Energy dissipation in dynamic force microscopy of PTCDA / Ag-Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$
D. van Vörden, M. Lange and R. Möller
Internation Workshop SFB 616, Kloster Schöntal, Deutschland

Energy dissipation in dynamic force microscopy on Ag-Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$
M. Lange, D. van Vörden and R. Möller
Internation Workshop SFB 616, Kloster Schöntal, Deutschland

2009:

Home-built low-temperature STM/tuning fork AFM combination
D. van Vörden, M. Lange and R. Möller
CeNiDE Jahreskonferenz 2009, Duisburg, Deutschland

DANKSAGUNG

An dieser Stelle wird es Zeit all den Personen zu danken, die Anteil an der vorliegenden Arbeit haben.

Allen voran gilt mein Dank Prof. Dr. Rolf Möller, der mich in seiner Arbeitsgruppe aufgenommen und mir die Möglichkeit gegeben hat in diesem faszinierenden Themenbereich zu promovieren. Er stand mir stets zur Seite und konnte mir Antworten auf meine Fragen liefern. Bei technischen Problemen griff er auch gerne selber zu Schraubendreher und Lötkolben. Außerdem hat er es mir ermöglicht, meine Forschungsergebnisse auf großen Internationalen Tagungen zu präsentieren.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Christian Bobisch. Als Assistent von Prof. Möller war auch er stets hilfsbereit im Labor sowie bei der Interpretation von experimentellen Daten. Ohne seine Ideen und Hinweise wären viele der hier gezeigten Experimente nicht möglich gewesen.

Ohne das technische Personal wäre diese Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen. Im Einzelnen sind dies: Detlef Utzat, Doris Steeger, Tobias Roos und seinem Vorgänger Willy Platz. Ihre Einsatzbereitschaft - auch schon lange nach ihrem eigentlich verdienten Feierabend - waren ein wichtiger Baustein für diese Arbeit.

Ebenso möchte ich allen Mitarbeitern des Labors danken. Allen voran Dr. Manfred Lange. Mit ihm habe ich unzählige Stunden und Tage im Labor verbracht. Sei es während des Aufbaus oder den unzähligen Nachtmessungen. Teilweise haben wir mehr Zeit miteinander als mit unserer jeweiligen Familien verbracht. Einzig und allein sein Musikgeschmack ließ zu wünschen übrig ☺, auch wenn seine Karaokeleistungen in Japan beeindruckend waren.

Im weiteren gehörten zum Labor die beiden Masterstudenten Nico Schmidt und Merlin Schmuck. Beide konnten sich durch intensive und konstruktive Arbeit ausweisen. Ebenso gehören sämtliche Bachelor Studenten erwähnt: Nico Schmidt, Merlin Schmuck, Svenja Bachmann und Zhang Bo. Zuletzt sei Paul Graf, mein Nachfolger, erwähnt. Er hat sich schon jetzt als würdiger Nachfolger gezeigt, vor allem um unsere gemeinsame sportliche Leidenschaft zu verteidigen.

Ich möchte allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der AG Möller und AG Nienhaus danken. Es war stets eine familiäre und lustige Atmosphäre (vor allem in der Küche) vorhanden. Jeder einzelne war stets hilfsbereit. Ich danke euch allen:

Sebastian Bauer, Felix Becker, Dr. Alexander Bernhardt, Dr. Christian Bobisch, Maren Cottin, Paul Graf, Ebru Ekici, Achim Gerstenberg, Dr. Ulrich Hagemann, Kornela Huba, Dr. Mark Kaspers, Dr. Hatice Karacuban, Dr. David (der Schalker) Krix, Dr. Manfred Lange, Prof. Dr. Rolf Möller, Helmut Müntz, Prof. Dr. Hermann Nienhaus,

Detlef Utzta, Tobias Roos, Dr. Johannes Schaffert, Nico Schmidt, Merlin Schmuck, Doris Steeger, Dagmar Thiele, Ingo Thiele, Andreas Sonntag und Willy Platz.

Ein weiterer Dank gilt zwei Personen außerhalb der AG Möller. Dies sind Lothar Brendel und Christian Notthof. Lothar stand mir bei vielen Fragen zur Seite und half mir, die theoretische Physik zu verstehen ☺. Christian Notthof hat mir besonders während meiner Diplomarbeit und den Anfängen meiner Promotion oft einen guten Rat geben können. Außerdem war er Co-Betreuer bei der Bachelorarbeit von Svenja Bachmann.

Eine Person darf nicht vergessen werden: Maria Dunke. Sie hatte stets ein offenes Ohr für die Jungwissenschaftler. Ohne ihre Unterstützung wären die vielen internationalen Tagungen nicht möglich gewesen.

Auch außerhalb der Universität erhielt ich jede Menge Unterstützung, ob durch Freunde oder Familie. Ein großer Dank geht an Nadine Kiesow als eine fleißige Lektorin dieser Arbeit, auch wenn sie mit „Physik“ überhaupt nichts anfangen kann. Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Frau Sarah. Ich danke Dir für die Unterstützung während der gesamten Zeit. Ich liebe Dich!♥♥♥

INHALTSVERZEICHNIS

i	GRUNDLAGEN & EXPERIMENTELLER AUFBAU	1
1	EINLEITUNG	3
2	GRUNDLAGEN	7
2.1	Rastersondenmikroskopie	7
2.2	Rastertunnelmikroskopie	8
2.2.1	Quantenmechanischer Tunneleffekt	9
2.2.2	Theorie nach Bardeen	11
2.2.3	Theorie nach Tersoff und Hamann	12
2.2.4	Tunneln durch Moleküle	14
2.2.5	Rastertunnelspektroskopie	16
3	EXPERIMENTELLER AUFBAU	19
3.1	Vakuumsystem	19
3.1.1	Schleuse	21
3.1.2	Präparationskammer	22
3.1.3	Analysekammer	24
3.2	Sensoren	30
3.2.1	Spitzenpräparation	30
4	UNTERSUCHTE SYSTEME	35
4.1	Substrate	35
4.1.1	Cu(111)	35
4.1.2	Au(111)	36
4.1.3	Cu(111)/Co	37
4.2	Organische Moleküle	37
4.2.1	PTCDA	37
4.2.2	Oktaethylporphyrin-Eisen(III)-Chlorid (FeOEP-Cl)	38
4.2.3	Eisen(II)-Phthalocyanin (FePc)	39
4.3	Präparation	39
4.3.1	Cu(111)/Moleküle Au(111)/Moleküle	39
4.3.2	Cu(111)/Co	40
ii	EXPERIMENTELLE & THEORETISCHE RESULTATE	41
5	ADSORPTION VON OKTAETHYLPORPHYRIN-EISEN(III)-CHLORID AUF CU(111) UND AU(111)	43
5.1	Adsorption von FeOEP-Cl auf Cu(111) bei T = 80 K	43
5.2	Adsorption von FeOEP-Cl bei Raumtemperatur (T = 300 K)	50
5.3	Adsorption von FeOEP-Cl auf Au(111) bei T = 300 K und T = 80 K	54
5.4	Zusammenfassung	57
6	TEMPERATURABHÄNGIGE DYNAMISCHE PROZESSE VON FEOEP-CL AUF CU(111)	59
6.1	Diffusion bei T = 80 K	59
6.2	Potentialmodell der thermisch aktivierten Diffusion	65

6.3	Ort und Ursprung der zweiten Dechlorierung	69
6.4	Verbleiben des Chlors	77
6.5	Zusammenfassung	79
7	DEHYDROGENISIERUNG: TRANSFORMATION VON FEOEP-CL ZU FETBP AUF CU(111)	81
7.1	Oberflächeninduzierte Dehydrogenisierung von FeOEP-Cl/FeOEP auf Cu(111)	81
7.2	Transformationssquenz von FeOEP-Cl zu FeTBP	91
7.3	Temperaturstabilität von FeTBP auf Cu(111)	100
7.4	Zusammenfassung	101
8	STM INDUZIERT MANIPULATION VON FEOEP-CL/CU(111)	103
8.1	Dechlorierung	103
8.2	Dehydrogenation	108
8.3	Spitzeneffekte	112
8.3.1	Modifikation einer PtIr-Spitze	112
8.3.2	Spitzenmodifikation einer W-Spitze - Negativer Differentieller Widerstand	114
8.4	Zusammenfassung	118
9	MOLEKULARE MISCHSCHICHT: PTCDA/FETBP/CU(111)	119
9.1	Resultate	119
9.2	Diskussion	121
10	MOLEKULARES REVERSI	125
10.1	Strukturanalyse der CO-Überstrukturen	125
10.2	Molekulares Reversi	130
10.3	Zusammenfassung	140
11	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	141
11.1	Zusammenfassung	141
11.2	Ausblick	144
iii	ANHANG	147
A	FEDERKONSTANTE DES QPLUS SENSORS	149
A.1	Resultate	149
A.1.1	Kraftsensor des Typs: RM2011	149
A.1.2	Typ RM2013	157
A.2	Zusammenfassung	160
B	OPTIONALE AFM REGELUNG	161
C	CU(111)/CO	163
D	KINETISCHE MONTE CARLO SIMULATION	169
	LITERATURVERZEICHNIS	173
iv	VERÖFFENTLICHUNGEN	193

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1	Schema: SPM	8
Abbildung 2	Schema: Tunneleffekt	10
Abbildung 3	Schema: Tunnelgeometrie nach Tersoff-Hamann	13
Abbildung 4	Schema: ESQC Formalismus	15
Abbildung 5	Vakuumpapparat	19
Abbildung 6	Schema: Vakuumpapparat	20
Abbildung 7	Schleuse	21
Abbildung 8	Schema: Mobiler Molekülofen	24
Abbildung 9	Schema: Sublimationsmethoden	25
Abbildung 10	Schema: Kryogenfluss	27
Abbildung 11	Das Mikroskop	28
Abbildung 12	Regelkreis	29
Abbildung 13	Sensormodelle	31
Abbildung 14	Vorrichtung: elektrochemisches Ätzen	32
Abbildung 15	Elektrochemischer Ätzprozess	33
Abbildung 16	Spitzenpräparation: PtIr	34
Abbildung 17	STM-Bild: Cu(111)	35
Abbildung 18	STM-Bild: Au(111)	37
Abbildung 19	PTCDA - Modell	38
Abbildung 20	FeOEP-Cl: Strukturmodell	39
Abbildung 21	Massenspektren: FeOEP-Cl Quelle	44
Abbildung 22	FeOEP-Cl/Cu(111) bei 80K	45
Abbildung 23	DFT-Simulation: FeOEP-Cl/Cu(111)	47
Abbildung 24	Vergleich von experimentellen und theoretischen Ergebnisse für FeOEP-Cl/Cu(111)	48
Abbildung 25	Konfigurationswechsel	49
Abbildung 26	FeOEP-Cl/Cu(111) bei 300K	51
Abbildung 27	FeOEP-Cl/Au(111) bei 300K	54
Abbildung 28	FeOEP-Cl/Au(111) bei 80K	56
Abbildung 29	Diffusion einer T = 300 K präparierten Probe	59
Abbildung 30	Diffusion einer T = 80 K präparierten Probe	60
Abbildung 31	Höhenprofil der spontanen Chlorierung	61
Abbildung 32	Diffusion bei T = 80 K	62
Abbildung 33	Spontane Dechlorierung	64
Abbildung 34	Experiment: Schrittweises Erwärmen	65
Abbildung 35	STM: Stufenbündel	67
Abbildung 36	Modell der energetischen Potentiallandschaft	68
Abbildung 37	STM-Serie: T=80K-300K	70
Abbildung 38	FeOEP-Cl/FeOEP in Abhängigkeit des experimentellen Zyklus	72
Abbildung 39	Modell für die Adsorption an einer Stufenkante	74
Abbildung 40	Trimere unbekannter Spezies auf Cu(111)	77
Abbildung 41	Serie von STM Aufnahmen: PTCDA/FeTBP auf Cu(111)	78
Abbildung 42	STM Bilder: Schrittweise Dehydrogenisierung von FeOEP-Cl zu FeTBP	82
Abbildung 43	STM Bilder: FePc, FeOEP-Cl und FeTBP auf Cu(111)	83
Abbildung 44	Reaktion von FeOEP-Cl zu FeTBP	86
Abbildung 45	Chemische Strukturformeln von FeOEP-Cl, FeTBP und FePc	86
Abbildung 46	Vergleich von FeOEP-Cl und FeTBP	87
Abbildung 47	DFT-Simulation von FePc und FeTBP	88

Abbildung 48	Arrhenius-Plot	90
Abbildung 49	STM Bild: Teilweise transformierte Moleküle.	91
Abbildung 50	Schema des Reaktionspfades	93
Abbildung 51	STM Bild: Teilweise transformierte Moleküle.	94
Abbildung 52	Experimentelle Verteilung der 18 Zustände	95
Abbildung 53	Reaktionspfad: Experiment	96
Abbildung 54	Relative Besetzung der Zustände: Experiment und Simulation	99
Abbildung 55	Temperaturreihe	100
Abbildung 56	Vergleich von I-U-Kennlinien zwischen FeOEP-Cl, FeOEP und Cu(111)	104
Abbildung 57	STM induzierte Dechlorierung	105
Abbildung 58	STM induzierte Dechlorierung - Spannungspuls	106
Abbildung 59	Dehydrogenisierungsprozess: PtIr-Spitze	109
Abbildung 60	Schrittweise STM induzierte Dehydrogenisierung	110
Abbildung 61	I-U-Kennlinien einer schrittweisen Manipulation	111
Abbildung 62	Spitzenmodifikation PtIr: Aufpicken eines FeOEP-Cl	113
Abbildung 63	Modifikation einer PtIr-Spitze: Schrittweise Manipulation	114
Abbildung 64	Erscheinen des NDR-Effektes	115
Abbildung 65	Verschwinden des NDR-Effektes	116
Abbildung 66	NDR-Effekt in Abhängigkeit der Spitzenkonfiguration	117
Abbildung 67	FeTBP Cu(111)	119
Abbildung 68	Temperaturabhängige Mischschicht PTCDA - FeTBP Cu(111)	120
Abbildung 69	Spannungsabhängige Messreihe einer eindimensionalen PTCDA Kette	122
Abbildung 70	Eindimensionale Kettenstrukturen	123
Abbildung 71	Vergleich der Phasen von CO auf Cu(111)	126
Abbildung 72	STS von Cu(111)/CO	128
Abbildung 73	dI/dz-Karte und Kontaktpotentialdifferenz von Cu(111)/CO	129
Abbildung 74	Identifikation der Phasen	130
Abbildung 75	Molekulares Reversi	131
Abbildung 76	Kleine Fläche: Induzierter Phasenübergang	132
Abbildung 77	Zeitlicher Verlauf des Phasenübergangs einer kleinen Terrasse	133
Abbildung 78	Große Fläche: Induzierter Phasenübergang	134
Abbildung 79	Gibb'sche Freie Energie	135
Abbildung 80	Schema: energetisches Potential des Phasenübergangs	136
Abbildung 81	Unverbindliches Phasendiagramm	138
Abbildung 82	Phasengrenzen	139
Abbildung 83	Potentielle Anwendung	140
Abbildung 84	FeOEP-Cl auf Cu(111)/Co	144
Abbildung 85	FeOEP auf Cu(111)/Co	145
Abbildung 86	qPlus Sensor RM2011	150
Abbildung 87	Experiment zur Bestimmung von k	151
Abbildung 88	Thermische Bestimmung von k	153
Abbildung 89	FEM: Gitternetzmodell	154
Abbildung 90	FEM: Simulationsergebnisse RM2011	155
Abbildung 91	qPlus Sensor RM2013	158
Abbildung 92	FEM: Simulationsergebnisse RM2013	159
Abbildung 93	Regelkreis	162
Abbildung 94	Cobaltinseln auf Cu(111)	163
Abbildung 95	dI/dU Karte von Cu(111)/Co/Co	164
Abbildung 96	STS auf Cu(111)/Co/CO	165
Abbildung 97	STS auf Cu(111)/Co/CO - 2	166

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1	Statistische Verteilung der Spezies nach Adsorption bei 80 K	44
Tabelle 2	Statistische Verteilung der Cluster nach Adsorption bei T = 80 K . . .	45
Tabelle 3	Statistische Verteilung der Spezies nach Adsorption bei RT	52
Tabelle 4	Statistische Verteilung der Cluster nach Adsorption bei RT	52
Tabelle 5	Statistische Verteilung: 80K-300K Experiment	71
Tabelle 6	Normierte statistische Verteilung: 80K-300K Experiment	72
Tabelle 7	Statistische Verteilung der Cluster beim 80K-300K Experiment	73
Tabelle 8	Ladungstransfer	74
Tabelle 9	Dehydrogenisierung in Abhängigkeit der Substrat Temperatur	84
Tabelle 10	Raten für die Reaktion	98
Tabelle 11	Präparation einer W-Spitze, mit NDR-Effekt	118
Tabelle 12	Federkonstante ach dem Hooke'schen Gesetz	151
Tabelle 13	Materialkonstanten der FEM-Simulation	156
Tabelle 14	Bestimmung von k für RM2011	157
Tabelle 15	Bestimmung von k für RM2013	159

AKRONYME

SPM	scanning probe microscopy, engl. für Rastersondenmikroskopie
STM	scanning tunneling microscopy, engl. für Rastertunnelmikroskopie
AFM	atomic force microscopy, engl. für Rasterkraftmikroskopie
SEM	scanning electron microscopy, engl. für Rasterelektronenmikroskop
LEED	low energy electron diffraction, engl. für Niederenergetische Elektronenbeugung
TDS	temperature desorption spectroscopy, engl. für Temperatur Desorptionsspektroskopie
FEM	Finite Elemente Methode
GMR	giant magnetoresistance, engl. für Riesenmagnetowiderstand
LT	low temperature, engl. für tiefe Temperaturen
RT	Raumtemperatur, 300 K
ML	Monolage
UHV	Ultrahoch-Vakuum
vdW	Van-der-Waals
df	Frequenzverschiebung

A	Amplitude
k	Federkonstante
I_T, I	Tunnelstrom
U	Tunnelspannung
TF	Tuning Fork, engl. für Stimmgabel
FeOEP-Cl	2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrin-Fe(III)-Chlorid
FeOEP	2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrin-Fe(II)
PTCDA	3,4,9,10-Perylentetrakarbonsäure-Dianhydrid
CuPc	Kupferphthalocyanin
FePc	Eisenphthalocyanin
OLED	organic light-emitting diode, engl. für organische Leuchtdioden
VE-Wasser	vollentsalztes Wasser
PLL	phase locked loop, engl. für Phasenregelschleife
IVC	current-to-voltage converter, engl. für Strom-Spannungswandler
EG	Ethylgruppe
FeTBP	Tetra-Benzo-Fe(II)-Porphyrin
QMS	Quadrupolmassenspektrometer
STS	scanning tunneling spectroscopy, engl. für Tunnelspektroskopie
NDR	Negativer Differentieller Widerstand
Cl	Chlorligand

Teil I

GRUNDLAGEN & EXPERIMENTELLER AUFBAU

batlhHa' vanglu'taHvls quv chavbe'lu'

— Klingonisches Sprichwort: „Man erlangt keine Ehre durch ehrloses Handeln“

EINLEITUNG

Seit jeher war es dem Menschen ein Anliegen über Distanzen möglichst schnell und einfach zu kommunizieren. Paul Watzlawick stellte 1969 in seiner Kommunikationstheorie fest: „Man kann nicht nicht kommunizieren“.[1] Wo in der Vergangenheit Brieftauben und Postkutschen verwendet wurden, werden heutzutage Smartphones oder Tablets genutzt.

Wie wird sich der Trend weiterentwickeln? Welche Techniken und welche Kommunikationsformen werden in den nächsten Jahren unseren Alltag bestimmen? Die Smartisierung erstreckt sich über sämtliche Bereiche unseres Lebens. Im „Smart Home“ merkt der Kühlschrank, wenn keine Milch oder kein Käse mehr vorhanden ist und ordert diese direkt über das Internet nach.[2]

Die Smartisierung macht auch vor unserer Kleidung keinen Halt. Die kürzlich vorgestellten „Google Glasses“[3] und „Apple Watch“[4] sind die Vorreiter der „Wearable Devices“¹, die nun direkt am Körper getragen werden.

Für die fortwährende Entwicklung der Smartisierung muss die Komponentengröße integrierter Schaltkreise verkleinert werden, so dass bei einer minimalen strukturellen Dichte eine maximale Transistordichte hergestellt werden kann. Gordon Earle Moore stellte 1965 das nach ihm benannte „Moore’s Law“ vor, laut welchem sich die Rechenleistung von Prozessoren ungefähr alle 18 Monate verdoppelt.[5] Spätestens um das Jahr 2020 dürfte diese Entwicklung stagnieren, da physikalische und wirtschaftliche Grenzen erreicht werden. Transistoren als Universalelemente der Mikroelektronik hätten dann nur noch Abmessungen von wenigen Atomen.[6]

Zur Zeit wird zur Herstellung dieser Strukturen immer noch die Technik der Foto-Lithografie verwendet.[7] Dabei wird durch Einsatz von ultravioletem Licht ein Schaltkreislayout von einer Maske auf Wafer übertragen, die anschließend geätzt werden. Die Strukturgröße ist dabei durch die Wellenlänge der verwendeten Lichtquelle begrenzt. Durch verfeinerte Techniken wie z.B. der Immersions-Lithografie[7] und Projektionsoptiken können bereits Strukturen von bis zu 22 nm erzielt werden, die der Strukturbreite in den neusten i7 Prozessoren von Intel entsprechen.

Durch weitere Optimierungen wie z.B. die Verwendung von EUV-Lithografie² können Strukturen bis zu 10 nm und kleiner erzielt werden.[7] Wirtschaftlich ist die Herstellung jedoch fragwürdig, da EUV-Licht in der Luft und in der Optik adsorbiert wird und daher spezielle Systeme im Vakuum verwendet werden müssen. So berichtet die Firma ASML von ersten erfolgreichen Tests, die jedoch lediglich einen Ertrag von wenigen Wafern pro Stunde liefern.[8, 9]

¹ engl. für tragbare (digitale) Endgeräte

² Extreme ultraviolet lithography, engl. für extreme ultraviolette Lithographie

2019 will Intel eine Breite von 5 nm erreichen.[6] In dieser Größenskala hätten lediglich 17 Siliziumatome³ nebeneinander Platz. In diesen Dimensionen spielen Oberflächen- gegenüber Volumeneigenschaften eine immer größer werdende Rolle. Aufgrund des Quantencharakters der Elektronen können für klassische Systeme Probleme entstehen, so dass Schaltkreise, die allein durch wenige Atome voneinander getrennt sind, durch „tunnelnde“ Elektronen gestört werden. Außerdem verschwinden bei dem Erreichen der atomaren Größenordnung die halbleitenden Eigenschaften des Siliziumkristalls.

Daher wird der Fokus auf individuelle Moleküle in einem „Bottom Up“ Weg gelenkt.[10–13] Aus einigen wenigen Molekülen könnten in Zukunft Bauelemente gezielt zusammengesetzt werden. Ein einzelnes Molekül könnte hier auch die Funktionen eines Schalters oder Widerstandes übernehmen. Bevor dies jedoch realisiert werden kann, müssen die Eigenschaften (z.B. elektrische) und chemische Reaktivität der Moleküle individuell in einer definierten Umgebung untersucht werden. Anschließend können die Eigenschaften in größeren Systemen wie molekularen Clustern, Nanodrähten oder dünnen Filmen untersucht werden.

Das von Binnig und Rohrer vorgestellte Rastertunnelmikroskop (STM) ermöglicht einerseits eine orts aufgelöste Abbildung von Molekülen im Realraum. Andererseits können mittels des STMs die unterschiedlichen Eigenschaften von Molekülen untersucht oder gar manipuliert werden. Somit bildet die Erfindung des STMs die Geburtsstunde der Nanoelektronik. Grob vereinfacht kann man sich die Funktionsweise eines STM wie das Abtasten einer Schallplatte mittels der Nadel vorstellen. Allerdings wird beim Plattenspieler die Nadel rein mechanisch durch mikroskopische Unebenheiten in der Rille ausgelenkt. Beim STM ist die Wechselwirkung zwischen der Sonde (Nadel) und der Probe der quantenmechanische Tunnelstrom. Dabei wird die Oberfläche durch die Abbildung in der Regel nicht modifiziert.

Organische Moleküle haben sich aufgrund einer supramolekularen Selbstordnung auf verschiedenen Oberflächen als aussichtsreiche Kandidaten für die Entwicklung dieser Komponenten präsentiert.[13–15] Speziell paramagnetische Moleküle auf metallischen Oberflächen, wie z.B. Phthalocyanine und Porphyrine mit einem Übergangsmetall in ihrem Zentrum sind für magnetoelektronische Bauteile eine vielversprechende Alternative zu bisherigen (künstlichen) Nanostrukturen. Durch die geschickte Wahl des zentralen Metallatoms können die elektrischen, magnetischen, mechanischen oder optischen Eigenschaften getrimmt werden. Experimentell konnten schon einige grundlegende funktionale Bauteile wie Rotoren[16–19] oder Schalter[20–22] unter Verwendung π -konjugierter halbleitender organischer Moleküle realisiert werden.

Sogar in unserem Alltag basieren schon einige Komponenten auf organischen Molekülen. So werden organische Displays bereits in einigen Smartphones verwendet.[23] Ebenso werden verschiedene organische Moleküle in Solarzellen eingesetzt.[24] Aktuell stehen flexible transparente Displays kurz vor einer Markteinführung.[25] Zuletzt wurden erste prinzipielle Experimente für einen molekularen Datenspeicher vorgestellt.[26]

2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrin-Fe(III)-Chlorid ist ein potentieller Kandidat für den Einsatz in solchen molekularen Bauelementen. Als Zentralatom kann Eisen in einem Porphyrin Molekül zwei stabile Oxidationsstufen - +II und +III - besitzen. Dies

³ Die Größe eines Siliziumatoms entspricht etwa 0.3nm

wird u.a. für den Sauerstofftransport im menschlichen Blut verwendet, indem das Sauerstoffmolekül in der Form von Superoxid gebunden wird. In dem vorliegenden Fall ist der Oxidationszustand des Eisens von großem Interesse, da eine Modifikation des Spinzustands und der magnetischen Eigenschaften miteinander einhergehen. [27, 28]

In dieser Arbeit sollen die grundlegenden Eigenschaften dieser molekularen Spezies untersucht werden. Diese Erkenntnisse wären maßgeblich, um zu prüfen, inwiefern diese in potentiellen elektronischen Bauelementen eingesetzt werden könnten. Dabei erfolgt die Untersuchung der FeOEP-Cl Moleküle im Detail nach folgenden Fragestellungen:

- Die Moleküle werden durch thermische Sublimation auf die Oberfläche aufgebracht. Wie sieht die thermische Stabilität des Moleküls aus? Erfolgt eine Fragmentation in der Quelle bzw. während der Sublimation?
- Wie adsorbiert das Molekül auf der Oberfläche? Erreichen die Moleküle die Oberfläche intakt oder werden Sie bei der Adsorption modifiziert? Ist ein Inselwachstum oder eine individuelle Adsorption zu beobachten? Welchen Einfluss hat die Proben temperatur auf diese Eigenschaften?
- Wie verhalten sich die Moleküle auf der Oberfläche und welche Reaktivitäten besitzen diese untereinander bzw. zum jeweiligen Substrat? Besitzt die Substrattemperatur einen Einfluss auf die (individuellen) strukturellen, elektronischen oder mechanischen Eigenschaften?
- Können gezielt Netzwerke oder andere Strukturen hergestellt werden, die eine Verwendung in der Elektronik unterstützen?

GRUNDLAGEN

In der modernen Forschung und Entwicklung von elektronischen Komponenten spielen einzelne Moleküle und Atome auf einer definierten Oberfläche eine immer größer werdende Rolle. Eine Untersuchung dieser Systeme mit einem Lichtmikroskop ist aufgrund der lateralen optischen Auflösungsgrenze nicht mehr möglich. Diese wird im Wesentlichen von der Wellenlänge des optischen Lichts ($\lambda = 380\text{nm} - 780\text{nm}$) bestimmt und überschreitet somit die Ausmaße einzelner Moleküle und Atome ($\approx \geq 2\text{nm}$) um einige Größenordnungen.

Andere Methoden der Oberflächenphysik und -chemie, wie z.B. die Beugung von niederenergetischen Elektronen (LEED)¹ ermöglichen hauptsächlich das Abbilden von periodischen Strukturen im reziproken Raum. Bei dieser Technik können zusätzliche Informationen, wie z.B. das Vorhandensein von Adsorbaten auf einer Oberfläche, gewonnen werden aber die Untersuchung von individuellen Molekülen und nicht-periodischen Strukturen, wie z.B. Defekte oder Fremdadsorbate ist nicht möglich. Solche nicht periodischen Strukturen können mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (SEM)² untersucht werden. Bei dieser Methode können im Realraum laterale Auflösungen von $\leq 1\text{nm}$ erzielt werden, aber nur indirekt Höheninformationen über Schattentechniken gewonnen werden.

2.1 RASTERSONDENMIKROSKOPIE

Die Rastersondenmikroskopie (SPM)³ - im Falle eines STMs mit einer lateralen Auflösung von ca. 0.1nm und einer Höhenauflösung von 0.01nm - kann bei der Untersuchung einzelner Strukturen äußerst nützlich sein. Bei dieser Methode wird, wie in Abb.1 gezeigt, die Topographie nicht durch optische oder elektronenoptische Linsensysteme abgebildet, sondern über eine Wechselwirkung zwischen einer lokalen Sonde und der Probenoberfläche. Die Sonde wird nahe an die Probenoberfläche gebracht und rastert diese ab. Der Abstand zwischen Sonde und Probe kann durch verschiedene Messmodi geregelt werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden im Wesentlichen zwei verschiedene Messmodi verwendet: Der Modus des konstanten Regelsignals bzw. des konstanten Abstandes.

Beim ersten Modus wird der Abstand zwischen Sonde und Probenoberfläche durch eine konstante Wechselwirkung geregelt. Mit dem Regelsignal kann ein digitales Bild der Topographie erzeugt werden. Beim zweiten Modus wird ein konstanter mittlerer Abstand des Sensors zur Probenoberfläche eingestellt und anschließend die

1 engl. Low Energy Electron Diffraction

2 engl. Scanning Electron Microscopy

3 engl. Scanning Probe Microscopy

Wechselwirkung detektiert. Aus dem Wechselwirkungssignal können z.B. Informationen über die Topographie extrahiert werden.

Die Sonde besteht im wesentlichen aus zwei Komponenten: Einem Aktuator, welcher für den Rasterprozess sowie die Abstandssteuerung verantwortlich ist und einem Sensor, mit dem die Wechselwirkung zwischen Sonde und Probe detektiert wird. Für den Aktuator werden meist Röhrenpiezos mit fünf Elektroden verwendet. Durch Anlegen von Spannungen kann der Piezo verschieden gestaucht oder gedehnt werden, so dass eine Bewegung des Sensors in allen Raumrichtungen ermöglicht wird.⁴ Der Sensor besteht hier aus einer feinen Spitze. Die detektierte Wechselwirkung kann verschiedener Natur sein und bestimmt die Art der Rastersondenmikroskopie.

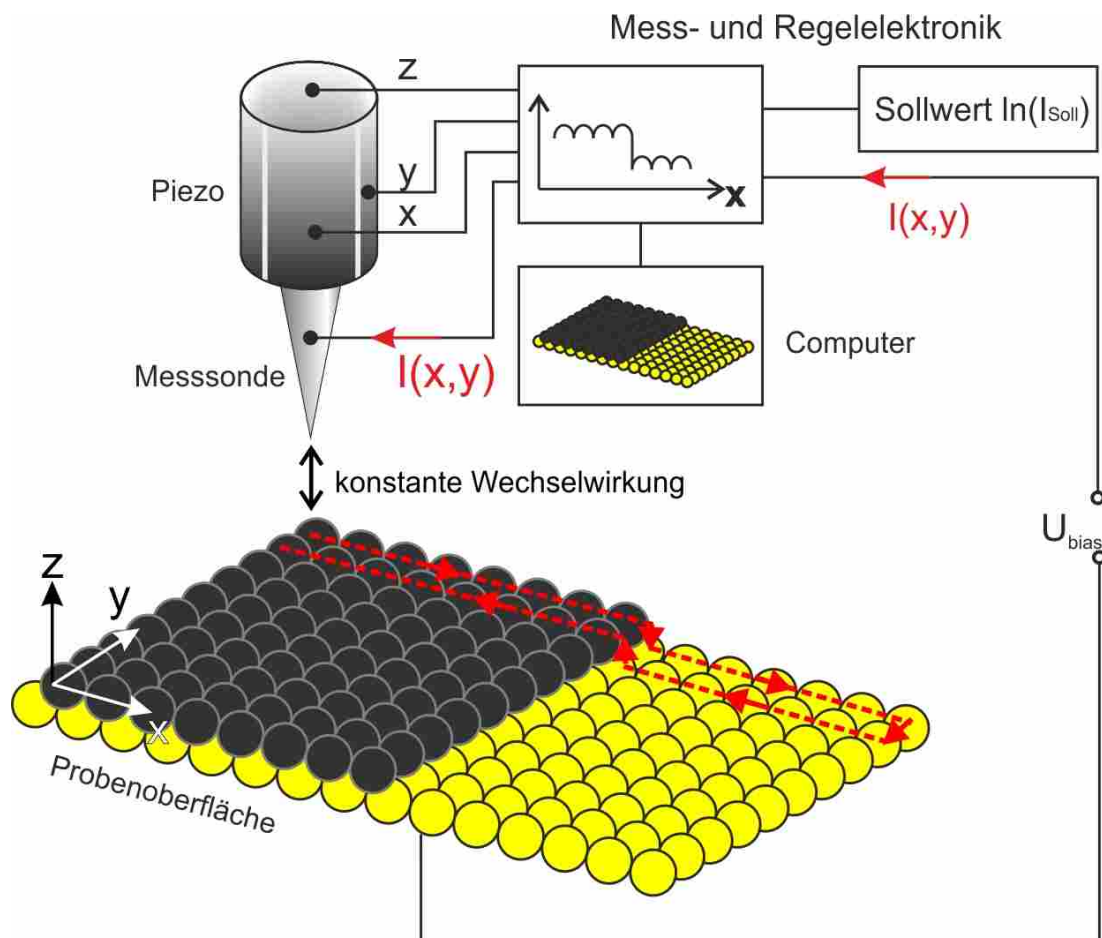


Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines Rastersondenmikroskops.[29]

2.2 RASTERTUNNELMIKROSKOPIE

Das von Gerd Binnig und Heinrich Rohrer entwickelte Rastertunnelmikroskop (STM) nutzt als Wechselwirkung den Tunnelstrom zwischen einer metallischen Spitze und einer Probe, welcher auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt basiert.[30] Bis zu dieser Entwicklung war lediglich eine Realraumauflösung einzelner Atome durch

⁴ Dies basiert auf dem inversen piezoelektrischen Effekt.

Feld-Ionenmikroskopie an einer feinen Spitze möglich. Binnig und Rohrer konnten nun erstmals eine Probenoberfläche im Ortsraum atomar auflösen.[31]

2.2.1 Quantenmechanischer Tunneleffekt

Der quantenmechanische Tunneleffekt ist eines der Konzepte, die im Widerspruch zur klassischen Newton'schen Weltanschauung zu stehen scheinen. Mit diesem Effekt lassen sich eine Vielzahl von unterschiedlichen Phänomenen beschreiben, wie z.B. der α -Zerfall von radioaktiven Kernen[32] oder die Kernfusion in Sternen[33]. Ferner bildet der Effekt das grundlegende Prinzip der Rastertunnelmikroskopie. Der quantenmechanische Tunneleffekt ist in der Literatur und vielen Lehrbüchern ausführlich dargelegt.[34, 35] Er besagt, dass ein Teilchen, z.B. ein Elektron, eine Barriere überwinden kann, obwohl dessen Energie klassisch dafür nicht ausreichen würde. Ein Teilchen kann also mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit auf beiden Seiten einer Barriere gefunden werden. Im Folgenden soll das „Tunneln“ von Elektronen beschrieben werden.

Wird eine zeitlich konstante Potentialbarriere, wie in Abb.2 angenommen, so kann zwischen drei verschiedenen Regionen unterschieden werden. Das Potential $\tilde{V}(z)$ in den Regionen I und III ist Null, während in Region II zwischen $z = a$ und $z = -a$ ein Potential ungleich Null vorliegt:

$$\tilde{V}(z) = \begin{cases} V(z) & \text{für } z \in [-a, a] \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}. \quad (1)$$

O.B.d.A bewegt sich das Elektron mit einer Energie $E < V(z)$ von links (Region I) auf die Barriere (Region II) zu. Die Wellenfunktion eines Elektrons gehorcht der stationären Schrödinger Gleichung:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dz^2} + \tilde{V}(z) \right] \Psi(z) = E\Psi(z), \quad (2)$$

mit

- m_e Masse des Elektrons
- E Energie des Teilchens.

Die generelle Lösung für Gleichung 1 lautet:

$$\Psi(z) = Ae^{ikz} + B^{-ikz}, \quad (3)$$

mit

- A, B Konstanten
- k Wellenvektor.

Der auslaufende Anteil spiegelt hierbei die Reflexion an der Barriere wider. Der Wellenvektor k kann bestimmt werden zu:

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V(z))}. \quad (4)$$

In der Region III bzw. Probe kann o.B.d.A angenommen werden, dass kein rücklaufender Anteil der Welle existiert. Die Oszillation hat die gleiche Frequenz wie vor der Barriere. Die Amplitude hat sich indes geändert.

Innerhalb der Barriere gilt $E - V(z) < 0$, d.h. die Diskriminante wird negativ. Es gilt:

$$k_{II} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V(z))} = i\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V(z) - E)} = i\kappa. \quad (5)$$

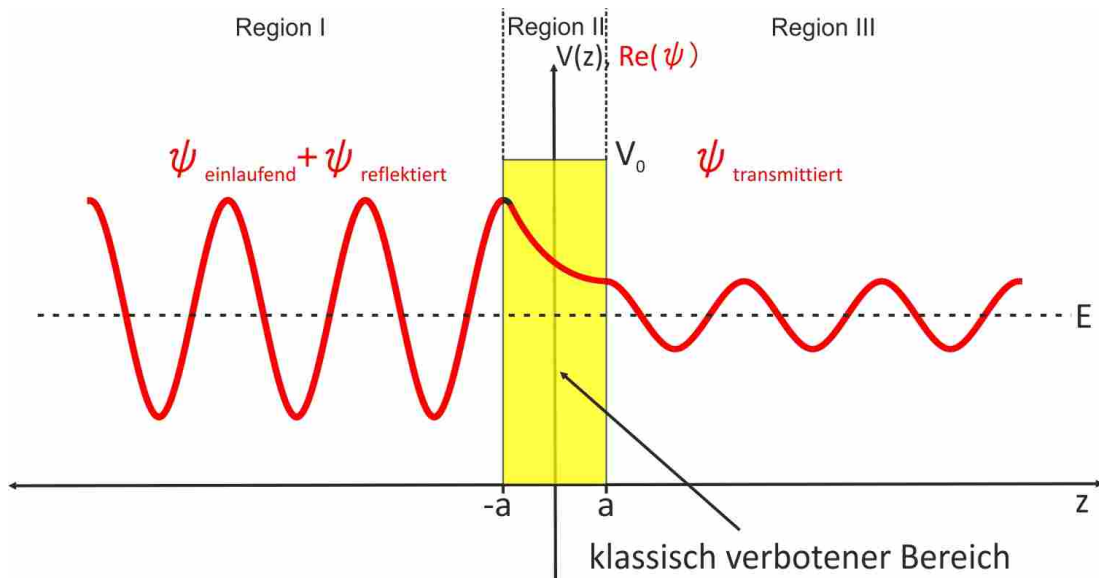


Abbildung 2: Qualitative Darstellung des Tunneleffekts: Eine einlaufende Wellenfunktion der Energie E läuft von links auf eine Barriere der Breite $(2a)$ und einer Energie $V_0 > E$. Mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit findet man rechts von der Barriere eine transmittierte Wellenfunktion der gleichen Energie. In der Barriere fällt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit exponentiell ab. Zeichnung angelehnt an [34–36].

Für die Gesamtlösung folgt somit:

$$\Psi(z) = \begin{cases} Ae^{ikz} + Be^{-ikz} & \text{für } z \leq -a \\ Ce^{\kappa z} + De^{-\kappa z} & \text{für } -a < z < a \\ Fe^{ikz} & \text{für } z \geq a, \end{cases} \quad (6)$$

A, B, C, D, F Konstanten

k, κ Wellenvektor.

Mit der Stetigkeitsbedingung für $\Psi(z)$ sowie deren Ableitung $\Psi'(z)$ kann für den Koeffizienten A folgende Relation bestimmt werden:

$$A = F \left(\cosh(2\kappa a) + i/2 \left(\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa} \right) \sinh(2\kappa a) \right) e^{-2i\kappa a}. \quad (7)$$

Damit folgt für die Transmissionsamplitude $S(E)$:

$$S(E) = \frac{F}{A} = e^{-2i\kappa a} \frac{2k\kappa}{2k\kappa \cosh(2\kappa a) - i(k^2 - \kappa^2) \sinh(2\kappa a)}. \quad (8)$$

Die Transmissionswahrscheinlichkeit $P_T(E)$ ist definiert als:

$$P_T(E) = |S(E)|^2 = \frac{1}{1 + \frac{V(z)^2}{4E(V(z)-E)} \sinh^2(2\kappa a)}. \quad (9)$$

In den Grenzen einer sehr hohen und sehr breiten Barriere gilt $\kappa a \gg 1$, so dass gilt: $\sinh(\kappa a) \cong 1/2e^{\kappa a} \gg 1$. Darauf basierend kann die Transmissionswahrscheinlichkeit approximiert werden zu:

$$T(E) \cong \frac{16(\kappa k)^2}{(\kappa^2 + k^2)^2} e^{-2\kappa a}. \quad (10)$$

Für ein Teilchen (bzw. Elektron) liegt eine von Null verschiedene Wahrscheinlichkeit vor das Teilchen auf der anderen Seite der Barriere zu finden. Die Transmissionswahrscheinlichkeit nimmt hierbei mit wachsender Breite der Barriere exponentiell ab. Dieses Phänomen nutzt man beim STM, indem die Messspitze bis auf wenige Å an die Probenoberfläche herangeführt wird. Der Abstand von Spitze und Probe bildet die Barriere für die Elektronen. Durch Anlegen einer Spannung beginnt ein Tunnelstrom zu fließen. Die materialspezifische Abklinglänge κ ergibt sich aus den Austrittsarbeiten von Spitze und Probe. Sie liegt in der Größenordnung $1/\text{Å}$. Daraus resultiert die extreme Empfindlichkeit des STM auf Höhenänderungen. Eine Variation von a um ein Å bewirkt eine Änderung des Tunnelstroms um eine ganze Größenordnung. Die Transmissionswahrscheinlichkeit ist direkt proportional zum Tunnelstrom:

$$I_T \propto A(E) e^{-2\kappa z}, \quad (11)$$

mit

- $A(E)$ eine energieabhängige Funktion
- z Abstand zwischen Spitze und Probe.

In der Realität ist der Tunnelprozess weitaus komplexer und kann nicht durch die obigen vereinfachten Annahmen beschrieben werden. Die Geometrie von Spitze und Probe bzw. der dazugehörigen Wellenfunktionen können nicht vernachlässigt werden. Ferner ist ein Tunnelprozess nur von einem besetzten in einen unbesetzten Zustand möglich.

2.2.2 Theorie nach Bardeen

Basierend auf dem Prinzip des quantenmechanischen Tunneleffekt konnte der Tunnelprozess in einem Metall-Oxid-Metall System unter Verwendung einer Störungstheorie erster Ordnung von Bardeen berechnet werden.[37] In seinem Ansatz hat er nicht die Schrödingergleichung für das gesamte System gelöst, sondern separat für Spitze und Probe. Anschließend hat er die Transmissionsrate zwischen den Zuständen mit Hilfe von Fermi's Goldener Regel berechnet. Unter Vernachlässigung jeglicher Interaktion von Elektronen⁵ konnte Bardeen die Übergangsrate berechnen und folgenden generellen Ausdruck für den Tunnelstrom I_T bestimmen:

$$I_T = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} (f(E_\mu)[1 - f(E_\nu + eU)] - f(E_\nu + eU)[1 - f(E_\mu)]) |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_\mu), \quad (12)$$

⁵ ausgenommen des Pauli Prinzips

mit

- e Elementarladung
- \hbar Planck'sche Konstante
- U Tunnelspannung
- $f(E)$ Fermi-Verteilung
- $|M_{\mu\nu}|$ Matrix-Tunnelement zwischen den elektronischen Zuständen der Probe Ψ_ν und Spitze Ψ_μ
- E_ν, E_μ Energien der Zustände Ψ_ν und Ψ_μ im ungestörten System.

Die Matrixelemente sind gegeben durch:

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{\Sigma} (\Psi_\mu^* \vec{\Delta} \Psi_\nu - \Psi_\nu \vec{\Delta} \Psi_\mu^*) d\vec{S}. \quad (13)$$

Die Integrationsfläche Σ muss vollständig in der Region zwischen Spitze und Probe und somit innerhalb der Vakuumbarriere liegen.

2.2.3 Theorie nach Tersoff und Hamann

Das Tunnelmatrixelement $M_{\mu\nu}$ ist der Ausgangspunkt der 1983 vorgestellten und 1985 erweiterten Theorie von J. Tersoff und D. R. Hamann.[38, 39] Um die Matrixelemente zu berechnen, sind explizite Wellenfunktionen für Spitze und Probe nötig. Tersoff und Hamann haben dazu einige Annahmen getroffen:

- Der Spitzenapex besitzt den Radius R mit dem Krümmungszentrum bei r_0 (s. Abb. 3).
- Der Spitzenapex wird als metallisch mit einer konstanten Zustandsdichte und einer s-förmigen Wellenfunktion Ψ_μ angenommen.
- Die Wellenfunktion Ψ_ν der Probenoberfläche wird als exponentiell ins Vakuum abklingene Blochwellenfunktionen beschrieben.

Anhand dieser Annahmen ergibt sich für die Wellenfunktion der Spitze:

$$\psi_\mu = \frac{1}{R} e^{-\kappa r}, \quad (14)$$

mit

- R effektiver Spitzenradius
- κ inverse Abklinglänge.

Auf Gleichung 12 aufbauend haben Tersoff und Hamann einen Ausdruck für den Tunnelstrom zwischen Spitze und Probe ermittelt:

$$I_T = \frac{2\pi e^2}{\hbar} \sum_{\mu\nu} f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eU)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu). \quad (15)$$

In den Grenzen tiefer Temperaturen und kleiner Tunnelspannungen vereinfacht sich Gleichung 15 zu:

$$I_T = \frac{2\pi e^2}{\hbar} U \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_F) \delta(E_\mu - E_F). \quad (16)$$

Werden die Annahmen für die Wellenfunktionen von Spitze und Probe berücksichtigt, ergibt sich für den Tunnelstrom⁶:

$$I_T = \frac{32\pi^3 R^2}{\hbar \kappa^4} e^2 U \Phi^2 \rho_\mu(E_F) e^{2\kappa R} \sum_\nu |\Psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F). \quad (17)$$

mit

- Φ Austrittsarbeit von Spitze und Probe
- $\rho_\mu(E_F)$ Zustandsdichte an der Fermienergie
- 2κ Abklinglänge der Wellenfunktion ins Vakuum. Sie ist abhängig von der Austrittsarbeit Φ , $\kappa = \sqrt{2m\Phi}/\hbar$.
- r_0 Krümmungszentrum der Spitze.

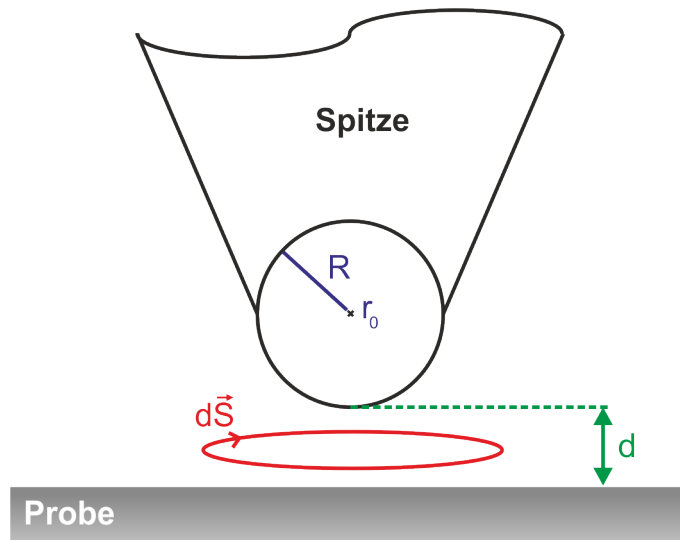


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Tunnelgeometrie in der Tersoff-Hamann-Theorie: Die Spitze befindet sich im Tunnelabstand d über der Probenoberfläche und wird als metallisches Atom mit s-förmiger Wellenfunktion angenommen. Sie besitzt den Radius R und das Krümmungszentrum liegt bei r_0 . Die Berechnung des Tunnelmatrixelements $M_{\mu\nu}$ (Gleichung 13) wird nach Bardeen mit einem Oberflächenintegral beschrieben, wobei die in rot eingezeichnete Integrationsfläche $d\vec{S}$ vollständig in der Vakuumbarriere liegt.

Die Summe in Gleichung 17 beschreibt die lokale Zustandsdichte der Probe im Zentrum r_0 der Kugel:

$$\rho_\nu = \sum_\nu |\Psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F). \quad (18)$$

⁶ Als weitere Vereinfachung haben Tersoff und Hamann angenommen, dass Spitze und Probe dieselbe Austrittsarbeit besitzen.

Da die Wellenfunktion Ψ_v an der Probenoberfläche mit $\exp(-\kappa z)$ in die Tunnelbarriere abfällt, gilt für den Tunnelstrom⁷:

$$I_T \propto U_{\text{Bias}} \cdot e^{-2\kappa d}. \quad (19)$$

Es ist zu beachten, dass bei einem konstanten Strom Flächen konstanter Zustandsdichte abgebildet werden und nicht (direkt) die Topographie. Eine direkte Interpretation der Daten ist somit nicht zwangsläufig trivial. Bei metallischen Oberflächen entsprechen diese Informationen jedoch in der Regel der Topographie. Ferner konnten Tersoff und Hamann ein laterales Auflösungsvermögen in Abhängigkeit vom R und r_0 bestimmen:

$$\delta x = \sqrt{2\text{\AA}(R + d)}. \quad (20)$$

Nach den Annahmen von Tersoff und Hamann für den Tunnelabstand $d \approx 0.5$ nm und einem Krümmungsradius $R \approx 0.9$ nm würde sich eine Auflösungsgrenze von 6 Å ergeben. Die atomare Auflösung dicht-gepackter Metalloberflächen, wie z.B. Gold (Au(111): 2.9 Å), wäre somit aber nicht zu erklären. Ferner haben Tersoff und Hamann eine periodische Oberfläche angenommen, so dass die Auflösung auf nicht-periodischen Proben nicht verständlich wird. C.J. Chen konnte diese Diskrepanz lösen und erweiterte das Tersoff-Hamann Modell, indem er die Tunnelspitzenzustände durch stark lokalisierte d_{z^2} - statt s -Zustände beschrieben hat.[40, 41]

2.2.4 Tunneln durch Moleküle

Im Rahmen dieser Arbeit werden organische Moleküle auf metallischen Oberflächen unter Verwendung eines STMs untersucht. Die topographische Höheninterpretation von organischen Molekülen auf metallischen Oberflächen ist in der Regel nicht trivial.

Man muss sich bewusst machen, dass die simple topographische Höheninterpretation von organischen Molekülen auf metallischen Oberflächen beim STM keine (zwangsläufige) Gültigkeit besitzt. So werden z.B. O/Pt(111)[42, 43] oder N/Fe(100)[44] im STM relativ zur Oberfläche als Vertiefung abgebildet. Die Abbildung molekularer Spezies ist stark von der verwendeten Spitze abhängig. Eine rein metallische Spitze (z.B. aus Wolfram) bildet z.B. CO auf Cu(111) im Vergleich zur Kupferoberfläche als Vertiefung ab. Wird die STM-Spitze modifiziert, so dass sich ein individuelles CO-Molekül am Spitzenapex befindet, besitzt im STM Bild die Vertiefung eine Erhöhung im Zentrum.[45]

Der Tunnelprozess durch organische Moleküle ist bisher nicht im Detail geklärt. Im Allgemeinen wird beim STM die elektronische Struktur in der Nähe des Fermi-Niveaus untersucht. Die meisten organischen Moleküle besitzen eine große Bandlücke zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO⁸) und dem untersten unbesetzten Molekül-Orbital (LUMO⁹). Diese können eine Änderung bzw. Modifikation der lokalen Zustandsdichte im Bereich des Fermi-Niveaus hervorrufen,

⁷ Die Tunnelspannung U_{Bias} wird in der vorliegenden Arbeit an die Probe angelegt.

⁸ engl. für highest occupied molecular orbital

⁹ engl. für lowest unoccupied molecular orbital

so dass die Adsorbate bzw. Moleküle als Vertiefung oder Erhöhung abgebildet werden können.[46, 47] Es existieren einige theoretische Ansätze, die eine Simulation von STM Bildern ermöglichen. Für eine solche Simulation aus den elektronischen Strukturen gibt es verschiedene Ansätze, die z.B. auf einer Dichtefunktionaltheorie basieren.[20, 48] Ein anderer Ansatz beschreibt die Wechselwirkung von Spitze und Probe durch eine Streuungstheorie.

Als grundsätzliche Idee in der von Sautet und Joachim entwickelten ESQC¹⁰-Methode werden die Substratoberfläche, das Adsorbat, die Tunnelbarriere und der Spitzenapex, wie in Abb.4 dargestellt, zu einem Nanokomplex zusammengefasst.[49, 50] Der Nanokomplex steht sowohl mit dem Kontinuum des Substrats, als auch mit dem der Spitze in Wechselwirkung. Diese bestehen jeweils aus einem semiinfiniten periodischen System und stellen ein unendliches Elektronenreservoir dar (s. Abb.4). Der Tunnelprozess wird als Streuprozess betrachtet. Die Elektronen werden beim Übergang von einem Kontinuum zum anderen an der Störstelle - dem Nanokomplex - elastisch gestreut. Dabei werden dem Elektron Wahrscheinlichkeitsamplituden zugeordnet, mit denen es durch die Barriere transmittiert oder an ihr reflektiert wird. Die Streumatrix wird durch einen selbst-konsistenten Hamiltonian bestimmt und die Matrixelemente bilden einen Basissatz von Orbitalen.

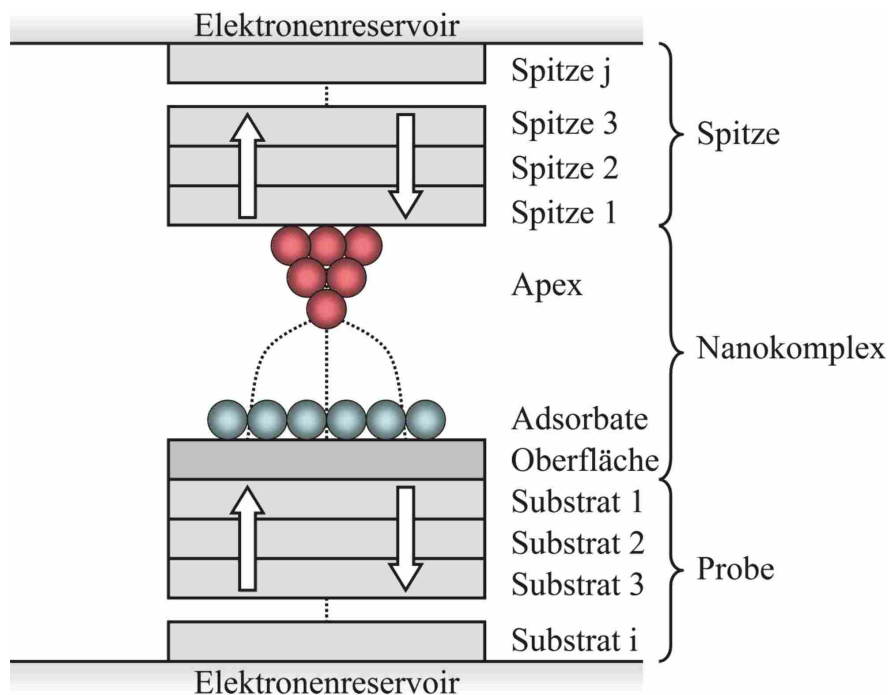


Abbildung 4: Schema des Tunnelprozesses im ESQC-Formalismus. Probe und Spitze werden durch semiinfinite periodische Systeme dargestellt. Der Streuprozess findet innerhalb des Nanokomplex statt. Die Pfeile visualisieren die möglichen Elektronenpfade.[51]

Ein Beispiel dieser Methode ist die Simulation von Benzol auf Pt(111). Experimentell wurden im STM-Bild drei verschiedene Erscheinungsformen von Benzol festgestellt.[52] Mittels des ESQC-Formalismus konnten die Erscheinungsformen verschiedenen Adsorptionsplätze zugeordnet werden.[53]

¹⁰ engl. für Elastic Scattering Quantum Chemistry

2.2.5 Rastertunnelspektroskopie

Die Rastertunnelspektroskopie (STS¹¹) ist eine energiewahlige Analyse des Tunnelstroms.[54] Die Arbeiten von Tersoff und Hamann zeigen, dass der Tunnelstrom von der elektronischen Struktur der Oberfläche abhängig ist. Somit kann die lokale elektronische Struktur der Oberfläche orts aufgelöst analysiert werden, d.h. besetzte und unbesetzte Zustände der Probe werden lokal untersucht. Dazu wird die Position der STM-Spitze in x-, y- und z-Richtung festgehalten. Anschließend wird die Tunnelspannung sukzessive variiert und der Tunnelstrom detektiert.

Die von Tersoff und Hamann für den Tunnelstrom aufgestellte Gl.15 kann näherungsweise umgeformt werden zu:

$$I = \frac{2\pi e^2}{\hbar} \int_{E_F}^{E_F + eU_{\text{Bias}}} \rho_P(E) \rho_S(E - eU_{\text{Bias}}) M(E, U_{\text{Bias}}) dE \quad (21)$$

mit

ρ_P Zustandsdichte der Probe

ρ_S Zustandsdichte der Spitze.

Für die weitere Betrachtung werden einige Annahmen getroffen. Die Experimente finden bei tiefen Temperaturen statt, so dass die Fermiverteilung als eine Stufenfunktion angesehen werden kann. Sowohl die Zustandsdichte der Spitze ρ_S , als auch die Übergangswahrscheinlichkeit $M(E, U)$, werden als konstant und somit unabhängig von der angelegten Tunnelspannung angenommen. Somit ergibt sich für die Ableitung des Tunnelstroms nach der angelegten Spannung:[55]

$$\begin{aligned} \frac{dI(U_0)}{dU} &= \frac{2\pi e^2}{\hbar} \rho_P(E_F + eU_0) \rho_S(E_F) M(E_F + eU_0, U_0) \\ &\quad + \frac{2\pi e^2}{\hbar} \int_{E_F}^{E_F + eU_0} \rho_P(E') \left. \frac{d\rho_S}{dE} \right|_{E=E' - eU_0} M(E', U) dE' \\ &\quad + \frac{2\pi e^2}{\hbar} \int_{E_F}^{E_F + eU_0} \rho_P(E') D_s(E' - eU_0) \left. \frac{dM}{dU} \right|_{U=U_0} dE' \end{aligned} \quad (22)$$

Mit den obigen Annahmen verschwinden die Integrale und man erhält:

$$\frac{dI(U_0)}{dU} = \frac{2\pi e^2}{\hbar} \rho_P(E_F + eU_0) \rho_S(E_F) M. \quad (23)$$

mit

$\rho_P(E_F + eU_0)$ LDOS der Probe, verschoben um eine Spannung U_0

$\rho_S(E_F)$ LDOS der Spitze bei E_F (konst.).

Demnach ist die Ableitung des Tunnelstroms nach der Tunnelspannung $\frac{dI(U_0)}{dU}$ als Funktion der Tunnelspannung U proportional zur Zustandsdichte der Probe für ein Energieintervall zwischen $E_F - eU_0$ und $E_F + eU_0$. Experimentell wird dieses Signal durch einen Lock-In-Verstärker detektiert. Dazu wird die Abstandsregelung der Tunnelspitze an einer definierten Position über der Probe deaktiviert. Somit wird der

¹¹ engl. für scanning tunneling spectroscopy

Abstand von Spitze und Probe während der Messung bei tiefen Temperaturen konstant gehalten. Dies ist von entscheidender Bedeutung, da die Übergangswahrscheinlichkeit abhängig vom Abstand ist.¹² Während der Variation der Tunnelspannung wird dieser mittels eines Lock-In Verstärkers eine Modulationsspannung in der Größenordnung einiger 10 meV überlagert. Über eine Taylor-Entwicklung des Stromes nach der Probenspannung kann gezeigt werden, dass das Lock-In-Signal in erster Näherung der Ableitung des Tunnelstromes entspricht.

Sei $U(t) = U_0 + U_{\text{mod}} \cdot \cos(\omega t)$ die Modulation der Spannung:

$$I(U_0 + U_{\text{mod}} \cdot \cos(\omega t)) = I_0 + \underbrace{\frac{dI(U_0)}{dU}}_{dI/dU\text{-Signal}} \cdot U_{\text{mod}} \cdot \cos(\omega t) + \frac{d^2I(U_0)}{dU^2} \cdot U_{\text{mod}}^2 \cdot \underbrace{\cos^2(\omega t)}_{\frac{1}{2}(1+\cos(2\omega t))} + \dots \quad (24)$$

Die zuvor getroffenen Annahmen und einer damit resultierenden simplen Relation zwischen dI/dU und der Zustandsdichte $\rho(E_F + U)$ (Gl.23) entspricht nicht der Realität. Im besten Falle kann ein scharfes Feature in der Zustandsdichte der Probe (oder Spitze) bei einer Energie $E_F + U_{\text{Bias}}$ zu einem Feature in dI/dU führen. Aber selbst diese abgeschwächte Aussage besitzt nur in gewissem Maße Gültigkeit. Die Ursache liegt in der starken Spannungsabhängigkeit von $M(E, U_{\text{Bias}})$, wenn Energien im Bereich der Austrittsarbeit erreicht werden. Dies kann zu einer Verzerrung des Spektrums führen.[56–58]

Eine Lösung haben Stroschio und Feenstra präsentiert.[58, 59] Sie „normierten“ die dI/dU -Spektren mittels Division durch I/U :

$$\frac{dI/dU}{I/U} \approx \frac{d(\ln I)}{d(\ln U)}. \quad (25)$$

Dadurch wird effektiv die exponentielle Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit $M(E, U)$ auf U ausgeblendet.

Im Detail haben sie für den Tunnelstrom angenommen:

$$I \propto \int_0^{eU} \rho_P(E) M(E, eU) dE. \quad (26)$$

Für die Ableitung ergibt sich dann:

$$\frac{dI}{dU} \propto e \rho_P(eU) M(eU, eU) + e \int_0^{eU} \rho_P(E) \frac{d}{d(eU)} [M(E, eU)] dE. \quad (27)$$

Die Normierung ergibt:

$$\frac{dI/dU}{I/U} = \frac{\rho_P(eU) + \int_0^{eU} \rho_P(E) \frac{d}{d(eU)} [M(E, eU)] dE}{\frac{1}{eU} \int_0^{eU} \rho_P(E) \frac{M(E, eU)}{M(eU, eU)} dE}. \quad (28)$$

Aufgrund der Verhältnisse der Übergangswahrscheinlichkeiten im Nenner, heben sich das exponentielle Verhalten von U und dem Spitzen-Proben-Abstand gegenseitig

¹² $M(E, eU) \propto \exp(-2\kappa d)$

auf. Der Nenner kann als Normierung der Zustandsdichte der Probe ρ_P aufgefasst werden. Das erste Element des Zählers entspricht der Zustandsdichte ρ_P und das zweite Element kann als ein „Untergrund“ aufgefasst werden. Dieses entsteht dadurch, dass Teile der Wellenfunktion durch das elektrische Feld im Tunnelkontakt beeinflusst werden. Eine Änderung der Spannung ändert auch das elektrische Feld. Die Größenordnung der jeweiligen Terme hängt hierbei von der Polarität der Spannung ab. Bei einer positiven Probenspannung gilt: [60]

$$M(E, eU) \leq M(eU, eU). \quad (29)$$

Dies bedeutet, dass die größte Übergangswahrscheinlichkeit bei $E = eU$ vorliegt. Alle Terme liegen in der gleichen Größenordnung und man erhält eine normierte Zustandsdichte bei einem langsam veränderlichen Untergrund. Im Fall negativer Spannungen liegt die größte Übergangswahrscheinlichkeit bei $E = 0$. Damit besitzen Untergrund sowie Nenner in Gl.28, eine ähnliche Größenordnung, die zudem größer ist als der Term der Zustandsdichte. Dementsprechend wird die Zustandsdichte der Probe durch den sich ergebenden Faktor reduziert.¹³

Es ist festzuhalten, dass bei der Analyse von STS Spektren Vorsicht geboten ist. Energien, an denen Zustände lokalisiert sind können mit einer relativ großen Wahrscheinlichkeit detektiert werden. Aber über deren absolute Größen können keine genauen Angaben gemacht werden.

¹³ Die Ursache für die Reduktion liegt darin, dass die Übergangswahrscheinlichkeit einen Höchststand bei Zuständen nahe des Fermi-niveaus erreicht.

EXPERIMENTELLER AUFBAU

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sämtliche Experimente unter Verwendung eines kombinierten Tieftemperatur-Tuning-Fork-Rasterkraft-/Rastertunnelmikroskops (LT-TF-AFM/STM)¹ im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt.

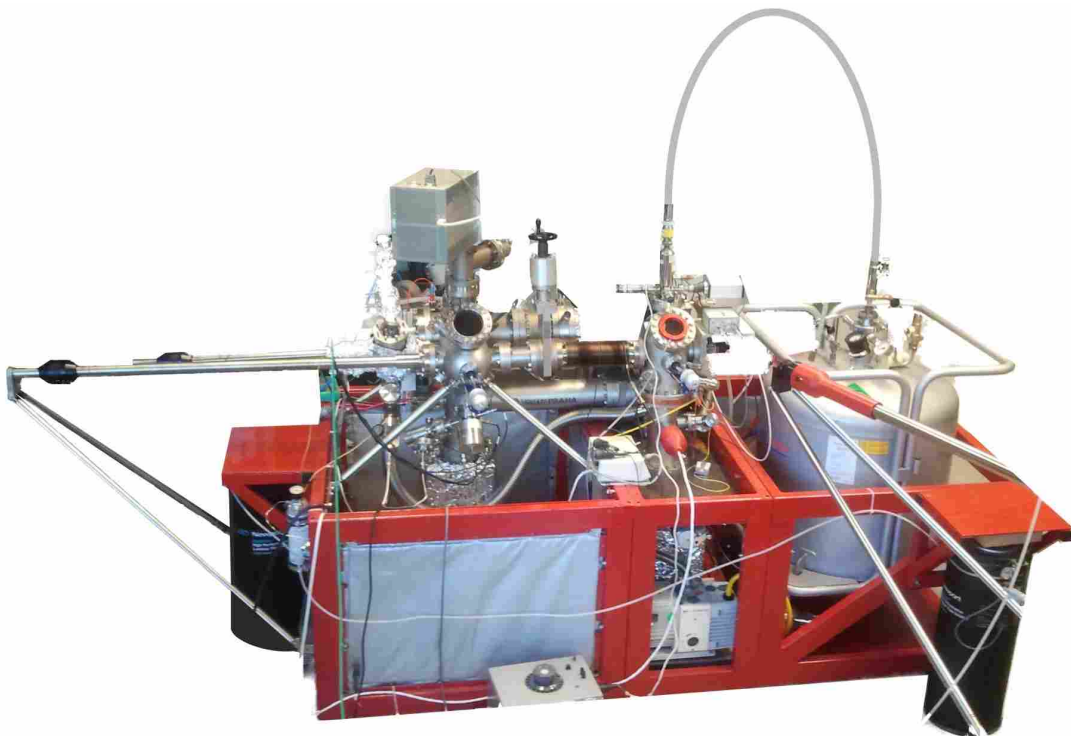


Abbildung 5: Vakuumapparatur des LT-TF-AFM/STM. [29]

3.1 VAKUUMSYSTEM

Eine erfolgreiche und reproduzierbare Charakterisierung auf atomarer Skala der in dieser Arbeit untersuchten Probensysteme ist nur unter UHV-Bedingungen ($p \leq 10^{-10}$ mbar) möglich. Bei diesen Bedingungen liegt für die Restgasteilchen eine freie Weglänge von bis zu einigen 1000 km vor. Nehmen wir einen Haftkoeffizienten von 1 an, würde die Oberfläche der zu untersuchenden Probe nach ca. 12h mit einer kompletten Lage von Adsorbaten bedeckt sein. Für den Fall eines schlechteren Ba-

¹ Das Mikroskop wurde in der AG Möller konzeptioniert und aufgebaut.[61]

sisdrucks z.B. 10^{-6} mbar, würde die Probe innerhalb von einer Sekunde vollständig durch Fremdadorbate kontaminiert sein.[62]

Für die Herstellung und Aufrechterhaltung von UHV-Bedingungen sind eine Vielzahl unterschiedlicher Vakuumpumpen nötig. Für die Funktionsweise dieser Vakuumpumpen sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen.[62, 63] Zusätzlich muss die gesamte Anlage für zwei bis drei Tage auf eine Temperatur von ca. $T = 150^\circ\text{C}$ geheizt werden. Dies dient u.A. der Desorption von Wasser an den Kammerwänden der Anlage.

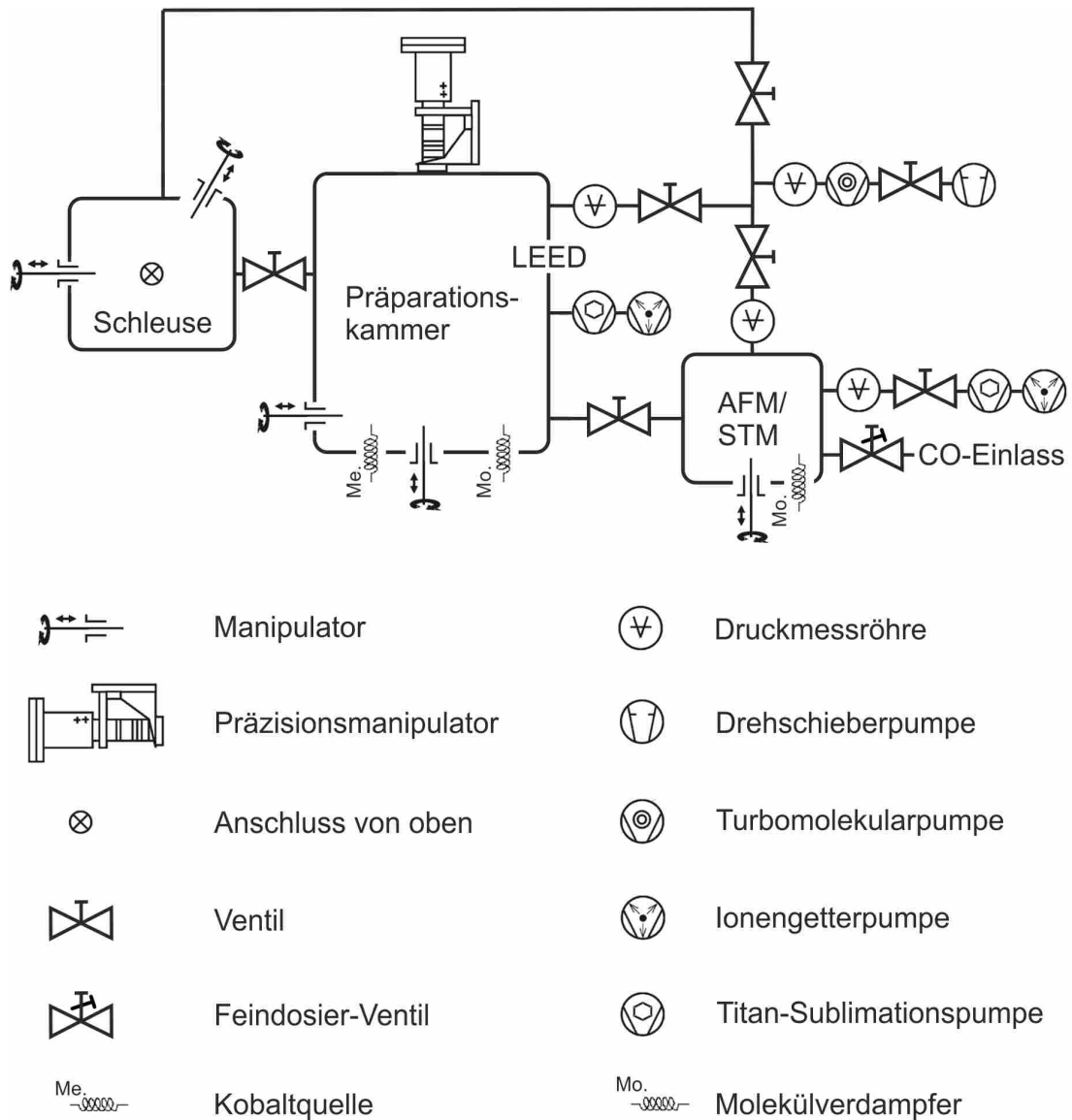


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Vakuumapparatur.

Der schematische Aufbau der Vakuumapparatur ist in Abbildung 6 dargestellt. Die Kammerelemente wurden in der AG Möller konzeptioniert und von der Firma *Praha spol. S R.o* produziert. Um eine geeignete Schwingungsisolierung (von der Umgebung) zu gewährleisten, befindet sich die gesamte Apparatur auf drei pneumatischen Füßen. Die Apparatur besteht aus drei durch Ventile voneinander getrennten Elementen-

ten: einer Schleuse, einer Präparations- und einer Analysekammer. Zwei magnetisch gelagerte Manipulatoren bzw. Transferstäbe dienen für den Transfer von Proben, Sensoren und Molekülquellen zwischen den einzelnen Kammern.

Das Vakuum der drei Kammern kann gemeinsam oder individuell durch eine Turbomolekularpumpe erzeugt bzw. aufrechterhalten werden. Im STM-Messbetrieb wird das Vakuum von der Präparations- und Analysekammer jeweils durch eine Ionengetterpumpe aufrechterhalten, wodurch mechanische Störung minimiert sind. Zusätzlich werden diese durch Titan-Sublimationspumpen unterstützt, um bestmögliche UHV Bedingungen zu erzielen.

3.1.1 Schleuse

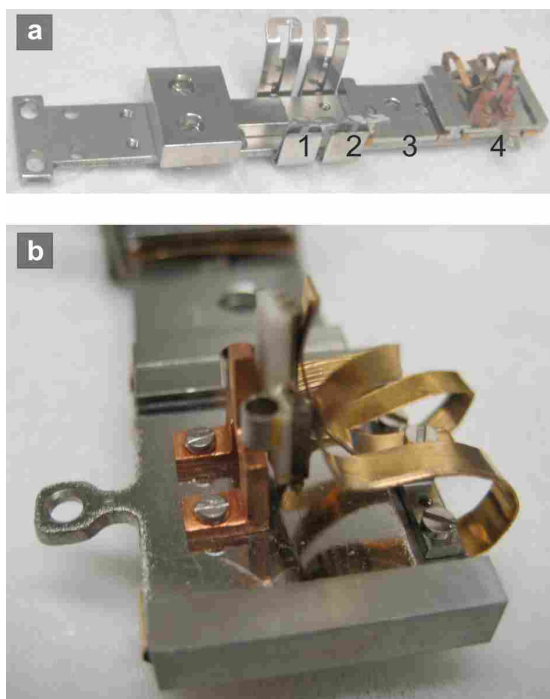


Abbildung 7: (a) Aufsatz der magnetisch gelagerten Drehdurchführung, mit Platz für vier Proben (1-4). Der äußere Platz (Nr.4) ist für das Ionenätzen von Messspitzen modifiziert worden. (b) Nahaufnahme des modifizierten Transferplatzes. Durch drei Kupfer-Beryllium-Federn werden die TF-Kontakte bzw. die Sensorspitze separat kontaktiert, so dass ein Ionenätzstrom gemessen werden kann.

Die Schleuse bietet Platz für insgesamt vier Proben transferplätze, wobei lediglich zwei (Nr.3 und Nr.4 in Abb.7a,b) für den Transfer von Sensoren und Molekülquellen geeignet sind. In der Schleuse kann getrennt vom restlichen System ein Vakuum erzeugt werden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, die Schleuse separat zu heizen. Mit Hilfe der Turbomolekularpumpe und dem Heizvorgang kann in dem geringen Volumen der Schleuse innerhalb von wenigen Stunden ein für einen Transfer ausreichendes Vakuum von $p < 10^{-7}$ mbar erzeugt werden, so dass keine maßgebliche Verschlechterung des Vakuums entsteht.

Ein Transferplatz wurde modifiziert, um in der Präparationskammer Sensorspitzen durch Ionenätzen von Oxidschichten zu befreien. Drei Kupfer-Beryllium-Federn dienen als separate Kontaktierung der TF und der Sensorspitze. Dadurch werden die beim Ionenätzen entstehenden Ladungen der TF über den Transferplatz bzw. die Anlage abgeführt. Gleichzeitig werden die Ladungen der Spitze über eine gesonderte BNC Durchführung abgeführt. Somit kann der Ionenätzstrom der Sensorspitze gemessen werden.

3.1.2 Präparationskammer

In der Präparationskammer werden die Proben präpariert und erste Charakterisierungen vorgenommen. Dazu steht eine Vielzahl von Geräten zur Verfügung:

DIE IONENQUELLE:

Die Ionenquelle erzeugt Edelgasionen, welche in Richtung der (leitenden) Probenoberfläche beschleunigt werden. Dabei wird die Oberfläche durch den Prozess des Ionenätzens gereinigt. Für diesen wird in der Präparationskammer für die differentiell gepumpte Ionenquelle ein Ar-Partialdruck von ca. $2.0 \cdot 10^{-5}$ mbar erzeugt. Durch Anlegen einer Gleichspannung zwischen den Elektroden der Ionenquelle wird ein Argonplasma erzeugt. Anschließend werden die so erzeugten Ar^+ -Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von $U = 2.5$ kV auf die zu reinigende Probe beschleunigt. Die auftreffenden Ionen zerstäuben die obersten Lagen der Probenoberfläche. Dabei kann abhängig vom Ar-Partialdruck ein Ionenätzstrom von $I \approx 15 \mu\text{A}$ gemessen werden. Nach einem Ionenätzzyklus ($t=45$ min) muss die Oberfläche durch moderates Heizen ausgeheilt werden.

DIE KOBALTQUELLE:

Im Rahmen einer physikalischen Gasphasenabscheidung können ultradünne Metallfilme erzeugt werden. Im vorliegenden Fall wird die Elektronenstrahlverdampfung angewandt, um Kobalt direkt aufzudampfen. Das stabförmige Material ist von einem Filament umgeben, welches durch direkten Stromfluss geheizt wird. Durch Anlegen einer Spannung ($U \approx 1$ kV) werden Elektronen, die durch thermische Emission aus dem Filament austreten, zum Stab beschleunigt. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, dass lediglich das Quellmaterial geheizt wird. Dies führt zu einem geringeren Kontaminationsgrad des Kobalts im Vergleich zu einem Tiegelverdampfer². Außerdem können mit dieser Methode sehr hohe Temperaturen erreicht werden.

DIE QUARZWAAGE:

Die Quarzwaage ermöglicht die Bestimmung von Aufdampfraten. Sie besteht aus einem Schwingquarz, der in seiner Eigenfrequenz schwingt:

$$f = \sqrt{\frac{D}{m}}. \quad (30)$$

Das sublimierte Material (z.B. Moleküle oder Metallatome) trifft auf den Schwingquarz und bewirkt eine minimale Änderung der Masse. Mit dieser ergibt sich eine ungefähr proportionale Änderung der Schwingungsfrequenz, so dass anhand der Frequenzverschiebung und bekannten Materialparametern (z.B. Dichte des Materials) eine Sublimationsrate bestimmt werden kann.

DAS QUADRUPOL-MASSENSPEKTROMETER

Das verwendete Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) der Firma *Firma Balzers (Typ QMH 410)* erlaubt die Bestimmung der Masse von Atomen und Molekülen bis zu maximal 1024 atomaren Masseneinheiten (amu). Das QMS wird sowohl zur Restgas-

² Es können Verunreinigungen innerhalb des Tiegels oder im Tiegelmateriale vorhanden sein.

analyse in der Vakuumapparatur, als auch für die Charakterisierung der Metall- und Molekülquellen genutzt.

DAS LEED - NIEDERENERGETISCHE ELEKTRONENBEUGUNG

Mit LEED³ kann eine globale Strukturanalyse einer Probenoberfläche durchgeführt werden.[62] Die Struktur der Oberfläche wird durch Beugung niederenergetischer Elektronen im reziproken Raum abgebildet. Nach de Broglie ist die Wellenlänge eines Elektrons umgekehrt proportional zur kinetischen Energie des Elektrons:[64]

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}. \quad (31)$$

In einem Energiebereich von einigen 100 eV besitzen die Elektronen eine Wellenlänge von 0.5 nm bis 2 nm. Dies entspricht der Größenordnung für typische atomare Gitterabstände, so dass ein Beugungsbild bzw. eine Abbildung des reziproken Gitters erzeugt werden kann. Aufgrund der niedrigen Elektronenenergien von maximal wenigen 100 eV, ist dies eine oberflächensensitive Methode. Die gebeugten Elektronenwellen werden auf einem Fluoreszenzschirm abgebildet und anschließend mit einer CCD-Kamera an einen PC für die weitere Datenverarbeitung weitergeleitet.

Eine lokale Strukturanalyse ist mit dieser Methode nicht möglich, da sämtliche Informationen über ein definiertes Gebiet ($\approx \mu^2 - \text{mm}^2$) gemittelt werden. Für eine detaillierte Beschreibung sei auf [62] verwiesen.

DER PRÄZISIONSMANIPULATOR

Der Präzisionsmanipulator ermöglicht eine genaue Positionierung der Probe vor den einzelnen Komponenten, z.B. vor der Ionen- oder der Molekülquelle, entlang drei Raumachsen. Ferner können auf dem Präzisionsmanipulator Probertemperaturen von $T = 175 - 950$ K erreicht werden. Die Kühlung wird über einen Flüssigstickstoff-Kryostaten realisiert. Ein Filament unterhalb des Probenträgers wird zum indirekten Heizen der Proben genutzt. Zusätzlich bietet der Manipulator die Möglichkeit einer Direktstromheizung. Dazu befindet sich an dem Probenträger ein elektrisch isoliert montierter Kamm. Mit diesem können z.B. Siliziumprobenträger der Firma *Omicron NanoTechnology GmbH*⁴ kontaktiert werden. Durch diese Methode können Temperaturen bis $T \approx 1700$ K erzielt werden.

DIE MOLEKÜLQUELLE: DER MOBILE MOLEKÜLOFEN

Kommerzielle Molekülöfen befinden sich typischerweise an einer fixen Position in der UHV-Kammer und bieten meist nur einigen wenigen Molekülquellen Platz. Im Rahmen dieser Arbeit wird für die Sublimation organischer Moleküle kein kommerzielles System verwendet, sondern ein in der AG Möller konzeptioniertes System: Der mobile Molekülofen (s. Abb.8).

Das hier verwendete System besteht aus einer transportablen bzw. mobilen Molekülquelle, sowie einem festen Platz (im Folgenden Heizstation genannt) an dem die Quelle betrieben werden kann. Dies bietet den Vorteil, dass innerhalb kürzester Zeit ein Wechsel der molekularen Spezies ohne eine Belüftung der Präparationskammer durchgeführt werden kann.

³ engl. für low energy diffraction - Niederenergetische Elektronenbeugung, LEED Modell LPS 075/300 der Firma OCI Vakuum Microengineering

⁴ <http://www.omicron.de/en/products/multiprobe-systems-general-information/further-details>

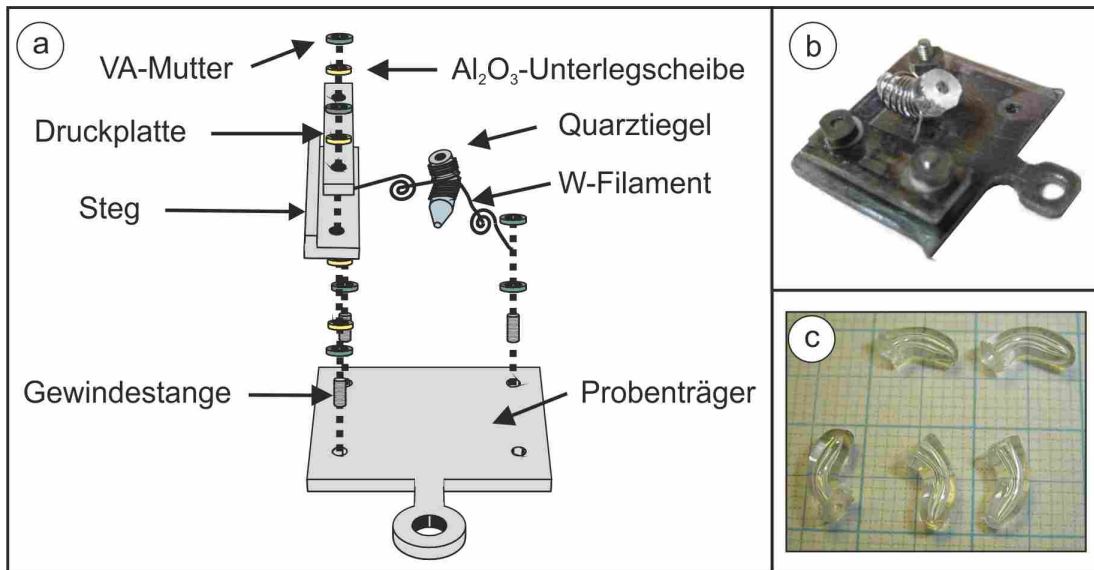


Abbildung 8: (a) Schematische Darstellung des mobilen Molekülofens. Ein geknickter Quarztiegel ist mit einem W-Filament umwickelt. Dieses wird einerseits mit dem Probenträger und andererseits mit dem Steg verbunden. Der Steg ist durch Al₂O₃ Plättchen elektrisch von der Probenträgerplatte isoliert. Eine Potentialdifferenz zwischen Steg und Probenträger resultiert in einem Stromfluss durch das W-Filament. Auf diese Weise kann der Tiegel geheizt werden. (b) Foto des mobilen Molekülofens. (c) Quarztiegel auf Millimeterpapier. Bilder entnommen aus[65].

Der mobile Molekülofen bzw. die Molekülquelle basiert auf einem modifizierten Probenträger der Firma *Omicron NanoTechnology GmbH*. Ein knieförmiger Quarztiegel ist von einem W-Filament umwickelt und wird, wie in Abbildung 8 gezeigt, zwischen der Probenträgerplatte und einem elektrisch isolierten Steg montiert. Durch Anlegen einer Spannung fließt ein Strom durch das W-Filament und heizt den Tiegel. Für die elektrische Kontaktierung des isolierten Stegs wird der mobile Molekülofen in eine Heizstation eingeführt. Dort wird der Steg durch eine Kupfer-Beryllium Feder elektrisch kontaktiert. Für eine detaillierte Beschreibung der Funktionsweise und Aufbau dieser Station sei auf [65] verwiesen.

3.1.3 Analysekammer

In der Analysekammer befinden sich neben dem LT-TF-AFM/STM eine weitere Heizstation, ein Probenkarussell und ein Gaseinlasssystem für hochreines Kohlenmonoxid (Reinheitsgrad: 99.995%).

HEIZSTATION

Mit der Heizstation können Moleküle direkt auf die im Mikroskop befindliche und gekühlte Probe sublimiert werden (s. Abb.9). Die reduzierte thermische Energie hemmt die Diffusion und supramolekulare Selbstordnung der Moleküle. Damit ist eine Analyse individuell adsorbierter Moleküle möglich, die bei Raumtemperatur Cluster bilden würden. Basierend auf den zuvor in der Präparationskammer bestimmten Aufdampfparametern können bei tiefen Temperaturen Submonolagen oder individuell adsorbierte Elemente einer molekularen Spezies erzeugt werden.

Für die Deposition der Moleküle ist eine Position der Molekülquelle oberhalb der Probenoberfläche nötig (s. Abb.9(b)). Dazu ist die Heizstation auf einer Drehdurchführung montiert (s. Abb.9(d)). Der knieförmige Tiegel verhindert in dieser Position das Herausfallen der Moleküle.

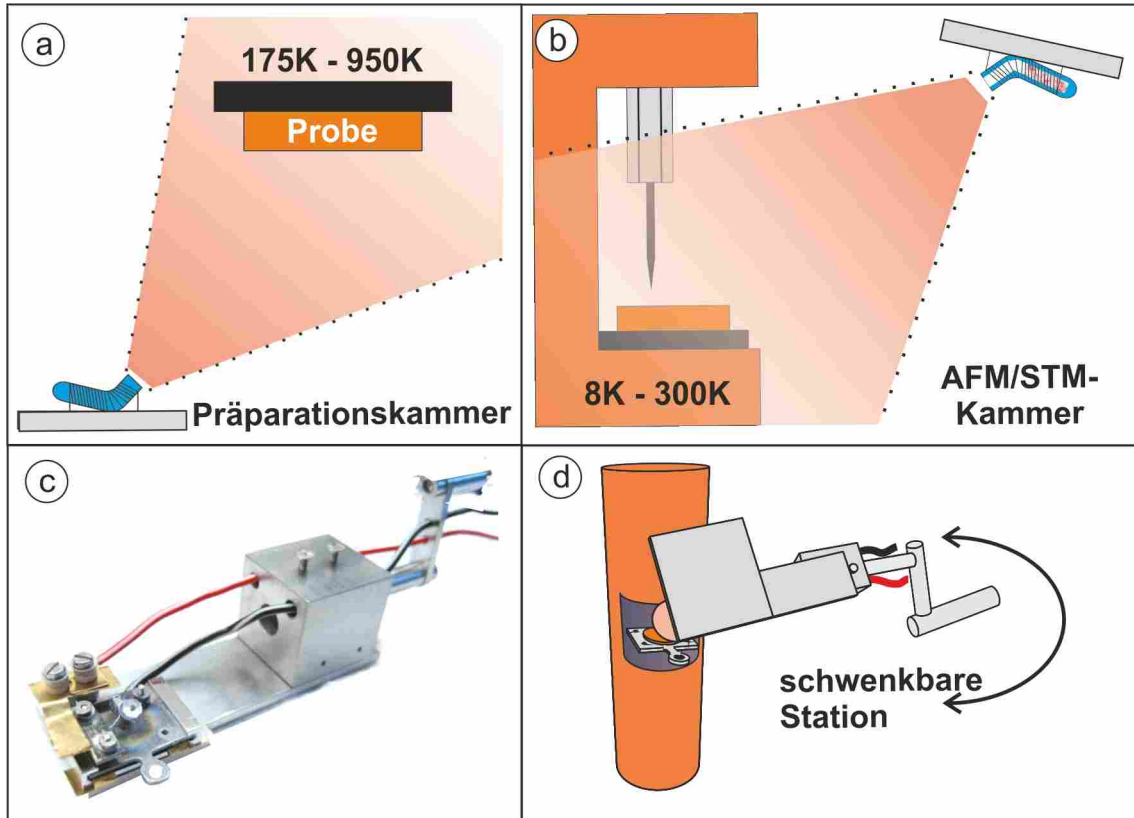


Abbildung 9: Vergleich der Sublimationsgeometrien in (a) der Präparations- und (b) der Analyse- und (c) der Heizstation. (d) Die Heizstation ist an eine Drehdurchführung angebracht, um den Ofen in die Aufdampfposition zu bringen.[29, 66]

PROBENKARUSSEL

Ein drehbares Probenkarussell unterhalb des Mikroskops dient als Aufbewahrungsort für Sensoren, Proben und (mobile) Molekülquellen.

GASEINLASSSYSTEM

Über ein Nadelventil ist ein gezielter Gaseinlass von hochreinem Kohlenmonoxid (99.995%) möglich. Dieses dient sowohl der Proben-, als auch der weiteren Sensortippenpräparation.

3.1.3.1 Das Mikroskop

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein in der AG Möller (im Eigenbau) konzeptioniertes kombiniertes Tieftemperatur Rasterkraft-/Rastertunnelmikroskop zur Untersuchung der verschiedenen Systeme benutzt.[61] Mit Hilfe dieses Mikroskops ist es möglich gleichzeitig elektronische und mechanische Eigenschaften, wie z.B. Dissipations- oder Reibungsprozesse, auf atomarer Skala zu charakterisieren. Durch Wahl der kryogenen Flüssigkeit ist ein Betrieb sowohl bei $T = 80$ K (flüssiger Stickstoff), als auch bei $T = 8$ K (flüssiges Helium) möglich.

Tiefe Temperaturen bieten den Vorteil einer deutlichen Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses und einer Reduktion der thermischen Piezo-Drift. Zusätzlich werden thermisch aktivierte Oberflächenprozesse unterdrückt, so dass die Untersuchung individueller Moleküle und Atome möglich ist.

Im Weiteren werden nur die wesentlichen Komponenten des Mikroskops vorgestellt. Für einen tieferen Einblick in den Aufbau und die Funktionsweise sei auf die Arbeiten von Dr. Manfred Lange verwiesen.[29, 67] Der wesentliche Aufbau des Mikroskops ist in Abb.11 dargestellt.

KÜHLUNGSSYSTEM

Das Kühlungssystem besteht aus einem Durchflusskryostaten⁵ und einem System von Strahlungsschilden. Die kryogene Flüssigkeit fließt hierbei konstant von einem im Überdruck befindlichen Dewar ($p = 250$ mbar) über einen Heber in den Kryostaten. Der Heber ist von einem unter Vorvakuum stehenden Mantelsystem umgeben. Dieses dient dazu, dass die kryogene Flüssigkeit während des Transportes durch den Heber nicht erwärmt wird. Im Mantel befinden sich eine Hin- und eine Rückleitung für kryogene Gase (rote Pfeile, Abb.10), die einen laminaren Fluss durch den Heber garantieren (s. Abb.10). Dazu wird zunächst die kryogene Flüssigkeit über die Hinleitung in den Kryostaten gepumpt. Dort verdampft sie und wird anschließend über die Rückleitung zurückgeführt. Auf beiden Seiten befinden sich Leitungen, die das Gas in ein Rückgewinnungssystem leiten.

Bei einem Durchflusskryostaten ist der laminare Fluss von entscheidender Bedeutung. Durch eine turbulente Strömung hervorgerufene Vibrationen können die Messung stark beeinflussen oder gar den Sensor zerstören. Die Sicherstellung des laminaren Flusses wird durch ein Zusammenspiel der Regelung von Heber- (blau, Abb.10) und Mantelsystemfluss (rot, Abb.10) gewährleistet. Ein minimaler Durchfluss bei optimaler Kühlung ist dabei erstrebenswert.

Zwei Silizium-Dioden dienen der Temperaturkontrolle: Eine Diode befindet sich an der Messeinheit, die für die Probertemperatur wichtig ist. Die zweite Diode ist in der Nähe der Heizspirale (s. Abb.11) montiert und gibt Aufschluss über die aktuelle Temperatur am Durchflusskryostaten. Die Heizspirale (bzw. Kryostatenheizung) kann durch einen *Lake Shore Controller* der Firma *Advanced Research Systems* betrieben werden, um unterschiedliche Betriebstemperaturen einzustellen.

Das System aus Probe und STM (Messeinheit) ist von zwei vergoldeten Kupferschilden umgeben: Einem inneren und einem äußeren Schild (s. Abb.11). Das innere Schild ist fest mit dem Kryostaten verbunden und leitet die Wärme an das STM weiter. Das System aus Probe und STM (Messeinheit) wird durch den Kryostaten

⁵ LT3B-110 der Firma Advanced Research Systems

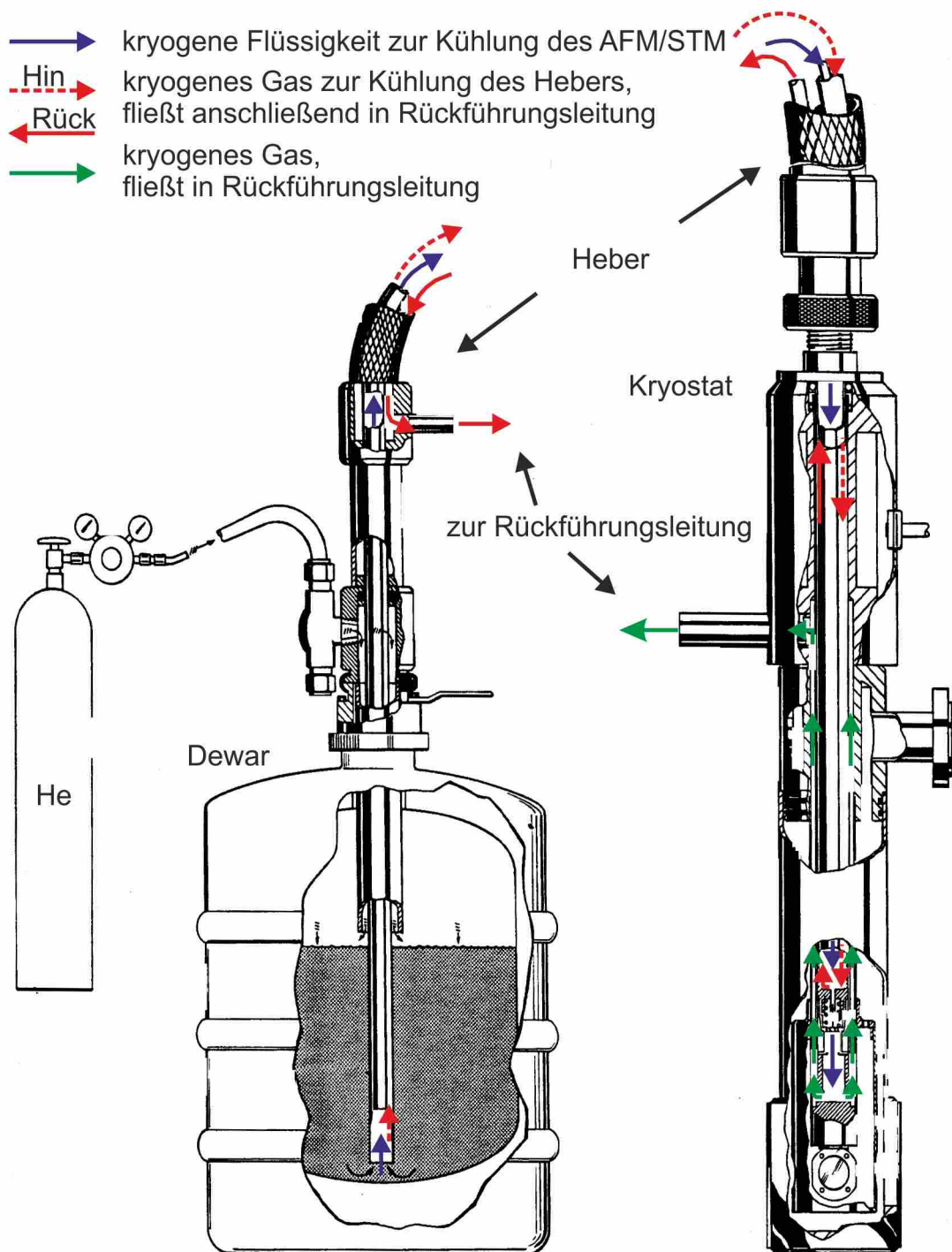


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Kryogenflusses in Heber und Kryostat. Überarbeitete Skizze aus[68].

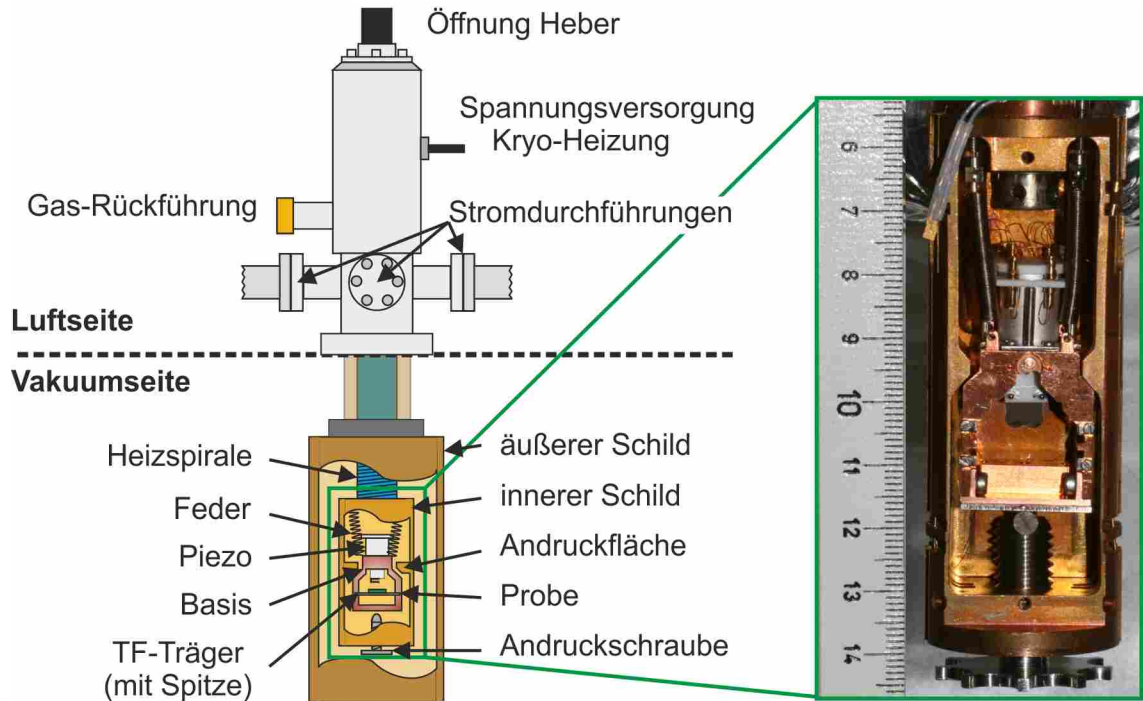


Abbildung 11: Schematische Darstellung (links) und Foto des Mikroskops.[29, 65].

über einen thermischen Kontakt gekühlt. Das äußere Schild dient der weiteren Wärmeisolation. Um den thermischen Kontakt herzustellen, wird das STM mit einer Andruckschraube an die Andruckflächen (s. Abb.11) des inneren Strahlungsschildes gedrückt. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur kann die Andruckschraube gelöst werden, so dass das STM an vier Federn hängt. Für eine detaillierte Beschreibung sei auf die Arbeiten von Dr. Manfred Lange verwiesen.[29, 67]

DAS STM (MESSEINHEIT)

Im Wesentlichen besteht das STM (Messeinheit) aus einem Piezo-Aktuator und einer Basis. Die Messeinheit inklusive Kryostat ist in Abbildung 11 dargestellt. Diese ist an vier Federn mit einer Resonanzfrequenz von wenigen Hz ($\approx 3\text{Hz}$) aufgehängt, um Gebäudeschwingungen zu unterdrücken. Zusätzlich befinden sich vier Magnete an dem STM, die die Dämpfung von Schwingungen nach dem Prinzip der Wirbelstrombremse bewirken.

Für den detaillierten Aufbau sei auf [29, 61, 67] verwiesen. Die wichtigsten Aspekte sollen jedoch erwähnt werden:

Der Piezo-Aktuator besteht aus zwei durch eine Macor-Scheibe verbundene Röhrenpiezos: einem inneren und einem äußeren.⁶ Die Messsonde ist mit dem Piezo-Aktuator verbunden und bewegt die Messspitze relativ zur Probenoberfläche. Die Probe ist dementsprechend ortsfest. Der innere Piezo ermöglicht eine Bewegung in alle Raumrichtungen zur Abtastung der Oberfläche. Der äußere Piezo kann ausschließlich in z-Richtung bewegt werden. Einerseits wird dies zum „groben“ Annähern der Messsonde an die Probe mit dem sog. „Slip-Stick“⁷-Verfahren benutzt. Andererseits

⁶ Beide Piezos sind kommerziell bei *Physik Instrumente (PI)* erhältlich und vom Typ *PT120* (innere) bzw. *PT140* (äußere)

⁷ engl. für Gleit-Haft

wird der äußere Piezo im Tunnelkontakt für den sog. Ebenenabgleich verwendet. Dazu wird ein Ausgleich der horizontalen Verkippung von Probe und Messsonde eingestellt, so dass der innere Piezo parallel zur Oberfläche arbeiten kann.

REGELTECHNIK

Abbildung 12 stellt den STM Regelkreis des kombinierten STM/AFM schematisch dar. Prinzipiell gibt es zwei voneinander getrennte Regelkreise, die eine Funktion als STM, AFM oder eine Kombination aus Beidem ermöglichen. Im Rahmen dieser Arbeit wird lediglich die STM Funktion des Mikroskops benutzt. Für die optionale AFM Regeltechnik sei auf Anhang B verwiesen.

Im STM Regelkreis (s. Abb.12) wird der detektierte Tunnelstrom durch einen in der AG Möller entwickelten IVC⁸ in eine Spannung konvertiert (1 V/nA). Das analoge Signal wird über eine Signal Ranger Karte⁹ der Firma *Soft dB* digitalisiert und logarithmiert. Dort wird das Signal mit einem Sollwert verglichen. Aufgrund der Logarithmierung des Tunnelstroms kann durch eine lineare Verschiebung der Tunnelstrom dem Sollwert entsprechend nachgeregelt werden. Für die Datenerfassung sowie die Messsteuerung wird die frei erhältliche Software GxSM[69, 70] verwendet.

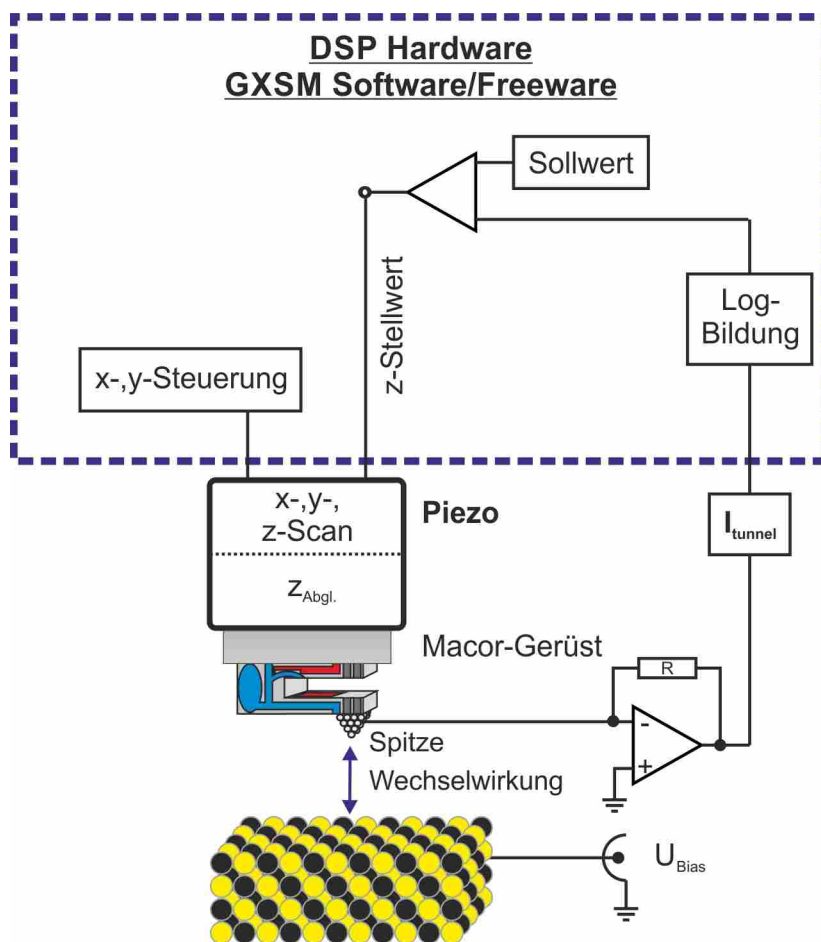


Abbildung 12: Schematische Darstellung des STM Regelkreises.

8 current-to-voltage converter engl. Strom-Spannungswandler

9 SR-MK2

3.2 SENSOREN

Die Qualität des verwendeten Sensors ist für ein erfolgreiches Experiment von entscheidender Bedeutung. Im Folgenden werden zwei Sensormodelle - RM2011 und RM2013 - vorgestellt, die im Verlauf dieser Arbeit entwickelt worden sind. Beiden Sensoren (s. Abb.13a,b) ist die Trägereinheit - eine Marcorplatte mit je zwei metallischen Flächen und zwei metallischen Stangen - gemein. In beiden Fällen dienen Flächen und Stangen sowohl der Signalübertragung, als auch dem „Slip-Stick“-Verfahren. Die metallischen Flächen übertragen die TF-Signale, während die Stangen für die Übertragung des Tunnelstromsignals verwendet werden.

Beide Modelle unterscheiden sich durch die verwendete Tuning Fork, sowie dem Material der Sensorspitze. Für einen sicheren Transfer des Sensors innerhalb des UHVs, befinden sich auf der Rückseite der Trägereinheit metallische Hülsen (Durchmesser: 1 mm, Länge: 2 mm). Diese garantieren einen festen Halt auf einer Transfervorrichtung, die aus einer Grundplatte und einer Aufhängevorrichtung besteht (s. Abb.13d).

RM2011

Bei dem RM2011 Sensor Modell (s. Abb.13a,b) wird eine Tuning Fork vom Typ *ECS-.327-12.5-13X* der Firma *ECS, Inc. International* verwendet. Diese besitzt eine Gesamtlänge von 4.45 mm, eine Höhe von 1 mm, eine Breite von 0.24 mm und eine Resonanzfrequenz von $f_0 = 32.768$ kHz. Die TF wird mittig an der Unterseite der Trägereinheit mit nicht-leitfähigem Kleber (TorrSeal)[71, 72] fixiert. Die beiden metallischen Flächen werden jeweils mit einer Leiterbahn der TF durch einen leitfähigen Kleber¹⁰ kontaktiert. Als Messspitze dient ein 100 μm W-Draht. Ein kurzes Drahtstück wird vor Kopf an die untere Zinke mit nicht-leitfähigem Kleber befestigt. Dieser wird durch leitfähigen Kleber mit einem 25 μm Au-Draht kombiniert und anschließend leitend an die metallischen Stangen der Trägereinheit angebracht.

RM2013

Im neueren Modell (s. Abb.13c) wird eine TF vom Typ *DS26 oN-32.768KH* der Firma *MicroCrystal* genutzt. Diese TF ist 2.37 mm lang, 0.22 mm hoch und 0.13 mm breit. Sie wird auf die Oberseite der Trägereinheit direkt unterhalb der metallischen Flächen positioniert. Die Fixierung erfolgt an den oberen Kanten der TF mit nicht-leitfähigem Kleber (TorrSeal). Die Leiterbahnen der TF werden mit den Gleitflächen durch leitfähigen Kleber verbunden. Als Spitzenmaterial dient ein 25 μm PtIr-Draht, welcher direkt zu den Gleitstangen geführt wird.

3.2.1 Spitzenpräparation

Die Qualität eines Sensors wird im Wesentlichen durch die Messspitze beeinflusst. Idealerweise besitzt die Spitze einen Radius von ca. 10 nm, während der Spitzenapex aus einem einzelnen Atom besteht. Eine derartige Spitze ist erstrebenswert, da die Reduktion auf einen einzigen Tunnelkanal die Interpretation der Messdaten vereinfacht. Daher ist ein definiertes und reproduzierbares Herstellungsverfahren von Sensorspitzen von höchster Priorität.

¹⁰ H21D der Firma Epoxy Technology

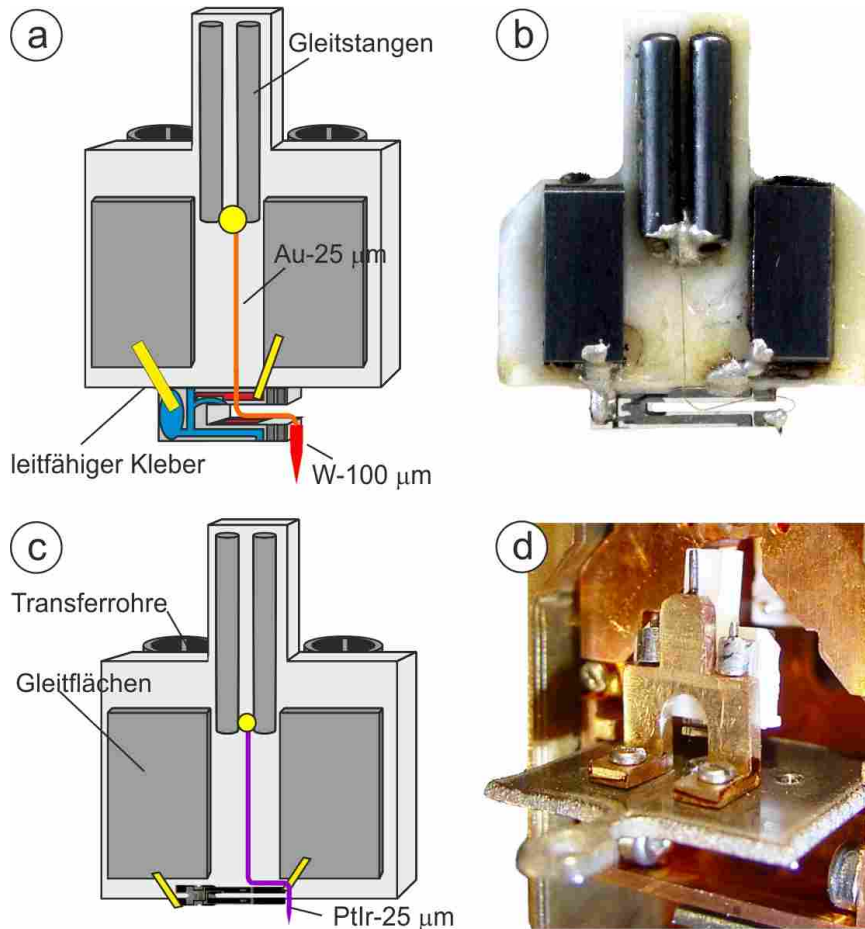


Abbildung 13: (a) Schemazeichnung des RM2011-Modells. Es wird eine TF vom Typ *ECS-.327-12.5-13X* verwendet. Als Drahtmaterial dient ein $100\ \mu\text{m}$ W-Draht. Für die Kontaktierung wird ein $25\ \mu\text{m}$ Au-Draht verwendet. (b) Foto des RM2011 Modells. (c) Schemazeichnung des RM2013 Modells. Hier wird eine TF vom Typ *DS26 oN-32.768KH* verwendet. Als Spitzen- und Kontaktmaterial dient ein durchgehender $25\ \mu\text{m}$ PtIr-Draht. (d) Foto eines Sensors auf einer Transfervorrichtung kurz vor dem Einschub in das Mikroskop.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Materialien - $100\ \mu\text{m}$ W, und $25\ \mu\text{m}$ PtIr - für die Herstellung von Messspitzen verwendet. In beiden Fällen wird durch ein elektrochemisches Ätzverfahren ein scharfer Spitzenapex erzeugt. Der zukünftige Spitzendraht wird vor dem Ätzprozess am Sensor montiert, da ein nachträgliches Anbringen einer elektrochemisch geätzten Spitze an der TF technisch äußerst schwer zu realisieren ist.

In Abbildung 14 ist eine in der AG Möller konstruierte magnetische Sensorhalterung für das elektrochemische Ätzverfahren dargestellt. Mit dieser Konstruktion ist es möglich, sowohl die Messspitze als auch die TF elektrisch zu kontaktieren. Die Sensorhalterung wird an eine durch eine Mikrometerschraube höhenverstellbare Halterung angebracht (s. Abb. 14(b)). Mittels dieser Halterung und einer Optik, bestehend aus einer CCD-Kamera sowie einem Objektiv, ist ein äußerst präzises Eintauchen des Drahts in den jeweiligen Elektrolyten möglich.

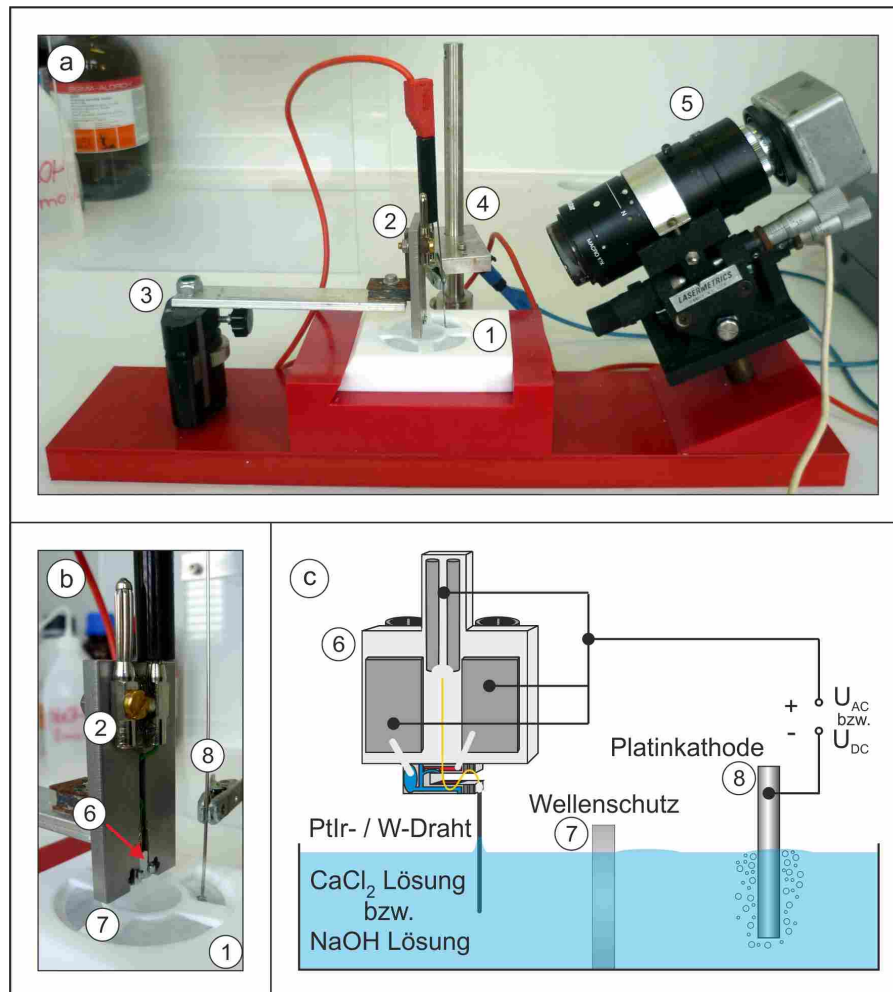


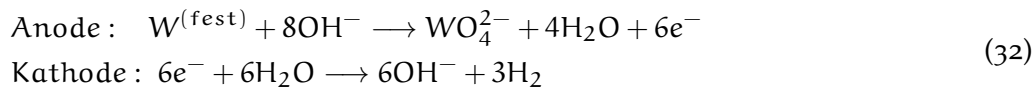
Abbildung 14: (a) Vorrichtung für den elektrochemischen Ätzprozess. (b) Nahaufnahme der Sensorhalterung. (c) Schematische Darstellung des Ätzprozesses.

Ziffern: 1) Behälter mit Wellenschutz, 2) Halterung des TF-Sensors (W-Draht/PtIr-Draht: Anode), 3) Höhenverstellbare magnetische Vorrichtung für die Sensorhalterung. Mit einer Mikrometerschraube kann der Draht in die Flüssigkeit eingetaucht werden. 4) Platinkathode mit Haltevorrichtung, 5) CCD Kamera und Objektiv für die Bildgebung des Prozesses, 6) Messsensor mit W-Draht/PtIr-Draht, Vorrichtung zum Aufsetzen der Sensorhalterung mit Mikrometerschraube zur Höhenverstellung, 4) Platinkathode mit Haltevorrichtung, 5) Kamera mit Fernrohr, 6) TF-Sensor mit W-Draht/PtIr-Draht, 7) Wellenschutz, 8) Platinkathode.[29]

WOLFRAM

Das Eintauchen des Drahtes um das drei- bis vierfache seines Durchmessers in den Elektrolyten, stellt ein reproduzierbares Verfahren dar. Es hat sich als nützlich erwiesen, den Draht vor dem eigentlichen Prozess „vorzuätzen“. Dies dient der Abtragung von Oxiden und anderen Fremdstoffen, welche den eigentlichen Prozess behindern könnten. Draht und TF werden auf ein positives Potential gelegt und bilden die Anode. Ein in die Flüssigkeit eingelassener Platinstab dient als Kathode. Der Elektrolyt besteht aus einer drei molaren Natriumhydroxid-Lösung. Zwischen Anode

und Kathode wird eine Gleichspannung von ca. $U = 5 \text{ V}$ angelegt. Die chemischen Reaktionen an Anode und Kathode folgen hierbei den Reaktionsgleichungen:



An der Kathode entstehen OH^- -Ionen und gasförmiger Wasserstoff (H_2), welcher eine Wellenbildung des Elektrolyten forciert. Aus diesem Grund befindet sich ein Wellenschutz im Behälter des Elektrolyten.

Abbildung 15 zeigt eine Serie von Bildern (mit dem zeitlichen Verlauf) des Ätzvorganges. Aufgrund von Kapillarkräften bildet sich ein Meniskus aus, an dem die OH^- -Ionen Konzentration stetig abnimmt. Entlang des eingetauchten W-Drahtes bilden sich W-Anionen (WO_4^{2-}). Diese fließen aufgrund der Schwerkraft nach unten ab. An der Oberfläche des Elektrolyten wird dem Draht weiteres NaOH zugeführt, dass einen Verjüngungsprozess (des Drahtes) bewirkt. Die Reaktion wird so lange fortgesetzt, bis der Draht an der verjüngten Position durch die am eingetauchten Drahtstück angreifende Schwerkraft abreißt.

Während des gesamten Prozesses wird der auftretende Strom durch eine in der AG Möller entwickelte Elektronik überwacht. Mit dem Abreißen des Drahtes erfolgt eine schlagartige Änderung des Stromes. Die Elektronik reagiert sensitiv auf diese Änderung und schaltet die Gleichspannungsquelle ab. Dadurch wird ein weiteres Ätzen verhindert. Ferner kann aus dem Verlauf des zeitlich veränderlichen Stromes auf einen erfolgreichen Ätzvorgang geschlossen werden.

Abschließend wird der Sensor bzw. die Messspitze mit entionisiertem Wasser (VE) gereinigt. Eine erste Qualitätskontrolle der Spitze geschieht mit einem optischen Lichtmikroskop.

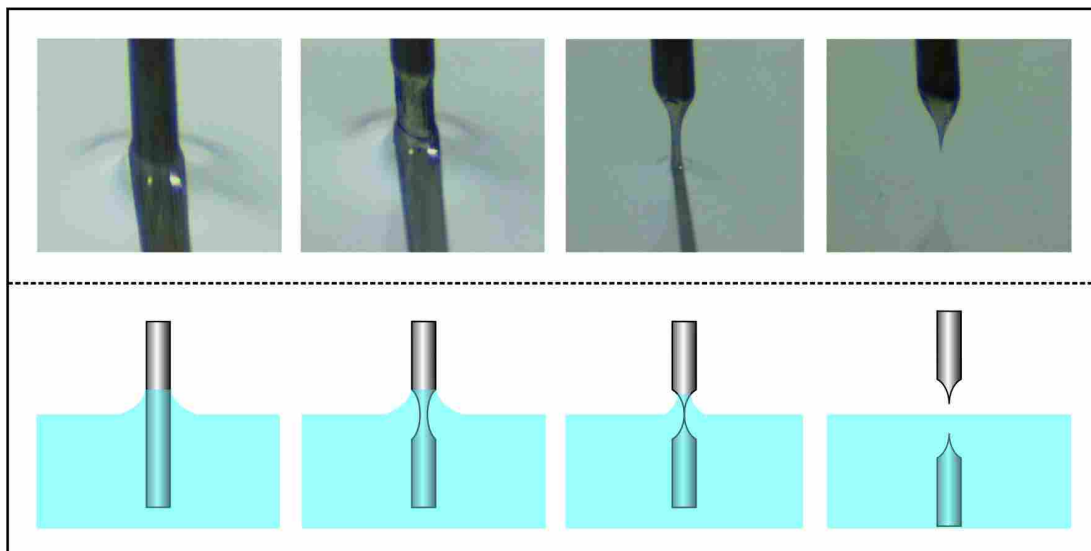


Abbildung 15: Ausschnitte des elektrochemischen Ätzprozesses als (oben) Fotoserie und (unten) schematische Skizze.[29]

PLATIN-IRIDIUM

Als Elektrolyt dient eine 1.5 molare Lösung von Calciumchlorid-2-Hydrat.[73] Analog zum W-Prozess werden TF und Spitze (Kathode) auf dasselbe Potential gelegt. Erneut dient ein in die Flüssigkeit eingelassener Platinstab als Kathode. Zwischen Anode und Kathode wird eine Wechsellspannung von $U_{eff} = 10\text{ V}$ mit einer Frequenz von ca. 400 Hz angelegt. Im Gegensatz zum W-Draht findet ein elektrochemischer Ätzprozess am gesamten eingetauchten Material statt.

Bei positiv anliegender Spannung findet ein Ätzprozess am Draht statt[74]:



Während bei einer negativen Spannung Wasserstoff erzeugt wird:



Die Bläschen des H_2 -Gases bewegen sich vom Spitzenapex nach oben und entfernen PtCl_6^{2-} -Ionen. Durch das Aceton wird ein leichteres Ablösen der Wasserstoffgasbläschen gewährleistet. Die Oberflächenspannung bewirkt die Bildung eines Trichters, so dass eine Spitze entsteht.

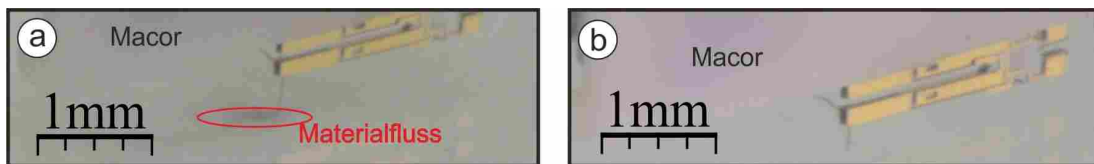


Abbildung 16: (a) Elektrochemischer Ätzvorgang von PtIr: Es ist ein deutlicher Materialfluss (rot) im Bereich des eingetauchten Drahtes zu erkennen. (b) Spitze nach erfolgreichem elektrochemischen Ätzvorgang.

Ist das gesamte Material abgetragen, fällt der Strom schlagartig ab und die Elektronik beendet den Ätzvorgang. Nach einem erfolgreichen Ätzvorgang wird die Messspitze mit entionisiertem Wasser (VE) gereinigt, sowie eine erste Charakterisierung mit einem Lichtmikroskop durchgeführt.

WEITERFÜHRENDE PRÄPARATION

Nach der elektrochemischen Präparation der Messspitzen werden die Sensoren in das UHV-System überführt und für eine Stunde auf $T = 100^\circ\text{C}$ geheizt. Dies dient der Desorption von Wasser.

Auf den W-Spitzen hat sich eventuell eine Oxidationsschicht ausgebildet. Diese kann lokal durch Feldemission abgetragen werden. Dazu werden Messspitze und Probe (z.B. ein Au(111)-Kristall) auf Tunnelabstand gebracht. Anschließend wird der Abstand zwischen Spitze und Probe um einige nm vergrößert, so dass der Tunnelabstand verlassen wird. Zwischen Sensor (Messspitze und TF) und Probe wird eine Spannung von ca. $U = 200\text{ V}$ gelegt. Dies resultiert in einem Emissionsstrom von $I = 5 - 15\ \mu\text{A}$. Dadurch wird einerseits lokal die Oxidschicht am Spitzenapex entfernt und andererseits kann eine Umstrukturierung des Spitzenapex durch Elektromigration stattfinden. Es hat sich herausgestellt, dass eine Feldemission einer Zeitspanne von $t = 1\text{ h}$ reproduzierbare und mechanisch stabile Sensorspitzen liefert.

UNTERSUCHTE SYSTEME

4.1 SUBSTRATE

4.1.1 $Cu(111)$

Als Substrat für die meisten der hier vorgestellten Experimente dient eine einkristalline Probe mit (111) Oberflächenorientierung. Kupfer ist ein Übergangsmetall mit einer Elektronenkonfiguration von $[Ar]3d^{10}4s^1$ und kristallisiert in einer kubisch flächenzentrierten Ordnung mit einer Gitterkonstanten von 0.361 nm.[75, 76] Entlang der (111)-Ebene bildet sich eine hexagonale Struktur mit einer ABC-Stapelung in $[111]$ -Richtung. Der Abstand nächster Nachbarn in $[111]$ -Richtung beträgt 0.255 nm und für monoatomare Stufen ergibt sich eine Höhe von 0.208 nm.[77]

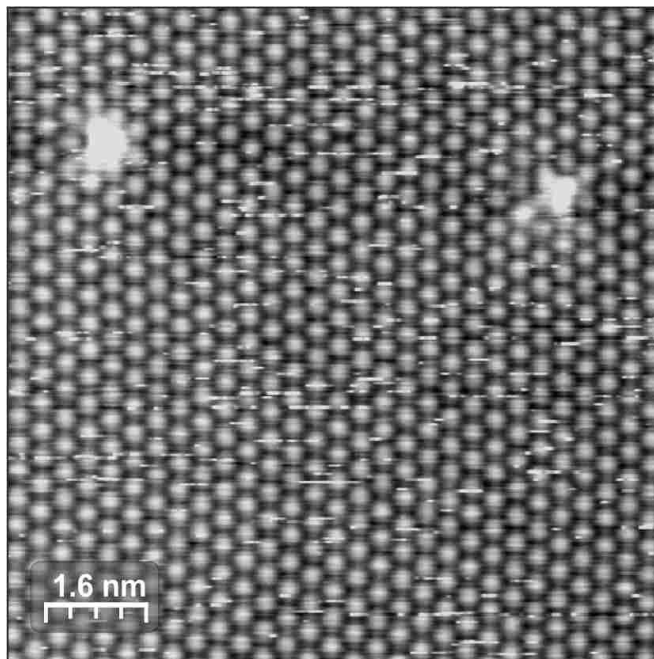


Abbildung 17: STM Aufnahme ($U = 0.9$ V, $I = 50$ pA) einer atomar aufgelösten $Cu(111)$ -Oberfläche bei $T = 80$ K unter Verwendung einer mit CO funktionalisierten W-Spitze.

Anhand der hexagonalen Struktur kann man mögliche Adsorptionsplätze in 3 Klassen unterteilen:

1. „threefold hollow-site“¹: Der Schwerpunkt eines Adsorbats ist mittig zwischen drei Oberflächenatomen orientiert.
2. „bridge-site“²: Der Schwerpunkt eines Adsorbats ist mittig zwischen zwei Oberflächenatomen orientiert.
3. „on top-site“³: Der Schwerpunkt eines Adsorbats ist direkt oberhalb eines Oberflächenatoms orientiert.

Bei Kupfer als Edelmetall sind die d-Orbitale vollständig gefüllt. Aus der Superposition der d-Orbitale ergeben sich d-Bänder, welche den hauptsächlichen Anteil der Ladungsträgerdichte in einem Bereich von -2 eV bis -5 eV unterhalb des Fermineaus bilden. Im Bereich des Fermineaus ist die elektronische Struktur durch die s-Orbitale - basierend auf den stärker gebundenen 4s-Elektron - dominiert. An der Oberfläche liegen freie Bindungen vor. Damit erfolgt ein Ladungstransfer aus den s, p-Orbitalen in die d-Orbitale.[77]

Die Cu(111) Oberfläche besitzt eine elektronische Besonderheit. Die Projektion der Kupfer-Bandstruktur in die Brillouin-Zone offenbart eine projizierte Bandlücke am Γ -Punkt. Dort bildet sich ein Shockley-Oberflächenzustand aus. Die Wellenfunktion der Elektronen im Oberflächenzustand ist an der Oberfläche lokalisiert und nimmt exponentiell sowohl in das Kristallvolumen als auch in Richtung des Vakuums ab. Die Position des Bandminimums liegt bei 0.435 meV unterhalb des Fermineaus.[78]

4.1.2 Au(111)

Gold ist ebenfalls ein Übergangsmetall mit einer Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$ und kristallisiert in einer kubisch flächenzentrierten Ordnung mit einer Gitterkonstanten von 0.408 nm.[76] Entlang der (111)-Ebene bildet sich eine hexagonale Struktur mit einer ABC-Stapelung in [111]-Richtung. Der Abstand nächster Nachbarn in [111]-Richtung beträgt 0.288 nm und für monoatomare Stufen ergibt sich eine Höhe von 0.236 nm.[77]

Die Au(111)-Oberfläche erweist sich aufgrund einer inerten charakteristischen Oberflächenrekonstruktion als ideales Substrat für Experimente mit organischen Molekülen, d.h. die Rekonstruktion bildet Adsorptionsplätze u.A. für die Untersuchung individuell adsorbierter Moleküle.[79, 80] Die Au(111)-Oberfläche ordnen sich in der sog. „herringbone“⁴-Rekonstruktion (mit einer $(22 \times \sqrt{3})$ -Einheitszelle) an. Die Rekonstruktion kann in drei Bereiche unterteilt werden: fcc-, hcp- und Übergangsbereiche. Letztere sind in STM-Aufnahmen als eine Erhöhung zu identifizieren (s. Abb.18). Fcc- und hcp-Bereiche weisen einen Unterschied in der Breite auf (fcc: 3.8 nm, hcp: 2.5 nm).[81] Dies kann mit Verspannungen auf der Oberfläche erklärt werden.[82] Die unterschiedlichen Breiten führen zu einem verringerten Platzangebot für die Atome, welches durch ein Ausweichen der Atome aus der Oberfläche heraus ausgeglichen wird.

Der Übergang zwischen zwei Bereichen wird durch 120° - bzw. 180° -Knicke in der Rekonstruktion sichtbar. Diese „Ellenbogen“ der herringbone-Rekonstruktion bilden

¹ engl. für Muldenplatz

² engl. für Brückenplatz

³ engl. für Hügelplatz

⁴ engl. für Fischgrätenmuster

bevorzugte Adsorptionsplätze für Fremdatome und Moleküle.[83] Bürgi *et al.* konnten durch Photoelektronenspektroskopie zeigen, dass in den Ellenbogen die Elektronen am schwächsten gebunden sind.

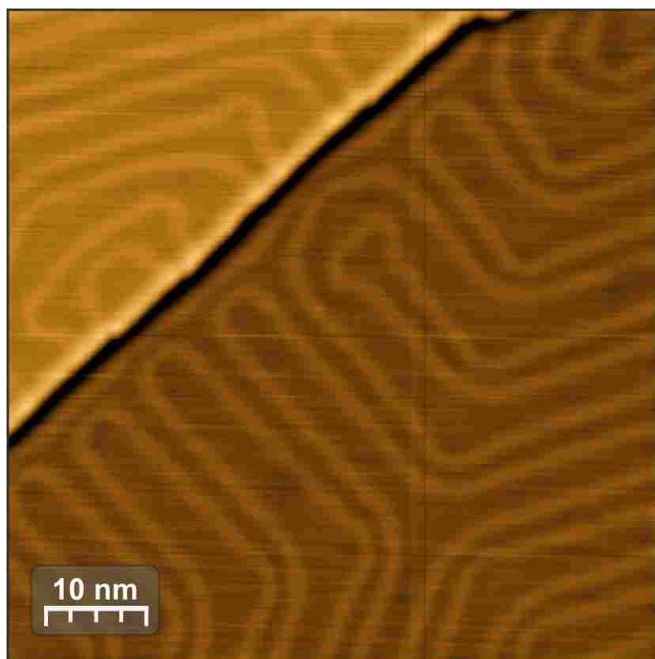


Abbildung 18: STM Aufnahme ($U = -1$ V, $I = 100$ pA) einer Au(111)-Oberfläche bei $T = 80$ K.

4.1.3 Cu(111)/Co

Multilagen von Cobalt und Kupfer werden in vielen Anwendungen benutzt, die auf dem Riesenmagnetowiderstand basieren.[84] Ultradünne Schichten von Co auf Cu(111) bilden ein System mit einer senkrechten magnetischen Anisotropie.[85] Co wächst auf Cu(111) nicht in Lagen-für-Lagen Wachstum, sondern bildet dreieckige Inseln mit einer Höhe von drei Monolagen der Kupfer Oberfläche, wobei die unterste Lage in die Kupferoberfläche eingebettet ist.[86]

Auf der Oberfläche können zwei unterschiedliche Inselorientierungen - mit einer 180° Rotation zueinander - gefunden werden. Der eine Typ von Inseln kann auf einen Stapelfehler zurückgeführt werden, während der andere Typ der fcc-Stapelreihenfolge des Cu(111) Substrates folgt.[86] Pietzsch *et al.* konnten durch spinpolarisierte Rastertunnelspektroskopie zeigen, dass die Inseln zusätzlich durch ihre magnetischen Eigenschaften unterschieden werden können.[84]

4.2 ORGANISCHE MOLEKÜLE

4.2.1 PTCDA

Das planare organische Molekül 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-Dianhydrid (PTCDA, $C_{24}H_8O_6$) mit einer mittleren atomaren Masse von 392.3 u ist ein roter Farbstoff mit halbleitenden Eigenschaften. An den kurzen Seiten des Moleküls befinden sich elektronegative Sauerstoffatome, während an den langen Seiten elektropositive Was-

serstoffatome vorliegen. Die π -Orbitale des PTCDA haben mit der elektronischen Struktur der Oberfläche eine relativ starke Molekül-Substrat Wechselwirkung. [87] Diese Wechselwirkung ist für (111)-Oberflächen am stärksten ausgeprägt auf Cu(111), gefolgt von Ag(111) und Au(111).[88]

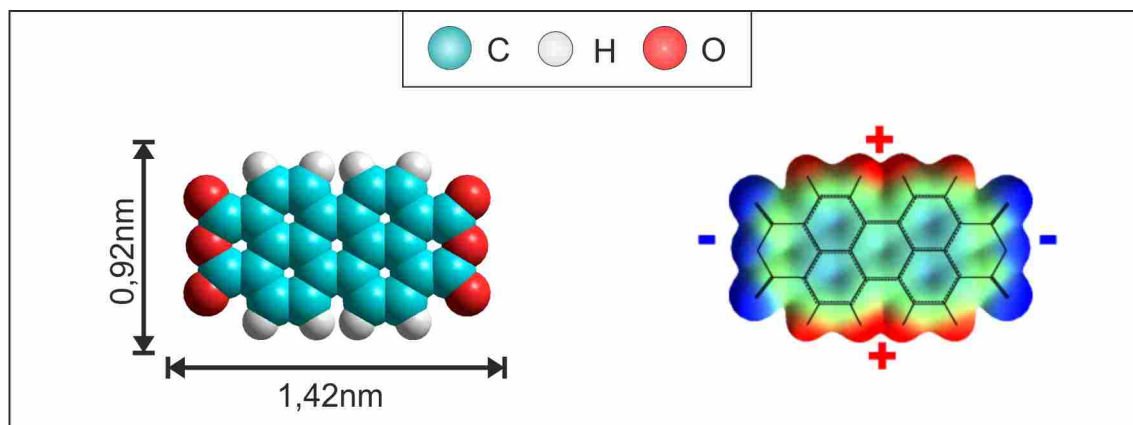


Abbildung 19: Links: Strukturmodell des PTCDA Moleküls. Rechts: Überlagerte Verteilung des elektrostatischen Potentials von PTCDA. Abbildung aus [89].

Wird PTCDA auf eine Oberfläche aufgebracht, bildet sich auf Grund der anisotropen Ladungsverteilung auf den meisten Oberflächen eine sog. „herringbone“-Struktur aus. In der Struktur tendieren die Moleküle dazu den Abstand zu minimieren, d.h. die elektronegativen Seiten ordnen sich an den elektropositiven Seite an. Das selbstorganisierte Wachstum von PTCDA auf verschiedenen Flächen wie Graphen[90], Au(111)[91], Ag(111)[92], Cu(111)[93] und KBr(001)[94] ist bereits ausführlich untersucht. Aus technologischer Sicht ist PTCDA ein aussichtsreicher Kandidat für die Verwendung in der organischen Elektronik, wie z.B. als Material für organische LED (OLED).[95]

4.2.2 Oktaethylporphyrin-Eisen(III)-Chlorid (FeOEP-Cl)

Metalloporphyrine bilden den Grundstein vieler komplexer biochemischer Moleküle wie z.B. Chlorophyll, Hämoglobin oder Cytochrome.[96, 97] Das makrozyklische Porphyrin besteht aus vier durch Methinbrücken verbundenen Pyrrole. Jedes Pyrrol besitzt ein aza-Stickstoff. Die vier aza-Stickstoffe können zusammen ein Übergangsmetallion als Komplexliganden tragen. Durch die Wahl des Metallatoms können die elektrischen, magnetischen und optischen Eigenschaften des Moleküls gesteuert bzw. beeinflusst werden.[98–100]

Im Rahmen dieser Arbeit wird 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrin-Eisen(III)-Chlorid untersucht. Das Molekül besteht aus einem Eisen(II)-Porphyrin Gerüst. Das Eisenatom ist durch ein Cl-Atom passiviert und ändert somit die Oxidationsstufe von +II zu +III. Nach der Nomenklatur befinden sich an den durch IUPAC⁵ (im Molekülnamen) definierten Positionen acht Ethylgruppen⁶.

⁵ International Union of Pure and Applied Chemistry

⁶ C₂H₅

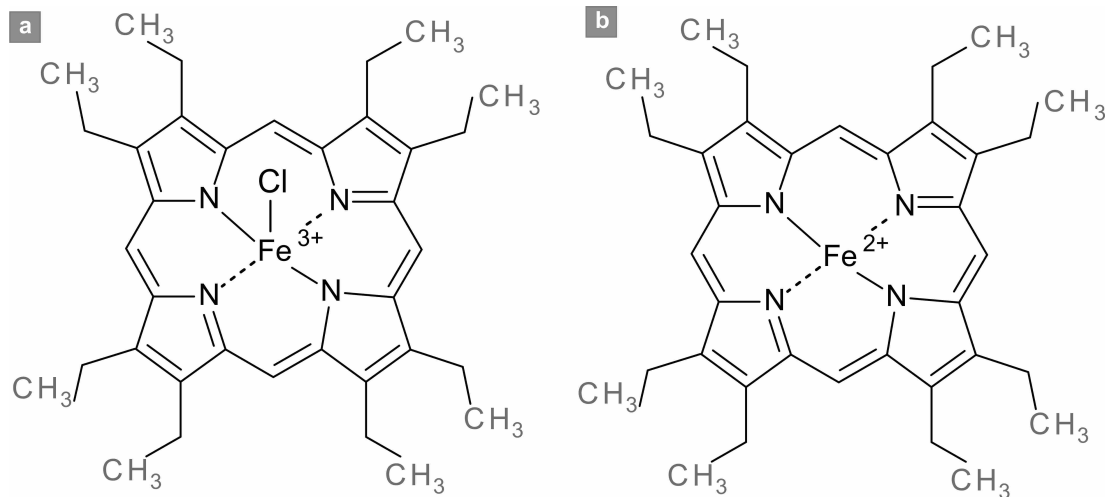


Abbildung 20: Chemische Strukturen von (a) FeOEP-Cl (das Chlor zeigt aus der Ebene heraus) und (b) FeOEP.

Die chemische Struktur des Moleküls zeigt Abbildung 20. Das Molekül ($C_{36}H_{44}ClFeN_4$) besitzt eine Isotopenverteilung von 624 u (50%), 625 u (20%), 626 u (22%) und 627 u (7%). Mit einer vierzähligen Symmetrie sind drei verschiedene Ausrichtungen auf einer (111)-Oberfläche möglich.

4.2.3 Eisen(II)-Phthalocyanin (FePc)

Neben Porphyrinen sind die Phthalocyanine die am meisten untersuchten organischen Moleküle. Phthalocyanine unterscheiden sich von Porphyrinen durch eine Substitution von einem Kohlenstoff- durch ein Stickstoffatom in den vier Methinbrücken. Das π -konjugierte Elektronensystem erstreckt sich über die Pyrrole in einer homogenen Ladungsverteilung. In dieser Arbeit wird Eisen(II)-Phthalocyanin ($C_{32}H_{16}FeN_8$, atomare Masse: 568 u) untersucht.

4.3 PRÄPARATION

4.3.1 Cu(111)/Moleküle Au(111)/Moleküle

Die Metalloberflächen werden durch mehrere Zyklen von Ionenätzen und anschließendem Heizen gereinigt. Beim Ionenätzen wird die Probe 45 Minuten mit Ar^+ bombardiert (Ar -Partialdruck $1.5 \cdot 10^{-5}$ mbar). Dies wird bei einem Ionenstrom von $I = 10 - 25 \mu A$ durchgeführt. Anschließend wird die Probe für $t \approx 1$ h auf Temperaturen von $520^\circ C$ für Au(111) bzw. $610^\circ C$ für Cu(111) geheizt. Die Temperatur wird in $10^\circ C/min$ -Schritten bis Raumtemperatur reduziert.

Die hohe thermische Stabilität von Phthalocyaninen und Porphyrinen erlaubt eine thermische Sublimation.^[101] Dies wird durch den mobilen Molekülofen (siehe 3.1.2) realisiert. Bei der verwendeten Quelle ist eine Messung der Temperatur technisch nicht möglich. Daher wird jede Molekülquelle mit Hilfe des QMS kalibriert. Dazu wird von der Quelle für eine definierte Leistung die Sublimationsrate in Form eines Partialdruckes bestimmt. Anschließend können die Moleküle entweder in der Präpa-

rationskammer bei einer variablen Proben­temperatur oder direkt im Mikroskop auf eine gekühlte Probe sublimiert werden.

4.3.2 *Cu(111)/Co*

Zunächst wird die Cu(111) Oberfläche durch mehrere Zyklen von Ionenätzen und anschließendem Heizen gereinigt und ausgeheilt. Anschließend wird bei Raumtemperatur Kobalt auf die Oberfläche sublimiert. Die Aufdampf­rate der Kobaltquelle wurde zuvor mittels des QMS und der Quarzwaage kalibriert.

Teil II

EXPERIMENTELLE & THEORETISCHE RESULTATE

The path of the righteous man is beset on all sides by the inequities of the selfish and the tyranny of evil men. Blessed is he who, in the name of charity and good will, shepherds the weak through the valley of the darkness, for he is truly his brother's keeper and the finder of lost children. And I will strike down upon thee with great vengeance and furious anger those who attempt to poison and destroy My brothers. And you will know I am the Lord when I lay My vengeance upon you.

- Samuel L. Jackson - Pulp Fiction

ADSORPTION VON OKTAETHYLPORPHYRIN-EISEN(III)-CHLORID AUF $\text{Cu}(111)$ UND $\text{Au}(111)$

In diesem Kapitel¹ wird die Adsorption von 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrin-Fe(III)-Chlorid (FeOEP-Cl) auf $\text{Cu}(111)$ bzw. $\text{Au}(111)$ in Abhängigkeit der Substrattemperatur untersucht.

5.1 ADSORPTION VON FEOEP-CL AUF $\text{Cu}(111)$ BEI $T = 80 \text{ K}$

Resultate

In Abbildung 21 (a) sind Massenspektren der Molekülquelle bei der Sublimation von FeOEP-Cl (s. Abb.21b) für verschiedene Ionisationsenergien dargestellt. Die Temperatur der Molekülquelle betrug $T \approx 500 \text{ K}$ und die Ionisationsenergie wurde zwischen 70 eV, 80 eV und 90 eV variiert. Ein weiteres Absenken der Ionisationsenergie ist wegen der Auflösungsgrenze des Detektors bzw. des Rauschniveaus nicht möglich. Neben der Hauptmasse des FeOEP-Cl (624 u) wird die Masse 589 u detektiert. Diese Masse kann der dechlorierten Spezies des Moleküls - dem FeOEP (s. Abb.21c) - zugeordnet werden. Die weiteren Massen werden entsprechend der Isotopenverteilung von Chlor und Kohlenstoff zugeordnet.

Bei einer Ionisationsenergie von 90 eV wird für FeOEP im Verhältnis zu FeOEP-Cl ein deutlich größerer Ionenstrom gemessen. Dies ändert sich mit sinkender Ionisationsenergie, so dass bei 70 eV der dominante Peak durch das intakte Molekül bei 624 u gegeben ist. Die prozentuale Verteilung, die durch das Massenspektrometer bestimmt wurde, liefert ein unteres Limit von mindestens 60% chlorierter Moleküle, die die Quelle intakt verlassen. Dies ist nicht verwunderlich, da eine Dechlorierung von FeP-Cl durch Elektronenionisation sehr wahrscheinlich ist.[103]

Abbildung 22 zeigt STM-Bilder² ($T_{\text{STM}} = 80 \text{ K}$) einer bei $T = 80 \text{ K}$ präparierten Probe von 0.1 ML FeOEP-Cl auf $\text{Cu}(111)$. Zwei unterschiedliche Spezies können auf der Oberfläche beobachtet werden. Während eine Spezies im Zentrum eine Erhöhung besitzt (σ), liegt bei der anderen Spezies eine Vertiefung vor (φ). Neben dem unterschiedlichen Erscheinungsbild weisen beide Spezies weitere charakteristische Unterschiede auf. Spezies σ adsorbiert mehrheitlich individuell und ortsfest auf den $\text{Cu}(111)$ Terrassen, während φ zu einer Adsorption in Clustern tendiert. Ferner kann diese Spezies häufig nicht vollständig abgebildet werden. Im Falle von unbesetzten

¹ Einige der in diesem Kapitel präsentierten Resultate wurden schon veröffentlicht und in der Masterarbeit von Merlin Schmuck vorgestellt.[36, 102]

² Ein RM2011-Sensor wurde verwendet.

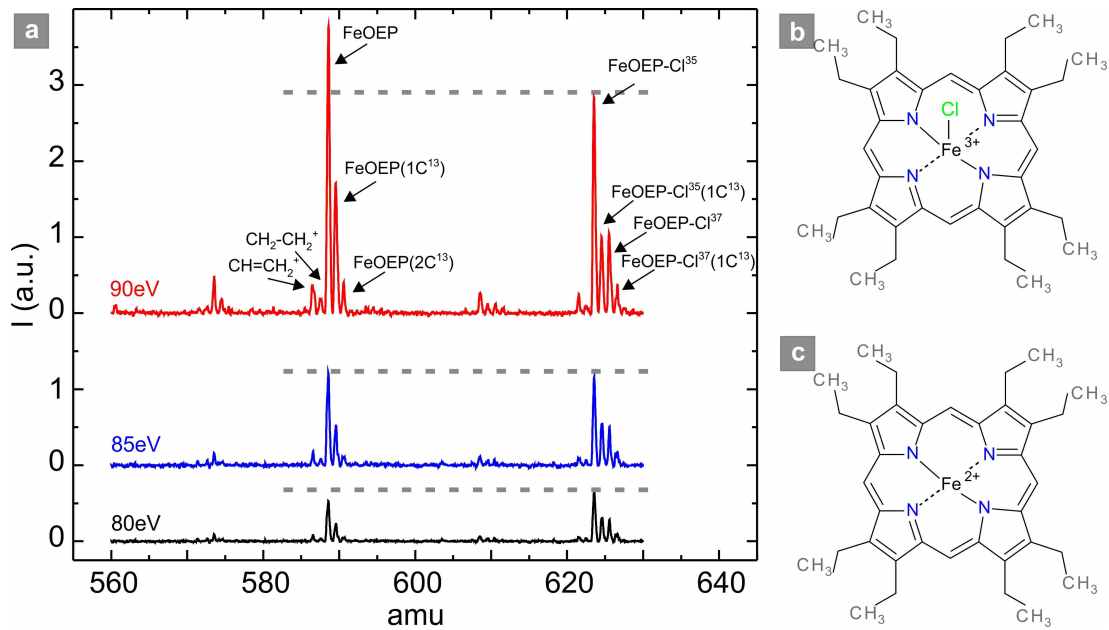


Abbildung 21: (a) Massenspektrum der molekularen Quelle. Drei verschiedene Ionisationsenergien (70, 80, 90 eV) wurden für die Analyse verwendet. Mindestens 60% der sublimierten Moleküle verlassen die Quelle intakt als FeOEP-Cl. (b,c) Chemische Strukturformeln von FeOEP-Cl (b) und dem dechlorierten FeOEP (c). Abbildung angelehnt an [102].

Zuständen³ ergeben sich starke Wechselwirkungen zwischen der Tunnelspitze und φ . Dies führt in vielen Situationen dazu, dass das Molekül von der Oberfläche entfernt wird. Das Molekül oder zumindest Fragmente des Moleküls befinden sich anschließend an der Messspitze. Damit ist meistens eine Verschlechterung der molekularen Auflösung im STM-Bild verbunden, d.h. Adsorbate werden teilweise mehrfach abgebildet oder einzelne Teile der Moleküle (z.B. die Ethylgruppen) können nicht mehr eindeutig identifiziert werden.

	σ		φ	
	Anzahl	%	Anzahl	%
Terrasse	64	91.4	6	8.6
Stufenkante	12	16.6	60	83.4
Gesamt	76	53.5	66	46.5

Tabelle 1: Statistische Verteilung von FeOEP-Cl(σ) und FeOEP(φ) nach der Adsorption bei $T = 80$ K. Sämtliche Daten wurden auf eine Einheitsfläche von $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ normiert.

Für eine statistische Untersuchung wurde in einer Serie von STM Aufnahmen die Zahl der adsorbierten Moleküle auf den Terrassen und monoatomaren Stufenkanten für beide Spezies getrennt voneinander bestimmt. Die Grundgesamtheit beträgt mehr

³ Positiv angelegte Spannung an der Probe.

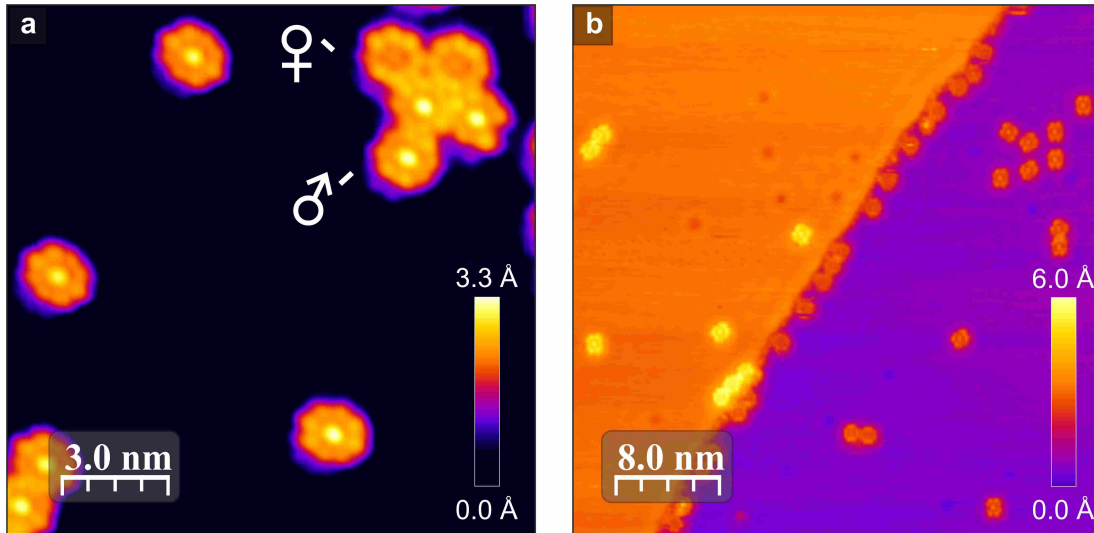


Abbildung 22: STM Bilder einer bei T = 80 K präparierten Probe von 0.1ML FeOEP-Cl auf Cu(111) (U = -1 V, I = 60 pA, T = 80 K). (a) Zwei verschiedene molekulare Spezies sind auf der Oberfläche zu erkennen. Eine besitzt eine Erhöhung (σ), die andere eine Vertiefung (φ) im Zentrum. (b) Die monoatomaren Stufen sind hauptsächlich an der unteren Kante mehrheitlich mit φ besetzt.

als 3500 Moleküle. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurde die Gesamtfläche der individuellen STM-Bilder aufsummiert und auf eine Einheitsfläche von 100 nm × 100 nm normiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Von allen auf den Terrassen befindlichen Molekülen sind 91.4% vom Typ σ . An monoatomaren Stufenkanten sind mehrheitlich φ adsorbiert (83.4%), wobei sich nahezu alle Moleküle an der unteren Seite der Kante befinden. Dies führt zu einer globalen Verteilung von ca. 53.5% σ zu 46.5% φ .

χ	σ 1179	$\sigma\sigma$ 24	$\sigma\sigma\sigma$ 0	$\sigma\sigma\sigma\sigma$ 1
φ 12	$\sigma\varphi$ 25	$\sigma\sigma\varphi$ 5	$\sigma\sigma\sigma\varphi$ 0	$\sigma\sigma\sigma\sigma\varphi$ 0
$\varphi\varphi$ 40	$\varphi\varphi\sigma$ 3	$\varphi\varphi\sigma\sigma$ 1	$\varphi\varphi\sigma\sigma\sigma$ 1	$\varphi\varphi\sigma\sigma\sigma\sigma$ 0
$\varphi\varphi\varphi$ 2	$\varphi\varphi\varphi\sigma$ 0	$\varphi\varphi\varphi\sigma\sigma$ 0	$\varphi\varphi\varphi\sigma\sigma\sigma$ 0	$\varphi\varphi\varphi\sigma\sigma\sigma\sigma$ 0
$\varphi\varphi\varphi\varphi$ 0	$\varphi\varphi\varphi\varphi\sigma$ 0	$\varphi\varphi\varphi\varphi\sigma\sigma$ 0	$\varphi\varphi\varphi\varphi\sigma\sigma\sigma$ 0	$\varphi\varphi\varphi\varphi\sigma\sigma\sigma\sigma$ 0

Tabelle 2: Statistische Verteilung der Cluster beider Molekülspezies nach der Adsorption bei T = 80 K in Bezug auf Zusammensetzung und Häufigkeit.

Die auf den Terrassen befindlichen molekularen Cluster sind in Bezug auf Häufigkeit und Zusammensetzung statistisch analysiert worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Während 91.6% aller Moleküle der Spezies σ individu-

ell adsorbieren, sind dies nur 9.6% der Spezies φ . In den Clustern spielen φ eine dominante Rolle, wobei diese zumeist nur aus zwei Molekülen bestehen.

Zur Identifikation der beiden Spezies wurden in einer Kooperation mit Dr. R. R. Robles und Prof. Dr. N. Lorente⁴ *ab initio* Berechnungen der elektronischen Struktur, basierend auf dem VASP⁵ Code[104] im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT), durchgeführt.[105] Zur Berechnung wurden Kernelektronen in der „projector augmented wave method“(PAW)⁶ behandelt[106] und die Wellenfunktionen durch ebene Wellen mit einer Grenzenergie von 350 eV erweitert. Für die Austausch- und Kreuzkorrelationsfunktion wurde eine generalisierte Gradientennäherung in der PBE Form angewandt.[107] Um Korrelationseffekte zu berücksichtigen, die in der konventionellen DFT fehlen, wurde eine GGA+U⁷ Korrektur für die d-Elektronen des Eisens mit $U_{\text{Eff}} = U - J = 3 \text{ eV}$ implementiert.[108] Dieser Wert hat sich für diese Moleküle zuvor als hinreichend genau erwiesen.[27]

Die langreichweitige Van-der-Waals Wechselwirkung zwischen dem Molekül und der Cu(111) Oberfläche wurde durch das DFT+D2 Schema von Grimme[109] berücksichtigt. Dies hat sich zuvor für ähnliche Moleküle als sinnvoll erwiesen.[110] Die Cu(111) Oberfläche wurde durch einen Block aus vier atomaren Lagen simuliert. Die erste Lage des Kupfers, sowie die Moleküle wurden solange relaxiert, bis Kräfte unter 0.05 eV/\AA erreicht worden sind. Der Ladungstransfer wurde durch eine Bader Analyse bestimmt.[111] Für die Simulation von STM Bildern wurde ein Ansatz mit der Theorie von Tersoff und Hamann[38, 39] nach der Methode von Bocquet *et al.* angewandt.[112]

In Abbildung 23 sind vier denkbare Adsorptionskonfigurationen und die korrespondierenden simulierten STM Bilder gezeigt. Für alle Konfigurationen hat sich der Brückenplatz als energetisch günstig erwiesen. Die vier Konfigurationen unterscheiden sich in der Orientierung der Ethylgruppen (EG) bzw. des Chlorliganden (Cl) in Bezug auf die Oberfläche:

- (23a)-„All-Up“: Ethylgruppen (EG) und Chlorligand (Cl) sind der Cu(111) Oberfläche abgewandt. Diese Konfiguration hat sich als energetisch am günstigsten erwiesen. Im Folgenden werden alle Werte in Relation zu diesem gesetzt ($\Delta E = E_{\text{Zustand}} - E_{\text{Ideal}} = 0.0 \text{ eV}$).
- (23b)-„Cl-Down - OEP-Up“: EG sind ab- und Cl der Cu(111) Oberfläche zugewandt ($\Delta E = 1.65 \text{ eV}$).
- (23c)-„All-Down“: EG und Cl sind der Cu(111) Oberfläche zugewandt ($\Delta E = 1.83 \text{ eV}$).
- (23d)-„Cl-Up - OEP-Down“: EG sind zu- und Cl der Cu(111) Oberfläche abgewandt ($\Delta E = 1.03 \text{ eV}$).

Zusätzlich ist in Abb.23e eine Konfiguration des dechlorierten FeOEPs ($\Delta E = 0.0 \text{ eV}$) mit von der Oberfläche abgewandten EG dargestellt.

4 Die Simulationen wurden durchgeführt von Dr. R. R. Robles ICN2 - Institut Catala de Nanociencia i Nanotecnologia, Campus UAB, 08193 Bellaterra (Barcelona), Spain CSIC - Consejo Superior de Investigaciones Cientificas, ICN2 Building , Campus UAB ,08193 Bellaterra (Barcelona), Spain

5 Vienna Ab initio Simulation Package

6 engl. für Projektor augmentierten ebenen Wellen-Methode

7 Generalisierte Gradienten Approximation; U ist ein Kalibrierungsfaktor für Übergangsmetalle.

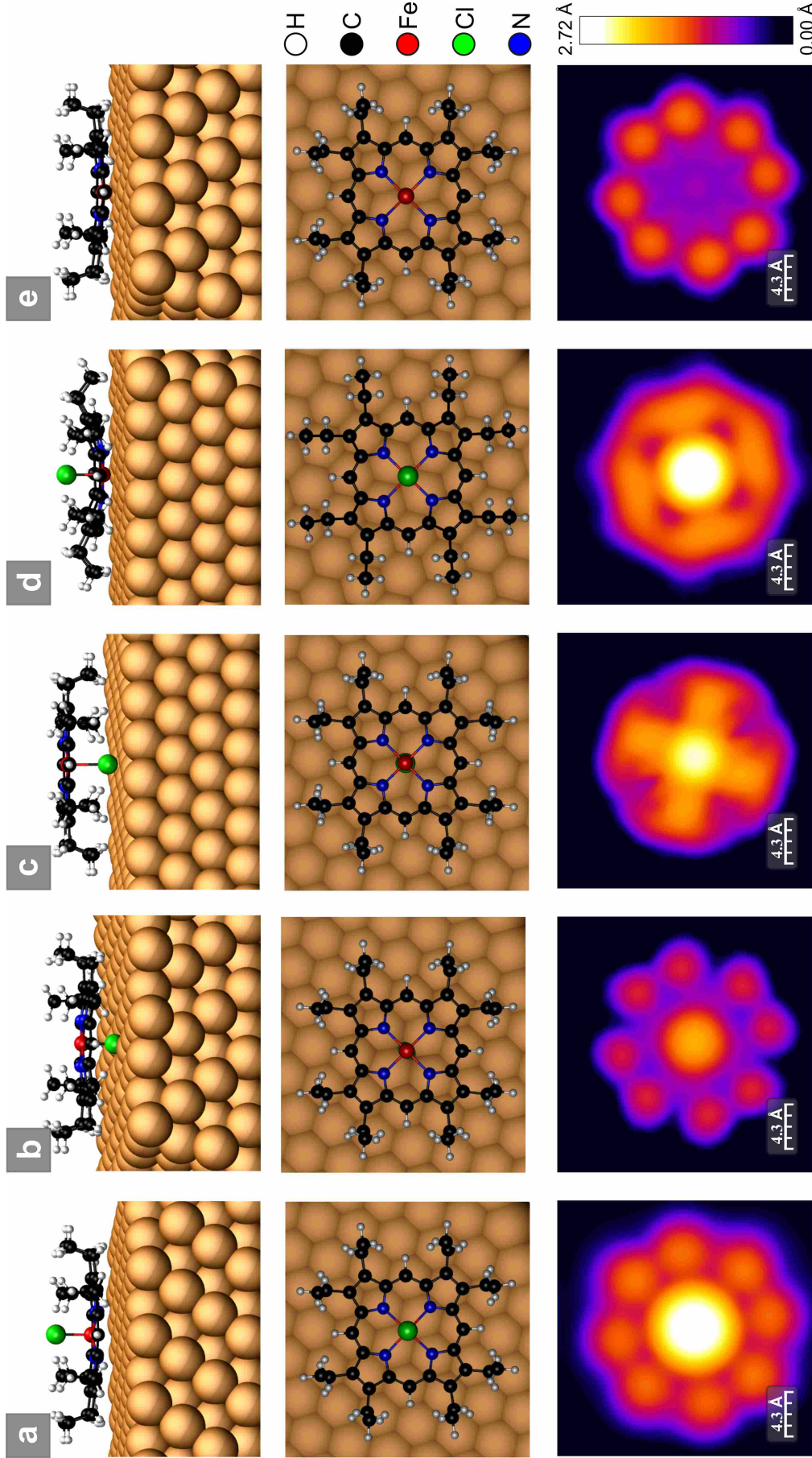


Abbildung 23: Resultate der Van-der-Waals korrigierten DFT-Simulation von FeOEP-Cl(a-d)/FeOEP(e) auf Cu(111), sowie die korrespondierenden simulierten STM-Bilder für verschiedene Konfigurationsmöglichkeiten. (a) „All-Up“ Konfiguration: Ethylgruppen (EG) und Chlorligand (Cl) sind von der Probenoberfläche abgewandt ($\Delta E = 0.0$ eV). (b) „Cl-Down - OEP-Up“ Konfiguration: EG sind der Probenoberfläche ab-, Cl zugewandt ($\Delta E = 1.65$ eV). (c) „All-Down“-Konfiguration: EG und Cl sind der Probenoberfläche zugewandt ($\Delta E = 1.83$ eV). (d) „Cl-Up - OEP-Down“ Konfiguration: EG sind der Probenoberfläche zugewandt, Cl abgewandt ($\Delta E = 1.03$ eV). (e) FeOEP: „All-up“ Konfiguration ($\Delta E = 0.0$ eV).

Aus den Simulationen folgt, dass sich die „All-Up“-Konfiguration für beide Spezies am energetisch günstigsten erwiesen hat.

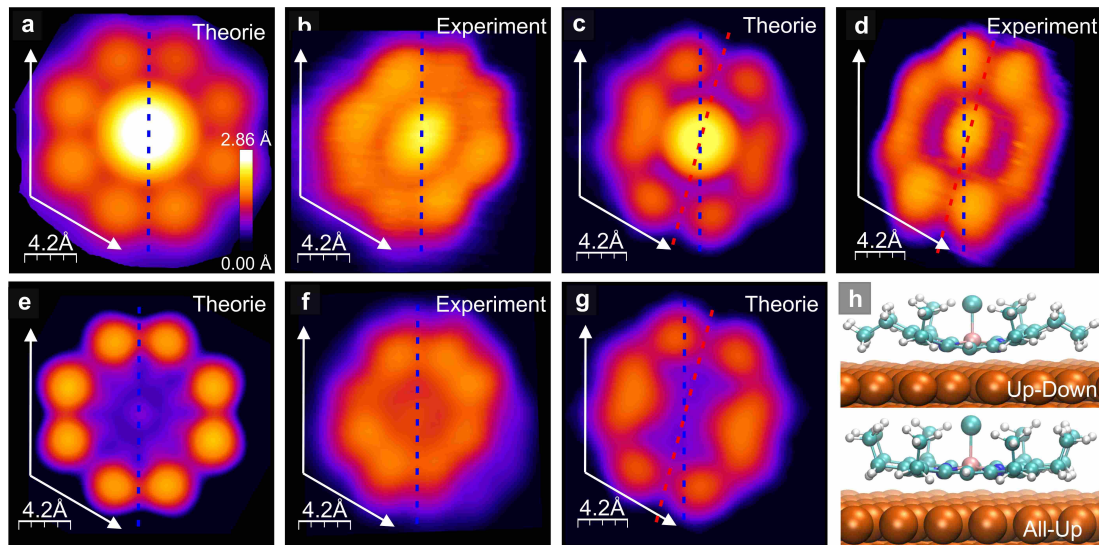


Abbildung 24: Für alle Bilder gilt, dass eine Achse des unterliegenden $\text{Cu}(111)$ Substrats in vertikaler Richtung orientiert ist. (a-b) Simuliertes STM Bild ($eU_{\text{Probe}} = -1 \text{ eV}$) basierend auf DFT Berechnungen für ein FeOEP-Cl in der energetisch günstigsten Konfiguration („All-Up“) und experimentelle Daten ($U_{\text{Probe}} = -1 \text{ V}$, $I = 60 \text{ pA}$, $T = 80 \text{ K}$). (c-d) Simulierte und experimentelle Daten für die energetisch ungünstigere Konfiguration („Up-Down“ - $\Delta E = 0.4 \text{ eV}$). (e-f) Simulierte ($eU_{\text{Probe}} = -1 \text{ eV}$) und experimentelle Daten ($U_{\text{Probe}} = -1 \text{ V}$) für FeOEP im energetisch günstigsten Zustand. (g) Simulierte Daten für FeOEP in der energetisch ungünstigere Konfiguration ($\Delta E = 0.6 \text{ eV}$). (h) Schema der beiden verschiedenen Konfigurationen. In der „All-Up“ Konfiguration sind die acht Ethylgruppen von der Probe weg orientiert, während in der „Up-Down“ Konfiguration benachbarte Ethylgruppen paarweise alternierend zur Probe hin bzw. von ihr weg orientiert sind. Abbildung angelehnt an [102].

In Abbildung 24 ist ein Vergleich von experimentellen und simulierten Daten gezeigt. Die simulierten STM Bilder der „All-Up“-Konfiguration weisen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten auf. Neben der „All-Up“ Konfiguration, kann auf den Terrassen eine weitere Adsorptionskonfiguration der FeOEP-Cl beobachtet werden. Diese ist um 15° relativ zum Substrat gedreht (s. Abb.24,25). Diese Konfiguration kann durch Manipulation bzw. Wechselwirkung mit der STM Spitze in die „All-Up“ Konfiguration überführt werden. Dazu werden relativ große Tunnelströme ($I \approx 500 \text{ pA}$) gebraucht. Ein solcher Schaltprozess ist exemplarisch in Abbildung 25 gezeigt. Der Tunnelstrom wurde sukzessiv erhöht, bis schließlich bei einem Sollstrom von $I \approx 500 \text{ pA}$ der Konfigurationswechsel hervorgerufen wurde.

Diskussion

Basierend auf dem Massenspektrum der Molekülquelle kann angenommen werden, dass FeOEP-Cl und eventuell auch FeOEP auf die Oberfläche auftreffen. Intuitiv kann (im STM Bild) die Erhöhung im Zentrum des Moleküls den Chlorliganden zugeordnet werden. Dementsprechend könnte σ als FeOEP-Cl und φ als FeOEP identifiziert

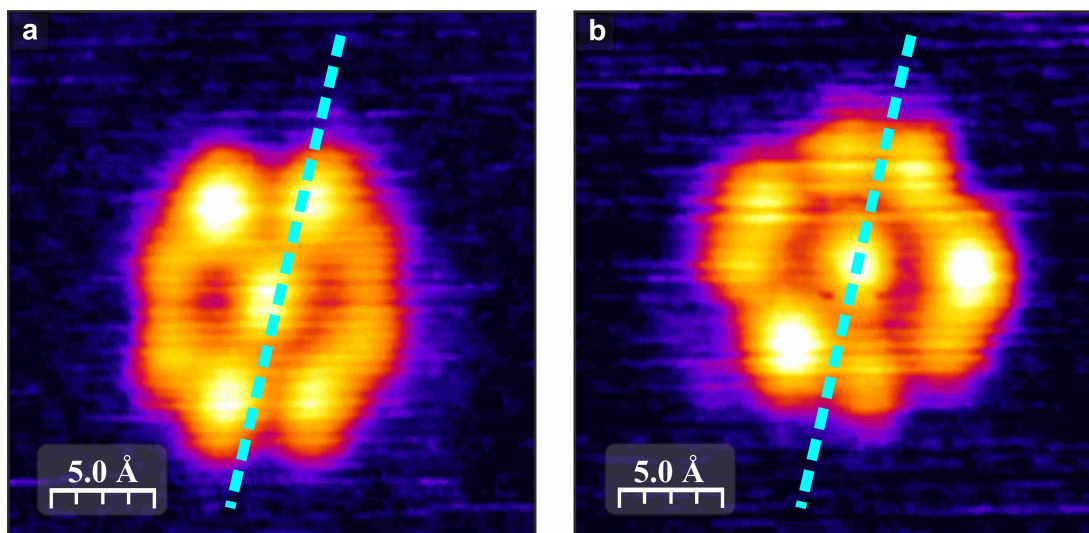


Abbildung 25: STM Bilder ($U = -0.8$ V, $I = 500$ pA, $T = 80$ K) von FeOEP-Cl auf Cu(111) in der (a) „Up-Down“-Konfiguration und (b) „All-Up“-Konfiguration. Durch eine starke Wechselwirkung mit der STM Spitze ($I \approx 500$ pA) kann ein Konfigurationswechsel von „Up-Down“ zu „All-Up“ hervorgerufen werden. Die gestrichelte Linie markiert eine Substratachse.

werden. Grundsätzlich ist denkbar, dass die Spezies φ einem FeOEP-Cl mit einem zum Substrat orientierten Chlorliganden zugeordnet werden kann. Huang *et al.* konnten für ein Chloroaluminium Phthalocyanin (ClAlPc) ein reversibles Schalten von Zu- und Abwenden des Chlorligandens zeigen.[113] Das Eisenatom des FeOEP-Cl besitzt - im Gegensatz zum Aluminium des ClAlPc - sowohl eine stabile zweiwertige Fe(II) als auch eine stabile dreiwertige Konfiguration Fe(III).⁸ Somit erscheint eine Dechlorierung von ClAlPc, im Gegensatz zu FeOEP-Cl, als unwahrscheinlich. Anhand der von van-der-Waals korrigierten DFT-Simulationen und dem Vergleich mit den experimentellen Daten, können wir σ dem FeOEP-Cl und φ dem FeOEP zuordnen. Die simulierten STM Bilder der „All-Up“-Konfiguration liefern die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten und erweisen sich im Vergleich zu anderen Konfigurationen auch als energetisch äußerst günstig, so dass φ eindeutig als FeOEP und σ als FeOEP-Cl identifiziert werden können.

Feil *et al.* konnten zeigen, dass eine Dechlorierung von FeP-Cl durch Elektronenionisation sehr wahrscheinlich ist.[103] Daher kann die ermittelte prozentuale Verteilung der Massenspektrometrie von ca. 60% FeOEP-Cl als eine untere Grenze für die Menge intakter Moleküle angenommen werden. Die Diskrepanz zwischen diesem und dem auf der Cu(111) Oberfläche ermittelten Wert von ca. 50% FeOEP-Cl, deutet auf eine oberflächeninduzierte Dechlorierung bei oder nach der Adsorption hin. Chemische Reaktionen von organischem Material auf metallischen Oberflächen, im Speziellen auf Kupfer, sind ein vielfach untersuchtes Phänomen. [114–118] Ebenso sind die katalytischen Eigenschaften von Kupfer seit dem letzten Jahrhundert bekannt.[119, 120]

Ort und Verlauf des Dechlorierungsmechanismus können in diesem Experiment nicht eindeutig bestimmt werden. FeOEP-Cl können die Oberfläche mit dem Chlor-

⁸ Das Eisenatom ändert durch den Verlust des Chloratoms seine Oxidationsstufe von +III zu +II

liganden zur Oberfläche weg oder hin orientiert erreichen. Letztere könnten bei der Adsorption eine Reaktion erleiden, in deren Folge das Chlor abgespalten wird. Unter Berücksichtigung einer mit dem molekularen Gewicht und der Größe steigenden Fragmentation bei der thermischen Sublimation[121], könnte der Wert von ca. 50% FeOEP-Cl erklärt werden.

Individuell adsorbierte FeOEP sind auf den $\text{Cu}(111)$ Terrassen äußerst selten zu beobachten. Zudem adsorbieren diese mehrheitlich an monoatomaren Stufenkanten. Dies deutet für diese Spezies im Vergleich zu FeOEP-Cl auf ein größeres Diffusionsverhalten hin. Auffällig ist, dass an den Stufenkanten kein Inselwachstum zu beobachten ist, obwohl FeOEP-Cl und FeOEP auf den Terrassen zu einer Adsorption in gemischten Clustern tendieren. Dies deutet auf eine Änderung der energetischen Potentiallandschaft im Bereich der Stufenkante der ansonsten „glatten“ $\text{Cu}(111)$ Oberfläche hin.

Die (exklusiv) bei tiefen Temperaturen gefundene Adsorptionskonfiguration kann unter Zuhilfenahme von van-der-Waals-korrigierten DFT Simulationen (s. Abb.24) identifiziert werden. In dieser „Up-Down“-Konfiguration sind benachbarte Ethylgruppen paarweise abwechselnd zur Probe hin bzw. weg orientiert. Die Konfiguration ist im Vergleich zur „All-Up“ Konfiguration um $\Delta E = 0.4 \text{ eV}$ energetisch ungünstiger. Diese ausschließlich für individuell adsorbierte FeOEP-Cl beobachtete Konfiguration ist ein weiteres Indiz für den starken Einfluss des Chlorliganden. Obwohl bei $T_{\text{Präep.}} = 80 \text{ K}$ FeOEP lediglich in der „All-Up“-Konfiguration gefunden worden sind, kann dies nicht als Beweis der nicht-Existenz der „Up-Down“-Konfiguration für FeOEP dienen.

Durch den tunnelstrominduzierten Konfigurationswechsel von „Up-Down“ nach „All-Up“ wird deutlich, dass die Konfiguration relativ leicht in den energetisch günstigeren Zustand überführt werden kann. Die vorhandene thermische Energie des Systems reicht jedoch nicht als Aktivierungsenergie für den Prozess aus. Die nötige Temperatur für die Aktivierung kann eingegrenzt werden: $T = 80 \text{ K} < T_{\text{Schalt}} \leq T = 300 \text{ K}$.

5.2 ADSORPTION VON FeOEP-Cl BEI RAUMTEMPERATUR ($T = 300 \text{ K}$)

Resultate

In Abbildung 26 ist ein STM Bild einer bei Raumtemperatur ($T = 300 \text{ K}$) präparierten Probe von 0.3 ML FeOEP-Cl auf $\text{Cu}(111)$ zu sehen. Auf der Oberfläche sind sowohl FeOEP-Cl als auch FeOEP vorhanden. Die monoatomaren Stufenkanten sind beidseitig mit Molekülen besetzt, wobei eine etwas stärkere Besetzung der oberen Kante vorliegt (s. Abb.26). Die Moleküle an der oberen Kante besitzen ein Erscheinungsbild mit zwei „fehlenden“ bzw. niedrig erscheinenden Ethylgruppen. Dies wird in der vergrößerten Abbildung 26c deutlich. In Bereichen mit Stufenbündeln liegt ebenfalls eine starke Absättigung der Kanten vor (a). Auch bei diesem Experiment ist an monoatomaren Stufenkanten weder ein Inselwachstum, noch eine Adsorption in zweiter Reihe zu beobachten.

Für eine statistische Untersuchung wurde in einer Serie von STM Aufnahmen die Zahl der adsorbierten Moleküle auf den Terrassen und monoatomaren Stufenkanten für beide Spezies getrennt voneinander bestimmt. Für eine bessere Vergleichbarkeit

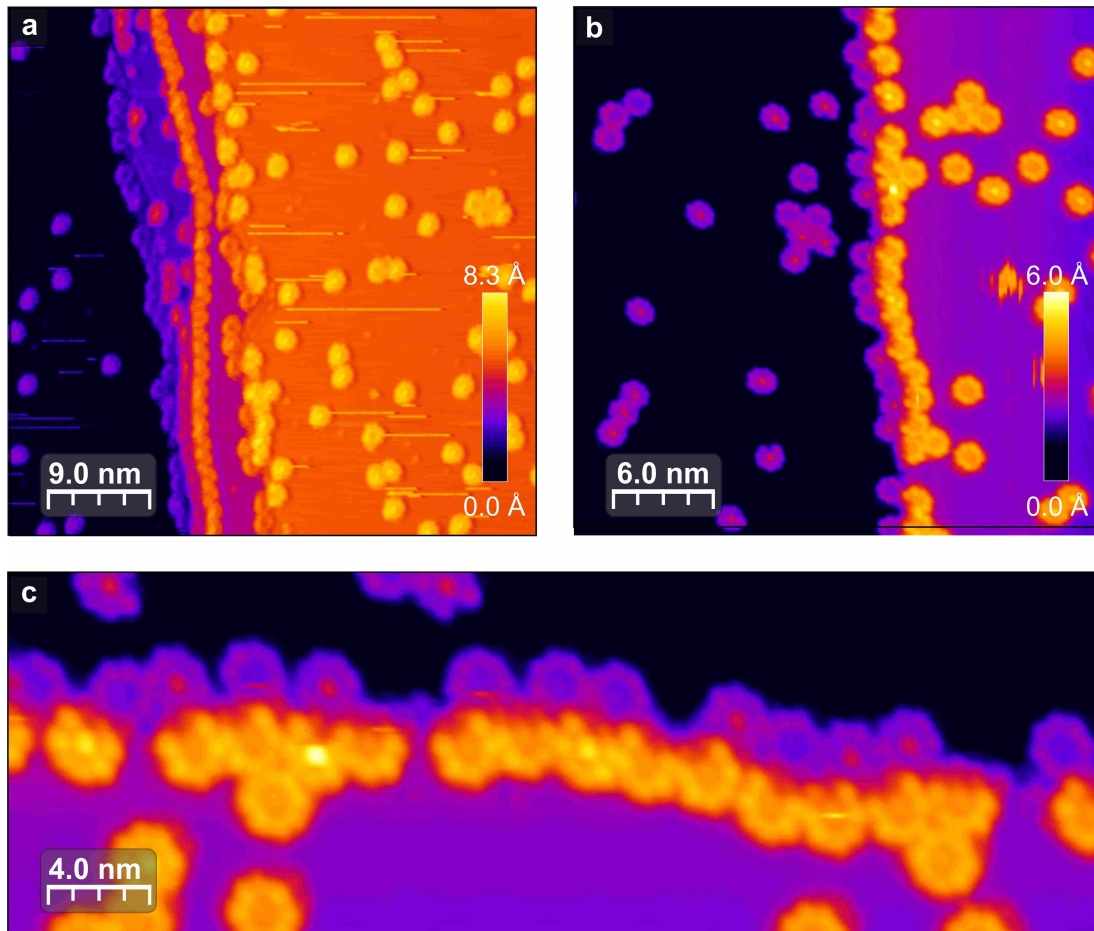


Abbildung 26: STM Bild einer bei Raumtemperatur ($T=300 \text{ K}$) präparierten Probe von 0.3 ML FeOEP-Cl auf Cu(111) ($U = -1 \text{ V}$, $I = 60 \text{ pA}$, $T = 80 \text{ K}$). FeOEP-Cl und das dechlorierte FeOEP sind auf der Oberfläche vorhanden. Die monoatomaren Stufenkanten sind beidseitig mit Molekülen (mehrheitlich FeOEP) besetzt. Die Moleküle an der oberen Kante besitzen ein Erscheinungsbild mit zwei niedrig erscheinenden Ethylgruppen. In Stufenbündeln sind mehrheitlich die oberen Kanten mit Molekülen bedeckt.

wurden sämtliche Daten auf eine Einheitsfläche von $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ normiert. Die Grundgesamtheit beträgt bei diesem Experiment ca. 5000 Moleküle. Die Resultate sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Insgesamt ergibt sich für die normierte Fläche eine Verteilung von 41.9% FeOEP-Cl zu 58.1% FeOEP.

Auch hier wurden die Cluster von FeOEP-Cl und FeOEP in Bezug auf Häufigkeit und Zusammensetzung analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Während 78.1% aller FeOEP-Cl individuell adsorbieren, so sind dies nur 12.2% der FeOEP. Diese Spezies tendiert zu einer Adsorption in Clustern von verschiedener Zusammensetzung und Größe. Mit wachsender Größe der Cluster steigt die Zahl involvierter FeOEP.

	σ pro 10000 nm ²		φ pro 10000 nm ²	
	Anzahl	%	Anzahl	%
Terrasse	306	78.3	85	21.7
Stufenkante	35	5.9	387	94.1
Gesamt	341	41.9	472	58.1

Tabelle 3: Statistische Verteilung der Molekülspezies σ und φ nach der Adsorption bei Raumtemperatur ($T = 300$ K). Sämtliche Daten wurden auf eine Einheitsfläche von $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ normiert.

X	σ 1337	$\sigma\sigma$ 62	$\sigma\sigma\sigma$ 5	$\sigma\sigma\sigma\sigma$ 1
φ 59	$\sigma\varphi$ 44	$\sigma\sigma\varphi$ 45	$\sigma\sigma\sigma\varphi$ 0	$\sigma\sigma\sigma\sigma\varphi$ 0
$\varphi\varphi$ 94	$\varphi\varphi\sigma$ 53	$\varphi\varphi\sigma\sigma$ 8	$\varphi\varphi\sigma\sigma\sigma$ 0	$\varphi\varphi\sigma\sigma\sigma\sigma$ 0
$\varphi\varphi\varphi$ 14	$\varphi\varphi\varphi\sigma$ 0	$\varphi\varphi\varphi\sigma\sigma$ 7	$\varphi\varphi\varphi\sigma\sigma\sigma$ 0	$\varphi\varphi\varphi\sigma\sigma\sigma\sigma$ 0
$\varphi\varphi\varphi\varphi$ 4	$\varphi\varphi\varphi\varphi\sigma$ 23	$\varphi\varphi\varphi\varphi\sigma\sigma$ 0	$\varphi\varphi\varphi\varphi\sigma\sigma\sigma$ 0	$\varphi\varphi\varphi\varphi\sigma\sigma\sigma\sigma$ 0

Tabelle 4: Statistische Verteilung der Cluster beider Molekülspezies nach der Adsorption bei Raumtemperatur ($T = 300$ K) in Bezug auf Zusammensetzung und Häufigkeit.

Diskussion

Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante D von Adatomen, Adsorbaten und Molekülen auf Oberflächen ist ein bekanntes und vielfach diskutiertes Phänomen:[122–124]

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_{\text{Diff}}}{k_{\text{B}}T}} \quad D_0 = \alpha_0^2 N \omega, \quad (35)$$

mit

- α Abstand der Atome
- N Anzahl der leeren Gitterplätze
- ω Sprungfrequenz
- E_{Diff} Aktivierungsenergie der Diffusion
- k_{B} Boltzmannkonstante
- T Temperatur.

Die Adsorption von Molekülen auf Oberflächen steht in einem komplexen Zusammenhang mit der Substrat- bzw. Systemtemperatur.[125, 126] Somit ist es nicht

verwunderlich, dass bei einer $T = 80 \text{ K}$ präparierten Probe eine große Anzahl individuell adsorbierter Moleküle vorzufinden ist. Die große Diskrepanz zwischen FeOEP-Cl und FeOEP mit mehr als 90% individuell adsorbierten FeOEP-Cl und lediglich knapp 9% FeOEP zeigen, dass der Chlorligand einen entscheidenden Einfluss in der Molekül-Substrat-Wechselwirkung besitzt. Aus den van-der-Waals-korrigierten DFT Simulationen ergeben sich Bindungsenergien von $E_{\text{Bind}} = 8.43 \text{ eV}$ für FeOEP-Cl und $E_{\text{Bind}} = 8.58 \text{ eV}$ für FeOEP.

Beide Moleküle besitzen eine ähnliche Adsorptionshöhe. Für beide Spezies beträgt der Abstand der N-Atome zu den korrespondierenden Cu-Atomen $z_{\text{N,Cu}} = 2.63 \text{ \AA}$. Der Abstand des Fe-Atoms und dem Kupfersubstrat ist für beide Moleküle unterschiedlich. Im Fall des FeOEP-Cl beträgt der Abstand $z_{\text{Fe,Cu}} = 2.92 \text{ \AA}$, während dies bei FeOEP lediglich $z_{\text{Fe,Cu}} = 2.44 \text{ \AA}$ sind.

Bei $T \approx 80 \text{ K}$ zeigen FeOEP im Vergleich zu FeOEP-Cl auf Cu(111) ein verstärktes Diffusionsverhalten. Daher muss die Potentialbarriere, die für einen Diffusionsprozess überwunden werden muss, für FeOEP-Cl größer sein. Intuitiv könnte man erwarten, dass die stärkere Bindung und der geringere Abstand auf eine größere Potentialbarriere für FeOEP auf Cu(111) hindeuten würden. Damit scheint der Chlorligand das Diffusionsverhalten zu hemmen bzw. die Aktivierungsenergie der Diffusion zu erhöhen.

Eine Besonderheit ist beim Adsorptionsverhalten der Moleküle an monoatomaren Stufenkanten zu beobachten. Während bei der Raumtemperaturpräparation die Stufenkanten beidseitig (mit einer leichten Bevorzugung der oberen Kante) mit Molekülen bedeckt sind, sind bei $T = 80 \text{ K}$ nahezu exklusiv Moleküle an der unteren Stufenkante adsorbiert. Des Weiteren verweist die auffällig hohe Konzentration von Molekülen in Stufenbündeln (s. Abb.26a) auf eine Diffusion der Moleküle über Stufenkanten hinweg. Berücksichtigt man beide Präparationsmethoden, sowie das Erscheinungsbild mit zwei „fehlenden“ bzw. niedrig erscheinenden Ethylgruppen von Molekülen an der oberen Seite von Stufenkanten, so kann von einer Barriere für die Adsorption (an der oberen Seite) ausgegangen werden. Diese Barriere kann bei $T = 80 \text{ K}$ von den Molekülen nicht überwunden werden. Anhand der vorliegenden STM Daten kann lediglich die Aussage getroffen werden, dass die nötige thermische Aktivierungsenergie im Bereich zwischen $T = 80 \text{ K}$ und $T = 300 \text{ K}$ liegen muss. Für beide Fälle gilt, dass an Stufenkanten keine Moleküle in zweiter Reihe adsorbieren. Sobald ein Molekül (FeOEP oder FeOEP-Cl) an einer Stufenkante adsorbiert, ergibt sich eine Modifikation der energetischen Potentiallandschaft, so dass eine bei diesen Temperaturen unüberwindbare Barriere auftritt.

Beide Experimente besitzen eine unterschiedliche Gesamtverteilung von FeOEP-Cl zu FeOEP. Während bei der ersten Messreihe ($T_{\text{Praep}}=80 \text{ K}$) fast 54% aller Moleküle vom Typ FeOEP-Cl waren, so sind dies bei der zweiten Messreihe ($T_{\text{Praep}}=300 \text{ K}$) knapp 42%. Da für beide Experimente dieselbe Molekülquelle verwendet wurde⁹, kann diese Diskrepanz nicht durch eine unterschiedliche Fragmentation in der Quelle erklärt werden. Vielmehr werden die katalytischen Eigenschaften des Kupfers deutlich.[119, 120] Die vereinfachte Annahme einer statistischen Verteilung der Moleküle bei der Adsorption kann nicht als alleinige Ursache herangezogen werden. Die unterschiedlichen Verteilungen deuten auf einen zweiten Prozess neben der adsorptionsbedingten Dechlorierung hin. Ort und Art des oberflächeninduzierten Dechlorie-

⁹ Als Quelle wurde ein mobiler Molekülöfen verwendet.

rungsprozesses können mit den bisherigen Experimenten nicht (explizit) bestimmt werden. Es lassen sich jedoch zwei Hypothesen aufstellen:

1. Die Dechlorierung wird durch Wechselwirkung mit den monoatomaren Stufenkanten induziert.
2. Die Dechlorierung findet bei Raumtemperatur unabhängig von der Diffusion an monoatomaren Stufenkanten statt.

5.3 ADSORPTION VON FEOEP-CL AUF $\text{Au}(111)$ BEI $T = 300 \text{ K}$ UND $T = 80 \text{ K}$

Resultate

Abbildung 27 zeigt STM Bilder einer bei Raumtemperatur präparierten Probe von 0.85 ML FeOEP-Cl auf $\text{Au}(111)$. Die Adsorption von FeOEP-Cl auf $\text{Au}(111)$ bei RT wurde bereits von B. Heinrich *et al.* untersucht.[127] Analog zu den Experimenten auf $\text{Cu}(111)$ weisen FeOEP-Cl eine Erhöhung und FeOEP eine Vertiefung auf. In einer Serie von STM Aufnahmen können keine individuell adsorbierten Moleküle beobachtet werden. Die Molekülinseln richten sich nach der „herringbone“ Struktur der $\text{Au}(111)$ Rekonstruktion aus und bestehen mehrheitlich aus FeOEP-Cl. Die monoatomaren Stufenkanten sind beidseitig nahezu exklusiv mit FeOEP abgesättigt. Zusätzlich kann an einigen Stufenkanten ein Inselwachstum beobachtet werden. Eine statistische Auswertung liefert eine Verteilung von 85% FeOEP-Cl zu 15% FeOEP.

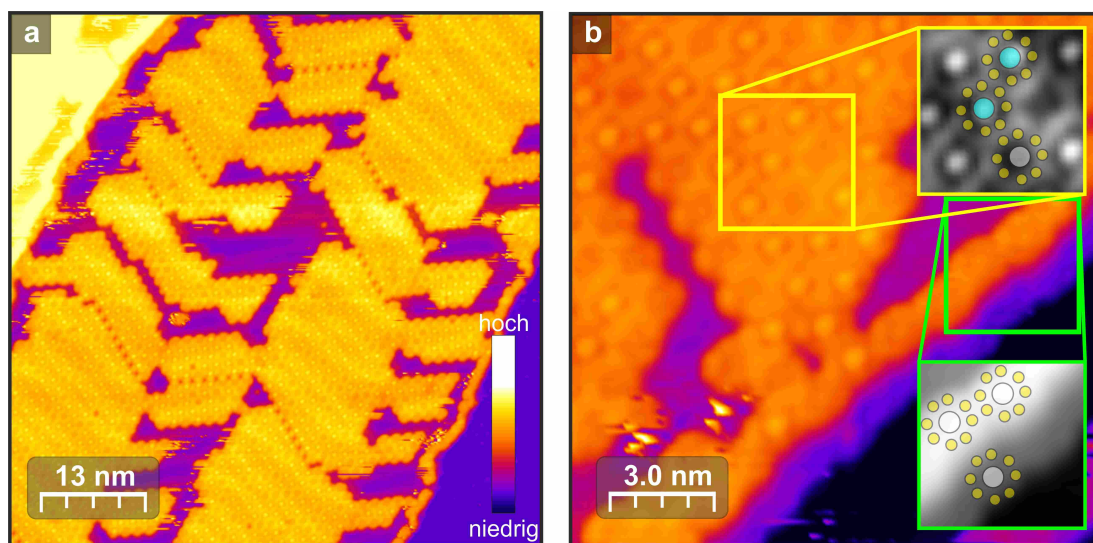


Abbildung 27: STM Bilder ($U = -0.8 \text{ V}$, $I = 70 \text{ pA}$, $T = 80 \text{ K}$, $T_{\text{Prae.}} = 300 \text{ K}$) von 0.8 ML FeOEP-Cl/FeOEP auf $\text{Au}(111)$. FeOEP-Cl besitzen eine Erhöhung und FeOEP eine Vertiefung im Zentrum. (a) Es sind keine individuell adsorbierten Moleküle zu beobachten. Die Moleküle bilden auf der Terrasse Inseln aus, in denen FeOEP-Cl eine dominante Rolle spielen. (b) An monoatomaren Stufenkanten adsorbieren beidseitig mehrheitlich FeOEP.

Abbildung 28 zeigt STM Aufnahmen einer bei $T = 80 \text{ K}$ präparierten Probe von 0.1 ML FeOEP-Cl auf $\text{Au}(111)$. Auf den Terrassen können individuell adsorbierte

Moleküle sowie kleinere Molekülinseln gefunden werden (s. Abb.28a). Sämtliche individuell adsorbierten Moleküle sind vom Typ FeOEP und befinden sich in den Ellenbogen der Au(111) Rekonstruktion. Die Peripherie dieser Moleküle, d.h. die acht Ethylgruppen, weisen ein verschmiertes Erscheinungsbild auf. Im Gegensatz dazu können die Ethylgruppen von Molekülen, die sich in Inselstrukturen angeordnet haben, eindeutig identifiziert werden. In einigen Fällen zeigen kleine Molekülinseln (s. Abb.28c) ein verrauschtes Signal. Ab einer gewissen Größe zeigen die aus beiden Spezies bestehenden Molekülinseln ein stationäres Verhalten.

Abbildung 28b zeigt dieselbe Probe nach einer Zeit von 48 Stunden. Kleine mobile Molekülinseln sind nur noch selten zu beobachten. Vielmehr haben sich größere Inselstrukturen ausgebildet. Diese werden durch FeOEP-Cl dominiert. In den Ellenbogen der Au(111) Rekonstruktion befinden sich weiterhin individuell adsorbierte FeOEP, deren Ethylgruppen weiterhin nicht eindeutig abgebildet werden können.

Im Gegensatz zu der bei Raumtemperatur präparierten Probe sind an den monoatomaren Stufenkanten beide molekularen Spezies vorhanden. Die Moleküle adsorbieren beidseitig an den Stufenkanten, wobei Moleküle an der oberen Kante eine unterschiedliche Anzahl von tiefer liegenden Ethylgruppen besitzen können (s. Abb.28(c-d)).

Diskussion

Heinrich *et al.* fanden bei einem ähnlichen Experiment für eine bei Raumtemperatur FeOEP-Cl/Au(111) präparierte Probe ebenfalls eine Verteilung von ca. 85% FeOEP-Cl zu 15% FeOEP.[127] Im Gegensatz zu Experimenten auf Cu(111), zeigen die Moleküle auf Au(111) ein deutlich anderes Verhalten. Auf den Terrassen der Au(111) Oberfläche tendieren die Moleküle zu einer Ausbildung großer Inseln. Individuell adsorbierte Moleküle sind nicht zu beobachten. Dies deutet auf eine deutlich unterschiedliche Molekül-Substrat-Wechselwirkung für Au(111) und Cu(111). Für beide Probensysteme sind die monoatomaren Stufenkanten beidseitig mehrheitlich mit FeOEP besetzt. Auf Au(111) ist jedoch eine Adsorption in zweiter Reihe bzw. Inselwachstum zu beobachten. Somit scheint die auf Cu(111) proklamierte Energiebarriere hier kleiner oder nicht existent zu sein. Im Fall tiefer Temperaturen und geringer Bedeckungen gibt es an den monoatomaren Stufenkanten verschiedene Konfigurationsmöglichkeiten der Moleküle, in denen mehrere Ethylgruppen auf unterschiedlichen Seiten der Stufenkanten liegen können bzw. ein niedrigeres Erscheinungsbild aufweisen. Dies deutet auf eine deutlich geringere Ehrlich-Schwöbl Barriere für Au(111) im Vergleich zu Cu(111) hin.[128, 129]

Basierend auf diesen experimentellen Ergebnissen können zwei Aussagen getroffen werden:

1. Die zuvor durch Massenspektrometrie ermittelte untere Grenze unfragmentierter sublimierter FeOEP-Cl von 60% muss auf mindestens 85% nach oben korrigiert werden.
2. Das Ausmaß der oberflächeninduzierten Dechlorierung von FeOEP-Cl auf Cu(111) ist größer als zuvor angenommen. Die schwächere Molekül-Substrat-Wechselwirkung von FeOEP-Cl mit Au(111) zeigt die starken katalytischen Eigenschaften der Cu(111) Oberfläche.

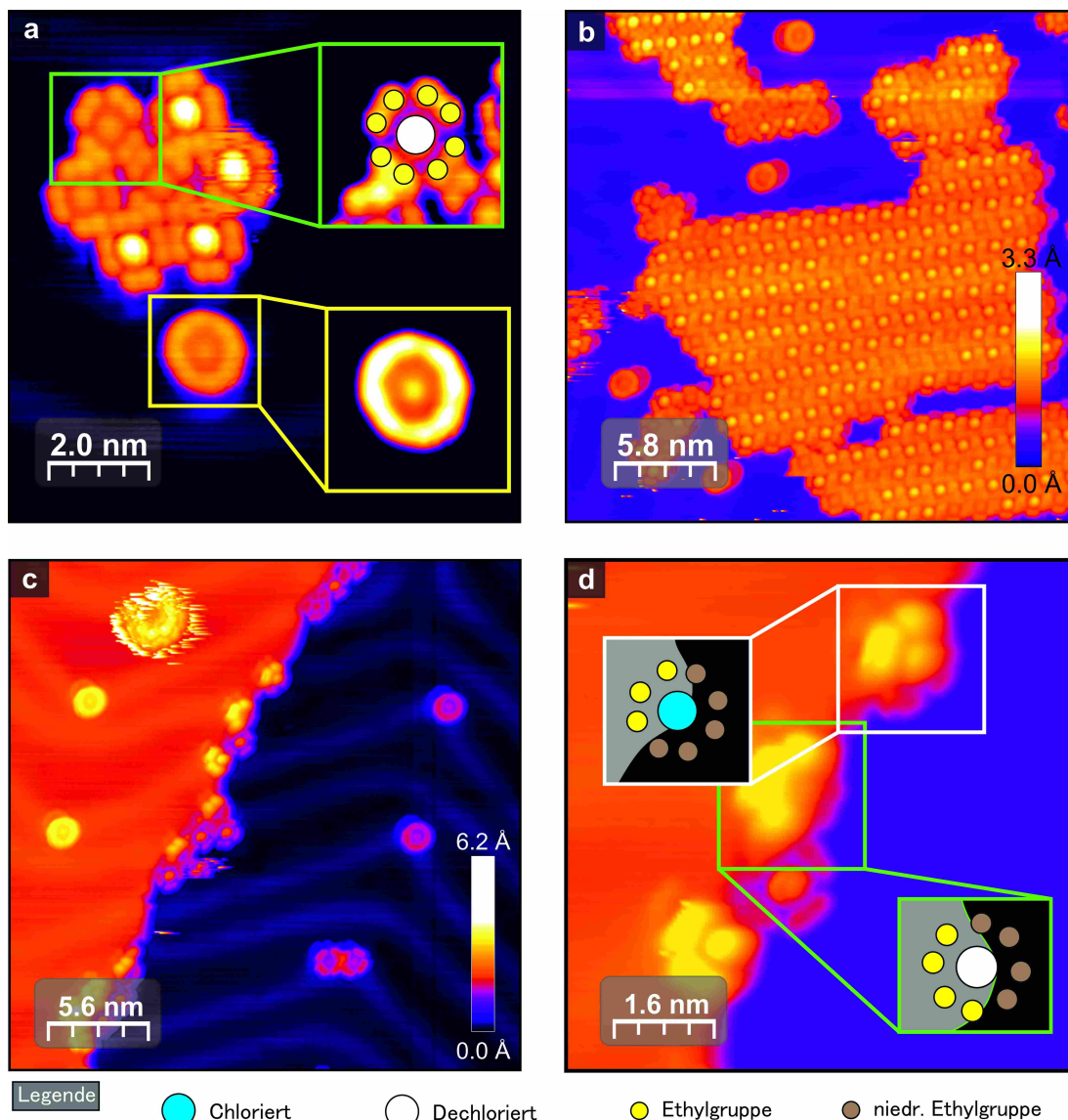


Abbildung 28: STM Bilder ($U = -1.0 \text{ V}$, $I = 120 \text{ pA}$, $T = 80 \text{ K}$) von $0.1 \text{ ML FeOEP-Cl/FeOEP}$ auf $\text{Au}(111)$ präpariert bei $T = 80 \text{ K}$. (a) Es können sowohl individuell adsorbierte FeOEP als auch kleine Inseln beider Spezies beobachtet werden. Die individuell adsorbierten Moleküle befinden sich in den Ellenbogenstrukturen der $\text{Au}(111)$ Rekonstruktion. Die einzelnen Ethylgruppen können für diese Moleküle im Gegensatz zu den Inseln nicht aufgelöst werden. (b) Nach zwei Tagen bei $T = 80 \text{ K}$ können größere Inselstrukturen beobachtet werden. Diese bestehen hauptsächlich aus FeOEP-Cl. (c-d) An monoatomaren Stufenkanten adsorbieren beidseitig beide Spezies. Moleküle, die an der oberen Kante adsorbieren, weisen im Vergleich zu $\text{Cu}(111)$ ein deutlich anderes Verhalten in Bezug zu niedrig erscheinenden Ethylgruppen auf. Die Schemazeichnungen dienen der einfacheren Identifikation.

Individuell adsorbierte FeOEP besitzen ein anderes Erscheinungsbild als Moleküle, die in Inseln geordnet sind. Während im STM Bild bei Letzteren alle acht Ethylgruppen deutlich als Erhöhung identifiziert werden können, zeigen die Ethylgruppen individuell adsorbierter Moleküle ein verschmiertes Erscheinungsbild. Bei genauerer Betrachtung können in der Peripherie minimale Modulationen erkannt werden. Dies ist zu erwarten, wenn das Molekül konstant zwischen verschiedenen Adsorptionsgeometrien wechselt, d.h. eine Rotationsbewegung ausführt, die das STM¹⁰ nicht erfassen kann. Ein solches Verhalten individueller Moleküle an dieser Adsorptionsposition der Au(111) Rekonstruktion ist bereits bekannt. So haben Gao *et al.* gezeigt, das Tetra-tert-butyl Zink Phthalocyanin ((t-BU)₄-ZnPc) in den Ellenbogen der Au(111) Rekonstruktion rotiert. Ferner konnten sie ähnlich zu unseren Befunden zeigen, dass die Rotation gestoppt wird, sobald das Molekül mit umliegenden Molekülen interagiert.[18] Ähnliche Beobachtungen einer „hindered rotation“¹¹ wurden für Kupferphthalocyanin (CuPC) auf C60 von Stöhr *et al.* gemacht.[19]

5.4 ZUSAMMENFASSUNG

Adsorptionsexperimente von FeOEP-Cl auf Cu(111) und Au(111) bei unterschiedlichen Substrattemperaturen ($T = 80\text{ K}$ und $T = 300\text{ K}$) offenbaren zwei unterschiedliche adsorbierende Spezies. Eine besitzt eine Erhöhung im Zentrum, während die andere eine Vertiefung aufweist. Ein Vergleich von experimentellen (Massenspektroskopie und STM) und theoretischen (Van-der-Waals korrigierte DFT) Befunden lässt die Spezies mit der Erhöhung dem FeOEP-Cl und mit der Vertiefung dem dechlorierten FeOEP zuordnen. Beide Spezies unterscheiden sich deutlich im Adsorptions- und Diffusionsverhalten, sowie der Molekül-Substrat-Wechselwirkung.

Eine statistische Analyse der Verteilung von FeOEP-Cl und FeOEP auf Cu(111) sowie Au(111) in Abhängigkeit von der Probenpräparationstemperatur weist auf zwei unterschiedliche oberflächeninduzierte Dechlorierungsprozesse hin. Der erste Prozess wird durch die Adsorption induziert, während der zweite Prozess durch einen in diesem Experiment nicht genau bestimmten Vorgang induziert wird. Dabei sind sowohl eine Stufenkanten-induzierte Dechlorierung als auch eine temperatur- bzw. diffusionsinduzierte Dechlorierung denkbar. Ferner heben die Experimente die katalytischen Eigenschaften des Kupfers hervor.

Die Verteilung der Moleküle an monoatomaren Stufenkanten der Cu(111) Oberfläche legt die Vermutung nahe, dass eine zusätzliche Energiebarriere für die Adsorption an der oberen Kante existiert, die bei $T = 80\text{ K}$ nicht überwunden werden kann. Außerdem scheint durch die Adsorption an monoatomaren Stufenkanten (zumindest auf Cu(111)) eine Änderung der energetischen Potentiallandschaft der ansonsten energetisch „glatten“ Oberfläche vorzuliegen, da keine Adsorption von Molekülen in zweiter Reihe beobachtet wird.

¹⁰ In diesem Fall sieht man eine zeitliche Superposition verschiedene Adsorptionsgeometrien.

¹¹ engl. für gehemmte Rotation

 TEMPERATURABHÄNGIGE DYNAMISCHE PROZESSE VON
 OKTAETHYLPORPHYRIN-EISEN(III)-CHLORID AUF $\text{Cu}(111)$

In diesem Kapitel¹ werden temperaturabhängige dynamische Prozesse, wie z.B. die Diffusion, von FeOEP-Cl auf $\text{Cu}(111)$ untersucht.

6.1 DIFFUSION BEI $T = 80 \text{ K}$

Resultate

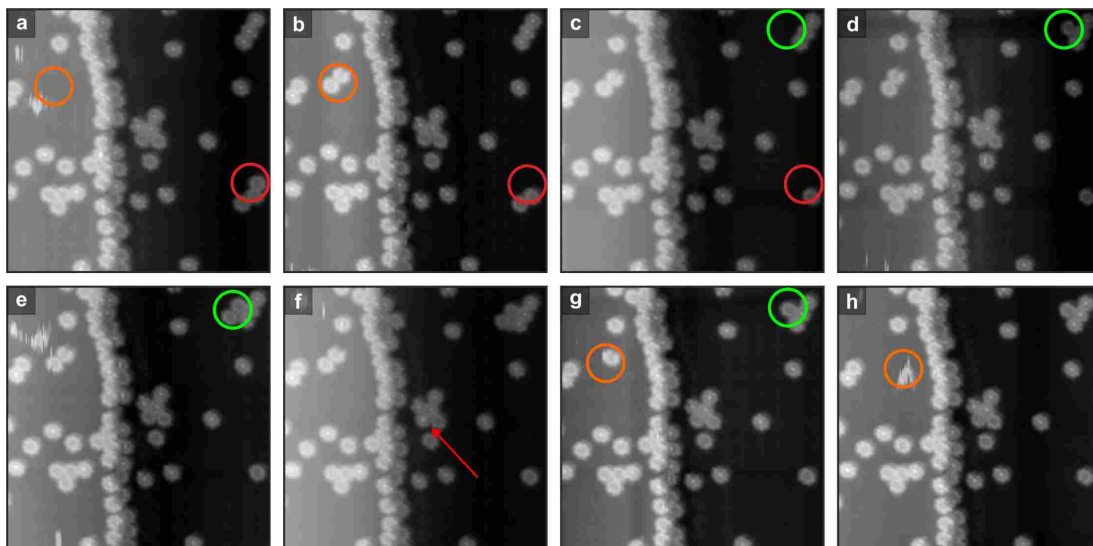


Abbildung 29: Serie von zeitlich aufeinanderfolgenden STM Bildern ($U = -1 \text{ V}$, $I = 50 \text{ pA}$, $T = 80 \text{ K}$, $T_{\text{Präp.}} = 300 \text{ K}$). Die Größe des Bildausschnitts beträgt $27.9 \text{ nm} \times 27.9 \text{ nm}$, die Scanzeit $t = 20 \text{ min}$ und die langsame Scanrichtung ist jeweils von oben nach unten orientiert. Die farbigen Kreise markieren Orte, an denen Diffusionsprozesse stattfinden. Der rote Pfeil markiert ein FeOEP, welches kurzzeitig ein Adsorbat an der vorherigen Position des Chlorliganden aufnimmt.

Abbildung 29 zeigt eine Serie von zeitlich aufeinanderfolgenden STM Bildern ($T = 80 \text{ K}$) einer bei Raumtemperatur präparierten Probe. Alle Bilder wurden mit der langsamen Scanrichtung von oben nach unten (schnelle Scanrichtung von links

¹ Einige der in diesem Kapitel präsentierten Resultate wurden schon in der Masterarbeit von Nico Schmidt vorgestellt.[130]

nach rechts) mit einer jeweiligen Scanzeit von $t = 20$ min aufgenommen. Die farbigen Kreise in Abbildung 29 markieren Positionen, an denen Diffusionsprozesse stattgefunden haben. Teilweise sind verschwommene bzw. stark verzerrte Moleküle zu sehen. Dies deutet auf einen Diffusionsprozess der Moleküle während der Aufnahme hin.

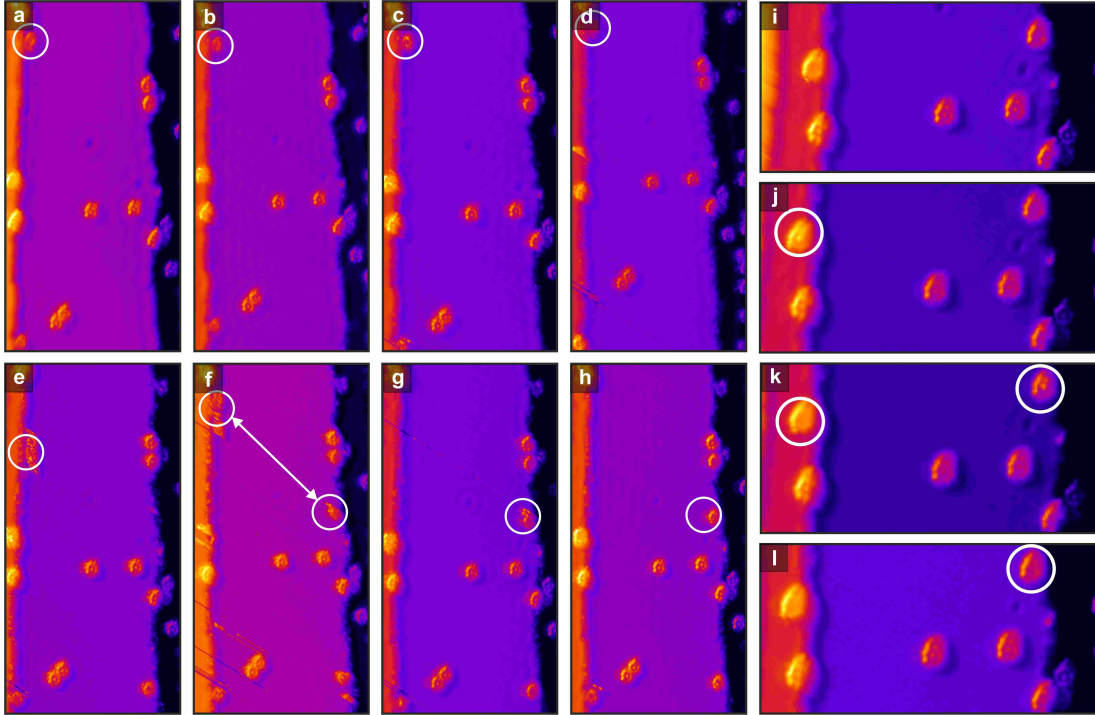


Abbildung 30: Spannungsabhängige Serie von zeitlich aufeinanderfolgenden gedrehten (35°) STM Bildern ($U = -0.5 \text{ V} - +0.5 \text{ V}$, $I = 170 \text{ pA}$, $T = 80 \text{ K}$, $T_{\text{Praep.}} = 80 \text{ K}$). (a-h) Ein FeOEP (weißer Kreis) zeigt eine Diffusion von der unteren Seite einer monoatomaren Stufenkante zu der oberen Seite der gegenüberliegenden monoatomaren Stufenkante. Das Erscheinungsbild des FeOEP weist an dem neuen Adsorptionsplatz alle acht Ethylgruppen auf. (i-l) Einige FeOEP zeigen eine kurzzeitige spontane Aufnahme eines Adsorbates in der Mitte des Moleküls.

Nur FeOEP zeigen bei der gegebenen Temperatur von $T = 80 \text{ K}$ Diffusionsprozesse. Dabei spielt es keine Rolle, ob die FeOEP zunächst in einem Cluster mit zwei oder mehr Molekülen adsorbiert waren.

Einige FeOEP zeigen an der vorherigen Position des Chlorliganden eine spontane kurzzeitige Aufnahme eines Adsorbates. Dies ist z.B. in Abbildung 29f - durch einen roten Pfeil markiert - zu sehen. Das Adsorbat wird zumeist nur für einige wenige Linien eines Scans abgebildet. In einigen Fällen kann das Adsorbat jedoch vollständig abgebildet werden. In der nachfolgenden Aufnahme ist das Adsorbat meist wieder verschwunden. Abbildung 31 zeigt eine vergrößerte Aufnahme der Abbildung 29f und ein Linienprofil. Für FeOEP-Cl ergibt sich im STM Bild eine scheinbare Höhe von 2.1 \AA , während das Molekül mit dem kurzzeitig aufgenommenen Adsorbat eine scheinbare Höhe von 2.5 \AA besitzt. Dies entspricht einem Höhenunterschied von ca. 20%.

Abbildung 30 zeigt einen Ausschnitt einer spannungsabhängigen Serie ($U = \pm 2.5 \text{ V}$) von zeitlich aufeinanderfolgenden STM Bildern ($T = 80 \text{ K}$) einer bei $T = 80 \text{ K}$

präparierten Probe. Die Scanzeit für eine komplette Aufnahme betrug 65 Minuten. Alle Bilder wurden mit der langsamen Scanrichtung von oben nach unten aufgenommen. In den Teilabbildungen 30(a-h) ($U = \pm 0.5$ V) ist ein Diffusionsprozess eines FeOEP gezeigt. Zu Beginn ist dieses an der unteren Seite einer monoatomaren Stufe adsorbiert. Zunächst ist nur eine geringe Diffusion des Moleküls entlang der Stufenkante zu beobachten. In Abbildung 30e ($U = 0.167$ V) ist der Beginn eines längeren Diffusionsprozesses zu sehen. Anschließend befindet sich das Molekül an der gegenüberliegenden oberen Stufenkante (s. Abb. 30f, $U = 0.3$ V). Das Molekül weist jedoch nicht das typische Erscheinungsbild mit zwei fehlenden bzw. niedrig erscheinenden Ethylgruppen auf. Ferner befindet sich das Zentrum des Moleküls weiter vom Rand entfernt, als bereits dort befindliche Moleküle. In den weiteren Aufnahmen sind weitere kleinere Diffusionsprozesse zu beobachten.

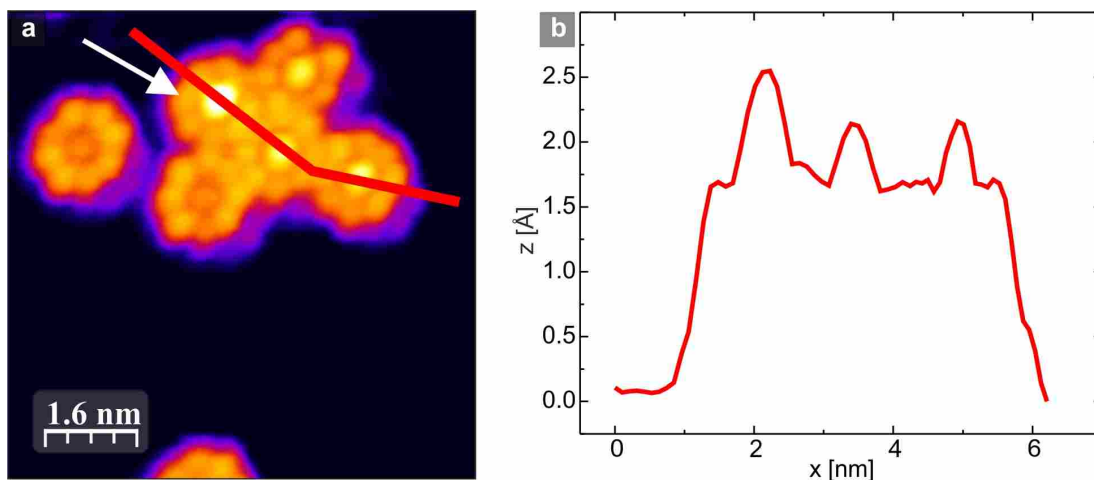


Abbildung 31: (a) STM Aufnahme ($U = -1$ V, $I = 50$ pA, $T = 80$ K) von FeOEP-Cl/FeOEP auf Cu(111). Der weiße Pfeil markiert ein Molekül, welches kurzzeitig ein Adsorbat im molekularen Zentrum besitzt. (b) Linienprofil entsprechend der roten Linie aus (a). Während FeOEP-Cl im STM eine scheinbare Höhe von 2.1 Å besitzen, weist das markierte Molekül eine scheinbare Höhe vom 2.5 Å auf. Dies entspricht einem Unterschied von ca. 20%.

Die Teilabbildungen 30(i-l) zeigen einen vergrößerten Bereich des vorherigen Bildausschnitts. Sowohl das zuvor diffundierte FeOEP (30(a-h)), als auch ein weiteres FeOEP zeigen die kurzzeitige Aufnahme eines Adsorbates. In beiden Fällen kann eine gleichgroße scheinbare Höhe des Adsorbates festgestellt werden, welche im Vergleich zum Chlorliganden des FeOEP-Cl um ca. 20% höher erscheint.

In Abbildung 32 sind zwei zeitlich aufeinanderfolgende STM Bilder derselben Oberfläche unter Verwendung konstanter Tunnelparameter ($U = -1$ V, $I = 170$ pA) bei $T = 80$ K gezeigt. Auch in diesem Experiment konnten Diffusionsprozesse nur von FeOEP sowohl auf den Terrassen als auch an den unteren Seiten monoatomarer Stufenkanten beobachtet werden.

Diskussion

Die beobachteten Diffusionsprozesse auf der Cu(111) Oberfläche bei $T = 80$ K können in drei Kategorien eingeteilt werden: Diffusion auf den Terrassen, Diffusion entlang

und über monoatomare Stufenkanten. Dabei macht es keinen Unterschied, ob die Probe bei Raumtemperatur oder bei tiefen Temperaturen präpariert worden ist. In beiden Fällen konnten lediglich Diffusionsprozesse von FeOEP festgestellt werden. Dies ist ein Indiz für eine geringere Höhe der Diffusionsbarriere für das FeOEP im Vergleich zum FeOEP-Cl auf Cu(111), d.h. der Chlorligand besitzt einen relativ großen Einfluss auf die Barrierenhöhe.

Für viele „große“ organische Moleküle liegen auf der Cu(111) Oberfläche bei den gegebenen Temperaturen Inselwachstum, wie z.B. bei PTCDA[93] und FePc[131], oder starke Diffusionsprozesse, wie z.B. CuPc[20], vor. In den molekularen Inseln spielen FeOEP eine dominante Rolle. Es konnte keine stabile Inselgröße bei $T = 80$ K festgestellt werden, d.h. unabhängig von der Anzahl involvierter Moleküle konnte (bei ausreichend langer Wartezeit) eine Abwanderung einzelner FeOEP beobachtet werden. Jedoch konnte statistisch häufiger eine Abwanderung bei Dimeren oder Trimeren beobachtet werden. Mit steigender Anzahl involvierter FeOEP-Cl wird die Abwanderungsrate von FeOEP deutlich reduziert. Dies legt die Vermutung nahe, dass der Chlorligand neben der erhöhten Diffusionsbarriere auch für eine erhöhte Molekül-Molekül-Wechselwirkung verantwortlich ist.

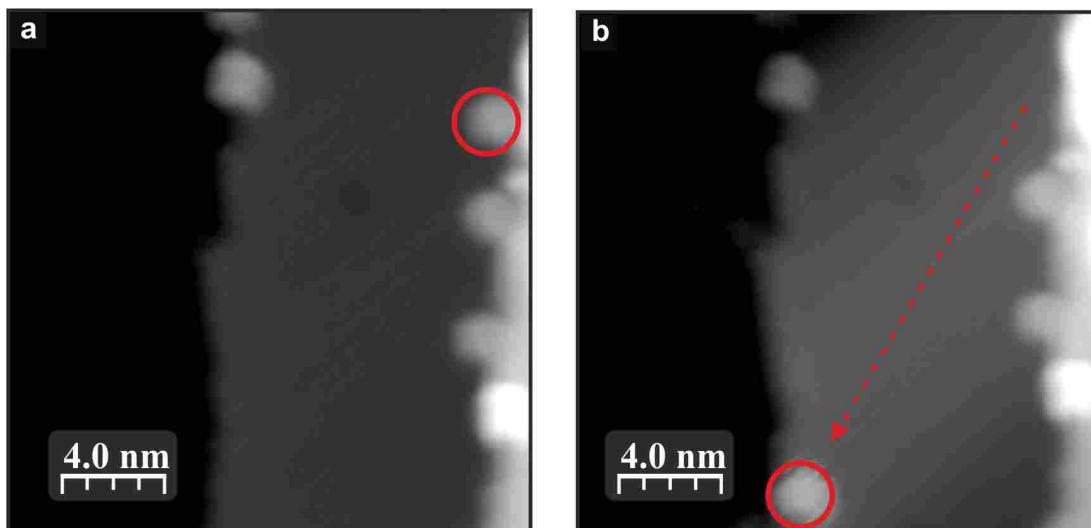


Abbildung 32: Zwei zeitlich aufeinanderfolgende STM Bilder ($U = -1$ V, $I = 170$ pA, $T = 80$ K, $T_{\text{Präp.}} = 80$ K) von FeOEP-Cl auf Cu(111). Ein FeOEP Molekül (markiert) zeigt eine Diffusion von der unteren Seite (a) einer monoatomaren Stufenkante zu der oberen Kante der gegenüberliegenden monoatomaren Stufenkante (b).

An monoatomaren Stufenkanten ist ein anderes Verhalten zu beobachten. Bei den gegebenen Temperaturen wird ein Diffusionsprozess exklusiv für FeOEP beobachtet, die an der unteren Seite einer monoatomaren Stufenkante adsorbiert sind. Zusätzlich besitzen diese keinen direkten Nachbarn an der unteren Seite, sowie keinen korrespondierenden Nachbarn auf der oberen Seite der monoatomaren Stufenkante. Die zusätzlichen Bindungen bzw. die veränderte energetische Landschaft der monoatomaren Stufenkante bewirken eine lokale Stabilisierung der FeOEP. Einen besonders starken Einfluss scheinen die an der oberen Seite einer Stufenkante adsorbierten Moleküle zu besitzen. Die niedrig erscheinenden bzw. an der Stufenkanten „herunterge-

klappten“ Ethylgruppen bilden zusätzliche Bindungen aus. Somit wird das FeOEP von mehreren Seiten arretiert.

Die Moleküle mit den niedrig erscheinenden Ethylgruppen weisen eine äußerst stabile Adsorptionsgeometrie auf. Diese Adsorptionsgeometrie wird exklusiv von Molekülen eingenommen, die bei Raumtemperatur auf die Oberfläche deponiert wurden. Moleküle, die bei $T = 80 \text{ K}$ zu den oberen Seite einer atomaren Stufenkante diffundieren, befinden sich in der „All-Up“-Konfiguration, d.h. im STM-Bild sind alle acht Ethylgruppen zu erkennen. Zusätzlich befindet sich das molekulare Zentrum im Vergleich zu der stabilen Konfiguration etwas weiter von der Stufenkanten entfernt (vgl. Abb.30(i-1)). An der oberen Seite einer Stufenkante liegt scheinbar ein energetisches Minimum der Potentiallandschaft vor, das durch eine Barriere von der Terrasse getrennt wird. Die Barriere ist bei $T = 80 \text{ K}$ zu groß, als dass Moleküle diese mit der vorhandenen thermischen Energie überwinden können.

Die in Abbildung 30a-h beobachtete Diffusion zeigt unter Berücksichtigung der Aufnahmedauer von $t = 65 \text{ min}$ zunächst nur kleine Diffusionsbewegungen. Sobald das Molekül den Adsorptionsplatz an der unteren Seite der Stufenkante verlassen hat, ist ein großer Sprung direkt zu der nächsten Stufenkante zu beobachten. Somit kann die Annahme getroffen werden, dass das energetische Potential an der unteren Seite einer monoatomaren Stufenkante für das FeOEP geringer als an der oberen Seite sein muss. Es konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Experimenten mit variabler und konstanter Tunnelspannung festgestellt werden. Eine quantitative Aussage ist jedoch nicht möglich. Zum einen wurden Diffusionsbewegungen von „individuell adsorbierten“ FeOEP an der unteren Seite der Stufenkanten äußerst selten beobachtet, zum anderen kann nicht ausgeschlossen werden, dass die benötigte Energie durch die STM-Spitze in Form von inelastischen Tunnelprozessen² induziert wird und somit nicht ausschließlich auf thermisch induzierte Energie zurückzuführen ist. So konnten Kudernac *et al.* durch inelastische Prozesse ein „Vier-Rad-Molekül“ auf $\text{Cu}(111)$ in Bewegung versetzen.[132] Ein anderes Beispiel für durch inelastische Tunnelprozesse induzierte molekulare Bewegung wurde von Stipe *et al.* in Form einer Rotation eines individuellen C_2HD Moleküls auf $\text{Cu}(100)$ vorgestellt.[133] Somit kann ein spitzeninduzierter Effekt für die Diffusion weder eindeutig bestätigt noch widerlegt werden.

Die seltenen kurzzeitigen Ereignisse einer spontanen Adsorption im Zentrum eines FeOEPs konnten für verschiedene Proben unter Verwendung unterschiedlicher Messsensoren, sowie beliebigen Tunnelparametern, wie z.B. Tunnelspannung, Tunnelstrom, Scanrichtung und Scangeschwindigkeit, beobachtet werden. Eine eindeutige Identifikation mittels einer spektroskopischen Untersuchung war bei den gegebenen experimentellen Rahmenbedingungen nicht möglich. Es scheint sich hier jedoch nicht um ein Messartefakt zu handeln.

Als mögliche Ursache bzw. Initiator kann der Messsensor bzw. die STM-Spitze in Betracht gezogen werden. In der Literatur wird von einer Vielzahl von Wechselwirkungsexperimenten zwischen einer Tunnelspitze und organischen Molekülen berichtet. So konnten Pump *et al.* mit Hilfe der STM-Spitze ein einzelnes PT-CDA Molekül von einer $\text{Ag}(111)$ Oberfläche anheben und in Abhängigkeit des Spitzen-Molekül-Oberflächen Kontakts die Quantenleitfähigkeit durch ein Molekül

² Bei inelastischen Tunnelprozessen findet ein Energieaustausch zwischen den „tunnelnden“ Elektronen und der Barriere statt.

messen.[134] Hla *et al.* konnten eine chemische Reaktion in Form einer Dissoziation von Diiodbenzol ($C_6H_4I_2$) auf Cu(111) durch eine Wechselwirkung mit der Tunnelspitze induzieren.[135] Eine weitere Wechselwirkung von Messspitze und FeOEP-Cl kann in Abbildung 33 beobachtet werden. In einer Serie von STM Bildern unter Verwendung eines relativ großen³ Tunnelstromes ($I = 170$ pA) ist eine kurzzeitige scheinbare Dechlorierung von einem FeOEP-Cl in der „Up-Down“-Konfiguration⁴ zu beobachten. Dabei könnte der Chlorligand neben der Bindung zum OEP eine weitere kurzzeitige Bindung mit der Tunnelspitze eingehen. So konnten Smykalla *et al.* für H_2 THPP auf Au(111) eine reversible Dehydrogenisierung des Moleküls durch eine Wechselwirkung mit der STM Spitze zeigen.[136] Eine „vollständige“ De- und anschließende Rechlorierung kann bei den vorliegenden Daten weder bestätigt noch widerlegt werden.

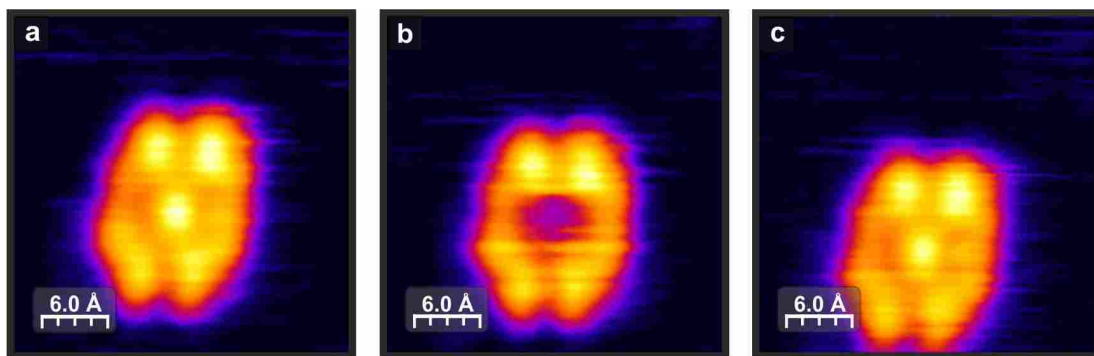


Abbildung 33: Serie von zeitlich aufeinanderfolgenden STM Bildern ($U = -0.8$ V, $I = 170$ pA, $T = 80$ K, $T_{\text{Prep.}} = 80$ K) eines FeOEP-Cl in der „Up-Down“-Konfiguration auf Cu(111). Im Zuge des Scanvorgangs ergibt sich die Situation einer kurzzeitigen scheinbaren Dechlorierung, so dass ein FeOEP in der ansonsten nicht beobachteten „Up-Down“-Konfiguration vorliegt.

Im Falle der spontanen Aufnahme eines Adsorbates im molekularen Zentrum eines FeOEP(s. Abb.30(i-l),32h) können bei den gegebenen UHV Bedingungen ($p \leq 1.4 \cdot 10^{-10}$ mbar) neben den typischen Cu(111) Verunreinigungen von CO und O₂ noch das dissoziierte Cl als mögliche Adsorbate in Frage kommen. Arbeiten von Walter *et al.* konnten zeigen, dass Chlor bei den gegebenen Bedingungen nicht von der Cu(111) Oberfläche desorbiert.[137] Ferner konnten Mülleregger *et al.* zeigen, dass bei sehr tiefen Temperaturen nach einer Dissoziation bzw. Dechlorierung eines chlorierten Porphyrins auf Au(111) individuelle Chloratome detektiert werden können.[138] CO als auch O₂ sind auf der Cu(111) Oberfläche chemisorbiert.[45, 139–142] Bei den gegebenen experimentellen Rahmenbedingungen, kann davon ausgegangen werden, dass die Chloratome als eine Art zweidimensionales Gas auf der Oberfläche diffundieren. Somit ist es denkbar, dass die mobilen Chloratome durch eine Wechselwirkung mit der STM Spitze wieder eine kurzzeitige „Bindung“ mit einem FeOEP eingehen. Hierbei handelt es sich wohl um keine chemische Bindung, da neben dem scheinbaren Höhenunterschied im STM Bild (s. Abb.31), die Ereignisse in den meisten Fällen nur für einige wenige Messlinien zu detektieren bzw. stabil waren. Eine

³ Im Vergleich zu den in dieser Arbeit ansonsten verwendeten Tunnelströmen.

⁴ Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Konfiguration lediglich bei dieser kurzzeitigen Manipulation beobachtet.

Identifikation war unter den gegebenen Bedingungen nicht möglich. Hier könnten unter Umständen Experimente bei tieferen Temperaturen hilfreich sein. Zusätzlich könnte eine STM Spitze gezielt mit einzelnen Chloratomen modifiziert[143] werden und diese anschließend im molekularen Zentrum des Moleküls deponiert werden.

6.2 POTENTIALMODELL DER THERMISCH AKTIVierten DIFFUSION

Resultate

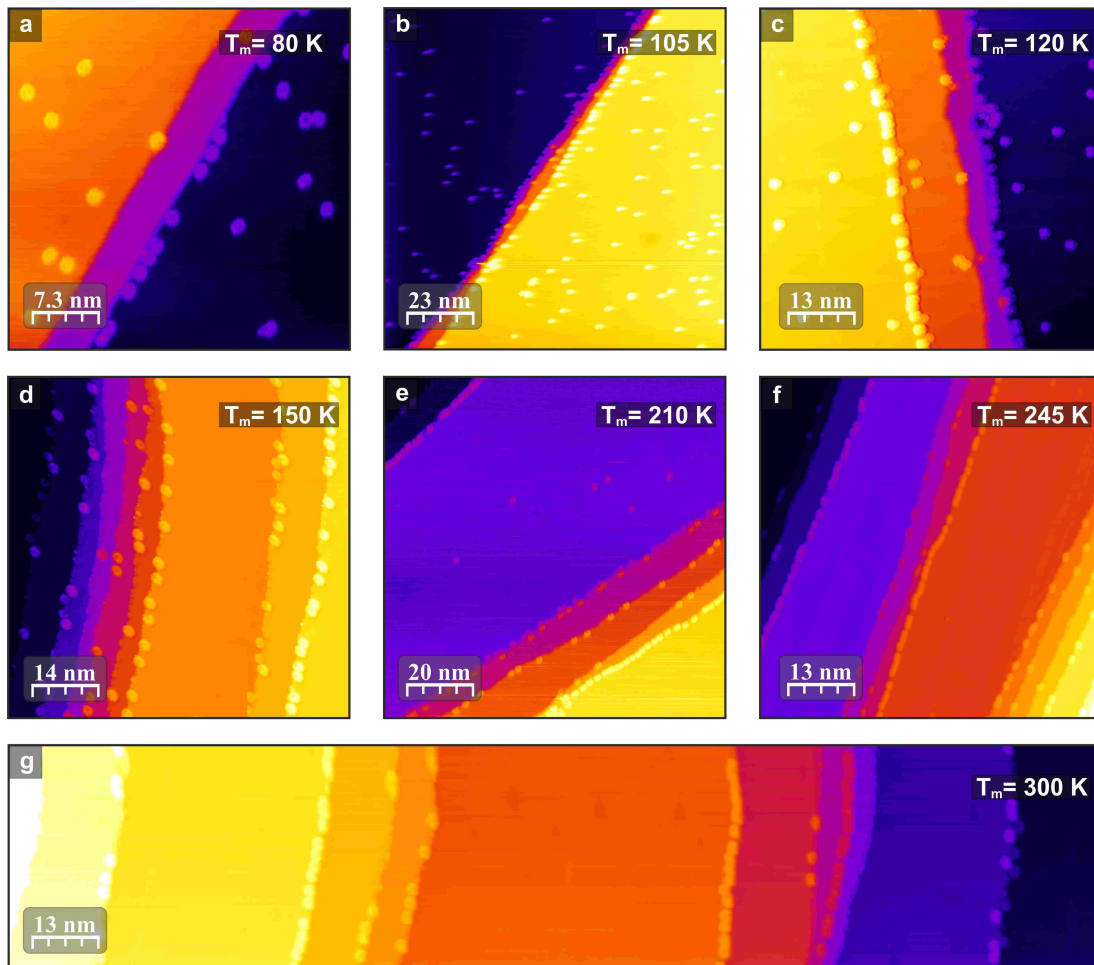


Abbildung 34: Serie von STM Aufnahmen einer 0.1 ML FeOEP-Cl/Cu(111) Probe ($U = -1$ V, $I = 100$ pA, $T = 80$ K, $T_{\text{Präp.}} = 80$ K) nach (a) der Präparation bei $T = 80$ K und (b-g) nach einem jeweiligen Heizzyklus für $t = 20$ min auf eine Temperatur von $T_m = 105$ K, $T_m = 120$ K, $T_m = 150$ K, $T_m = 180$ K, $T_m = 210$ K, $T_m = 245$ K und $T_m = 300$ K.

Um eine ungefähre Größenordnung der zuvor angenommenen energetischen Potential(barrieren) für FeOEP-Cl/FeOEP auf Cu(111) in Abhängigkeit der Temperatur zu erhalten, wurde eine 0.1 ML FeOEP-Cl/FeOEP/Cu(111) Probe bei $T = 80$ K präpariert. Diese Probe wurde unter Verwendung der Kryostatenheizung sukzessive auf eine definierte Temperatur T_m aufgeheizt und für eine Zeitspanne von ca. $t = 20$ min auf dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde die Probe wieder auf $T = 80$ K

abgekühlt. Für jeden Temperaturschritt wurde eine Serie von STM Aufnahmen erstellt und die jeweiligen Adsorptionspositionen statistisch ausgewertet. Dies wurde für maximale Proben temperaturen von $T_m = 80$ K, $T_m = 105$ K, $T_m = 120$ K, $T_m = 150$ K, $T_m = 180$ K, $T_m = 210$ K, $T_m = 245$ K und $T_m = 300$ K durchgeführt.

In Abbildung 34 sind STM Aufnahmen der Probe für verschiedene Erwärmungszyklen gezeigt. Zunächst kann eine Gleichverteilung der Anzahl von Molekülen auf den Terrassen und den Stufenkanten festgestellt werden (s. Abb. 34a). FeOEP-Cl dominieren die Terrassen, während an monoatomaren Stufenkanten FeOEP überwiegen. 99% der an monoatomaren Stufenkanten adsorbierten Moleküle befinden sich an der unteren Seite. In Stufenkantenbündeln sind nur vereinzelt Moleküle zu beobachten.

Nach dem ersten Erwärmungszyklus mit einer maximalen Temperatur von $T_m = 105$ K sind auf den Terrassen weiterhin individuell adsorbierte FeOEP-Cl vorzufinden (s. Abb 34b). Die Zahl der FeOEP auf den Terrassen ist jedoch deutlich gesunken. Die Bedeckungsdichte der unteren Seite monoatomarer Stufenkanten weist keine Veränderung auf, jedoch sind an den oberen Seiten monoatomarer Stufen einige Moleküle mit zwei niedrig erscheinenden Ethylgruppen zu beobachten. Die Bedeckungsdichte ist im Vergleich zu den unteren Seiten etwas geringer. In den Stufenbündeln ist keine signifikante Änderung zu beobachten.

Der nächste Temperaturschritt ($T_m = 120$ K, Abb.34c) zeigt eine steigende Entvölkerung der Terrassen. Auf diesen sind exklusiv individuelle FeOEP-Cl zu finden. Die monoatomaren Stufenkanten zeigen eine gleichmäßige Absättigung beider Seiten. Weiterhin ist keine Veränderung in Stufenbündeln zu beobachten.

Nach einem Erwärmungszyklus mit einer maximalen Temperatur von $T_m = 150$ K (s. Abb.34d) sind die Terrassen vollständig entvölkert. An monoatomaren Stufenkanten ist keine Veränderung zu beobachten, wohingegen in Stufenbündeln vereinzelt Moleküle an den oberen Seiten von Stufenkanten adsorbieren.

Mit einer Temperatur von $T_m = 180$ K (nicht gezeigt in Abb.34) beginnt die Entvölkerung der unteren Seite monoatomarer Stufenkanten. Gleichzeitig steigt die Zahl von adsorbierten Molekülen an den oberen Seiten an. Die Terrassen sind frei von Molekülen. In den Stufenbündeln sind weiterhin vereinzelt Moleküle an den oberen Seiten der Kanten adsorbiert.

Nach dem nächsten Erwärmungszyklus ($T_m = 210$ K, Abb.34e) hat eine nahezu vollständige Entvölkerung der unteren Seiten monoatomarer Stufenkanten stattgefunden. Im Gegensatz dazu ist die Bedeckungsdichte der oberen Stufenkanten deutlich angestiegen. Zusätzlich sind auf den Terrassen einige wenige individuelle FeOEP-Cl adsorbiert. Die Bedeckungsdichte in Stufenbündeln ist minimal angestiegen.

Nach dem vorletzten Erwärmungszyklus ($T_m = 245$ K, Abb. 34f) sind ausschließlich Moleküle an den oberen Seiten monoatomarer Stufen adsorbiert. In den Stufenbündeln ist eine leichte Zunahme der molekularen Dichte zu erkennen. Der letzte Zyklus ($T_m = 300$ K, Abb. 34g) bewirkt schließlich eine starke Zunahme der molekularen Dichte in Stufenbündeln.

Auf diese Oberfläche wurden zusätzlich 0.7 ML FeOEP-Cl bei $T = 80$ K sublimiert. Anschließend wurde die Probe für $t = 2$ h auf Raumtemperatur geheizt. Dann wurde bei $T = 80$ K eine Serie von STM Bilder der Oberfläche aufgenommen (s. Abb.35(a-b)) und eine statistische Analyse der molekularen Verteilung angefertigt. Dazu wurde für jede Terrasse die Anzahl der Moleküle gezählt und anschließend auf eine Einheitsfläche von $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ normiert. In dieser Verteilung wird eine Terrasse

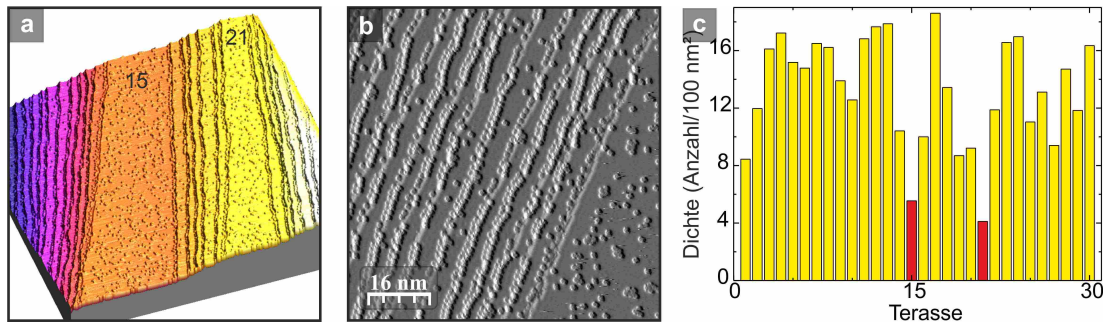


Abbildung 35: (a) STM Bild ($U = -1 \text{ V}$, $I = 55 \text{ pA}$) einer 0.8 ML FeOEP-Cl/FeOEP/Cu(111) Probe bei $T = 80 \text{ K}$. Die Probe wurde für eine Zeit von $t = 2 \text{ h}$ auf $T = 300 \text{ K}$ geheizt. (b) Differentialbild eines vergrößerten Bereichs. (c) Verteilung der Moleküle pro Terrasse. Die Zahlen im Bild (a) korrespondieren zu der x-Achse in der statistischen Verteilung (c). Auf der y-Achse ist die Anzahl der Moleküle auf einer normierten Einheitsfläche von $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ aufgetragen. Im Bereich großer Terrassen (15,21) ergibt sich ein deutlich kleinerer Wert für die molekulare Dichte.

definiert als die obere Seite einer monoatomaren Stufenkante, die untere Seite der gegenüberliegenden Stufenkante und der freie Bereich zwischen diesen Stufenkanten. Die molekulare Dichte (s. Abb. 35c) der großen Terrassen 15 und 21 ($\approx 4 - 5$ Moleküle pro Einheitsfläche von $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$) weisen eine signifikante Abweichung zu Stufenbündeln auf ($\approx 10 - 15$ Moleküle pro Fläche).

Diskussion

Die Beobachtungen aus dem Erwärmungszyklus-Experiment für FeOEP-Cl/FeOEP auf Cu(111) lassen die Diffusion in drei Temperaturintervalle unterteilen. Im Temperaturintervall von $T = 80 \text{ K}$ bis $T = 150 \text{ K}$ diffundieren sämtliche Moleküle von den Terrassen zu beiden Seiten monoatomarer Stufenkanten. An diesen Adsorptionsplatz sind die Moleküle in diesem Temperaturintervall scheinbar ortsfest. Daher kann die Existenz zweier (energetischer) Potentialmulden an beiden Seiten der Stufenkanten angenommen werden. Bei Temperaturen von $T \leq 150 \text{ K}$ scheinen die Moleküle nicht genügend Energie zu besitzen, um die Potentialmulden zu verlassen.

Im zweiten Temperaturintervall zwischen $T = 180 \text{ K}$ und $T = 210 \text{ K}$ verändert sich die molekulare Verteilung an den Stufenkanten. Von einer anfänglichen Gleichverteilung an beiden Seiten atomarer Stufenkanten, ist nun die Majorität an den oberen Seiten anzufinden. Wird die Tatsache berücksichtigt, dass wieder einige individuell adsorbierte Moleküle auf den Terrassen beobachtet werden, so kann angenommen werden, dass die Moleküle den Adsorptionsplatz an den unteren Seiten der Stufenkante verlassen und über die Terrassen hinweg zu den oberen Seiten diffundieren. Hieraus lässt sich für die Potentiallandschaft der Oberfläche schließen, dass an der oberen Seite einer monoatomaren Stufenkante eine im Vergleich zu unteren Seite tiefere Potentialmulde vorhanden ist.

Im dritten Temperaturintervall zwischen $T = 250 \text{ K}$ und $T = 300 \text{ K}$ wächst die Zahl der Moleküle in Stufenbündeln stark an. Daher kann angenommen werden, dass

die Moleküle genügend (thermische) Energie besitzen, um die Ehrlich-Schwoebel Barriere einer Cu(111) Stufenkante zu überwinden.[128, 129, 144]

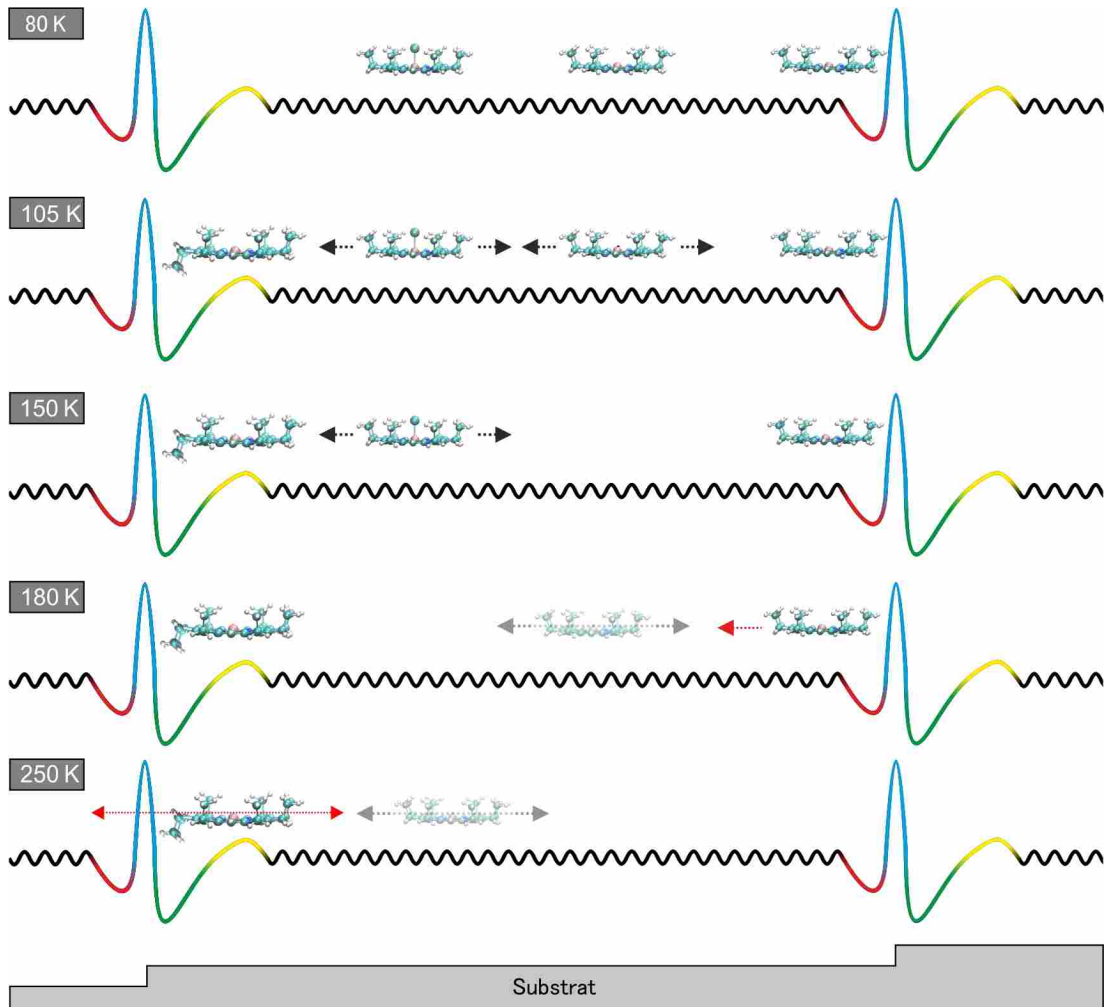


Abbildung 36: Hypothetisches Potential und Modell für die thermisch induzierte Diffusion von FeOEP-Cl/FeOEP auf Cu(111). Für drei Terrassen, ansteigend von links nach rechts, ist die Diffusion der Moleküle auf der energetischen Potentiallandschaft für die Temperaturen von $T = 80$ K, 105 K, 150 K, 180 K und 250 K dargestellt. Jede Stufenkante besitzt eine korrespondierende Ehrlich-Schwoebel Barriere (blau). Die Barriere ist von Potentialmulden (rot, grün) unterschiedlicher Tiefe umgeben. Eine Senke (grün) ist durch eine Barriere (gelb) von der Potentiallandschaft der freien Terrasse (schwarz) separiert. Bei $T = 80$ K sind individuelle Moleküle sowohl auf den Terrassen, als auch in der roten Mulde vorzufinden. Bei 105 K besitzen die Moleküle genügend Energie, um die Barriere (gelb) zu überwinden und in der grünen Mulde zu adsorbieren. Dort verharren sie zunächst. Bei einer Temperatur von 150 K sind nahezu alle Moleküle in die Mulden diffundiert. Ab einer Temperatur von $T = 180$ K ist die thermische Energie groß genug, so dass Moleküle die rote Mulde verlassen können. Bei $T = 250$ K können Moleküle die Ehrlich-Schwoebel Barriere überwinden und über Stufenkanten hinaus diffundieren. Abbildung nach [130].

Unter Berücksichtigung dieser Aspekte kann ein Modell (s. Abb.36) der thermisch aktivierten Diffusion für FeOEP-Cl und FeOEP auf Cu(111) erstellt werden. In Abbildung 36 ist die energetische Potentiallandschaft für drei Terrassen - von links nach rechts ansteigend - eines Cu(111) Substrates dargestellt. Das Diffusionsverhalten der Moleküle ist auf der suggerierten Potentiallandschaft für die Temperaturen von $T = 80$ K, 105 K, 150 K, 180 K und 250 K dargestellt. Die Terrassen werden energetisch durch eine Ehrlich-Schwoebel-Barriere (blau) voneinander getrennt. Auf der linken Seite dieser Barriere, d.h. auf der unteren Seite einer monoatomaren Stufenkante, befindet sich eine Potentialmulde (rot). Diese Mulde geht ohne eine weitere Barriere in die Potentiallandschaft der Cu(111) Terrasse (schwarz) über. Auf der rechten Seite der Ehrlich-Schwoebel-Barriere, d.h. an der oberen Seite einer monoatomaren Stufenkante, befindet sich eine tiefere Potentialmulde (grün). Diese wird durch eine zusätzliche Barriere (gelb) von der Potentiallandschaft der Cu(111) Terrasse separiert.

Bei einer Temperatur von $T = 80$ K können beide Spezies (individuell adsorbiert) auf den Terrassen gefunden werden. FeOEP zeigen dabei schon einige Diffusionsprozesse. Zusätzlich können einige Moleküle in der roten Senke, links von der Ehrlich-Schwoebel Barriere gefunden werden. Die thermisch induzierte Energie bei $T = 105$ K reicht aus, damit Moleküle die gelbe Barriere überwinden können und in das grüne Potential diffundieren. Moleküle, die sich in diesem (grünen) Potential befinden, weisen ein Erscheinungsbild mit zwei niedrig erscheinenden bzw. „heruntergeklappten“ Ethylgruppen auf.

Bei einer Temperatur von $T = 150$ K besitzen die Moleküle im gegebenen Intervall genügend thermische Energie um in beiden Potentialmulden neben der Ehrlich-Schwoebel-Barriere zu adsorbieren. Mit $T = 180$ K besitzen Moleküle in der roten Mulde genügend Energie, um dieses zu verlassen und entlang der Terrasse zu der gegenüberliegenden grünen Mulde zu diffundieren. Die in der grünen Potentialmulde befindlichen Moleküle besitzen keine ausreichende Energie, um den Adsorptionsplatz zu verlassen.

Ab einer Temperatur von $T = 250$ K besitzen die Moleküle ausreichend thermische Energie, um die Ehrlich-Schwoebel-Barriere zu überwinden. Sobald die Moleküle die grüne Mulde (wieder) verlassen, zeigen diese ein Erscheinungsbild mit acht Ethylgruppen, d.h. sie befinden sich in der „All-Up“-Konfiguration.

Die Verteilung von FeOEP-Cl/FeOEP in Stufenbündeln bei einer maximalen Temperatur von $T = 300$ K (s. Abb.35) - unter der Annahme einer Gleichverteilung der Moleküle während der Sublimation - kann nur durch eine mehrfache Diffusion über Stufenkanten hinweg erklärt werden.

6.3 ORT UND URSPRUNG DER ZWEITEN DECHLORIERUNG

Resultate

Um den Einfluss der Substrattemperatur, sowie den Ort des zweiten Dechlorierungsprozesses festzustellen, wurde ein zyklisches Experiment von einem Sublimationsschritt⁵ bei $T = 80$ K und einem anschließenden Heizzyklus auf $T = 300$ K durchgeführt. Nach jedem Zyklus wurde eine Serie von STM-Aufnahmen bei $T = 80$ K angefertigt. Diese Prozedur wurde solange wiederholt, bis eine molekulare Bede-

⁵ In jedem Sublimationsschritt wurden 0.1 - 0.15 ML FeOEP-Cl auf die Probe aufgebracht.

ckung von ca. 0.7 ML erreicht worden war. Für jeden Zyklus wurden die STM-Daten statistisch analysiert.

Dabei wurde die Anzahl von FeOEP-Cl und FeOEP separat auf den Terrassen sowie an den monoatomaren Stufenkanten gezählt. Die Daten wurden für eine bessere Vergleichbarkeit auf eine Einheitsfläche von $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ normiert. Insgesamt wurden mehr als 50000 Moleküle ausgewertet. Die Resultate sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

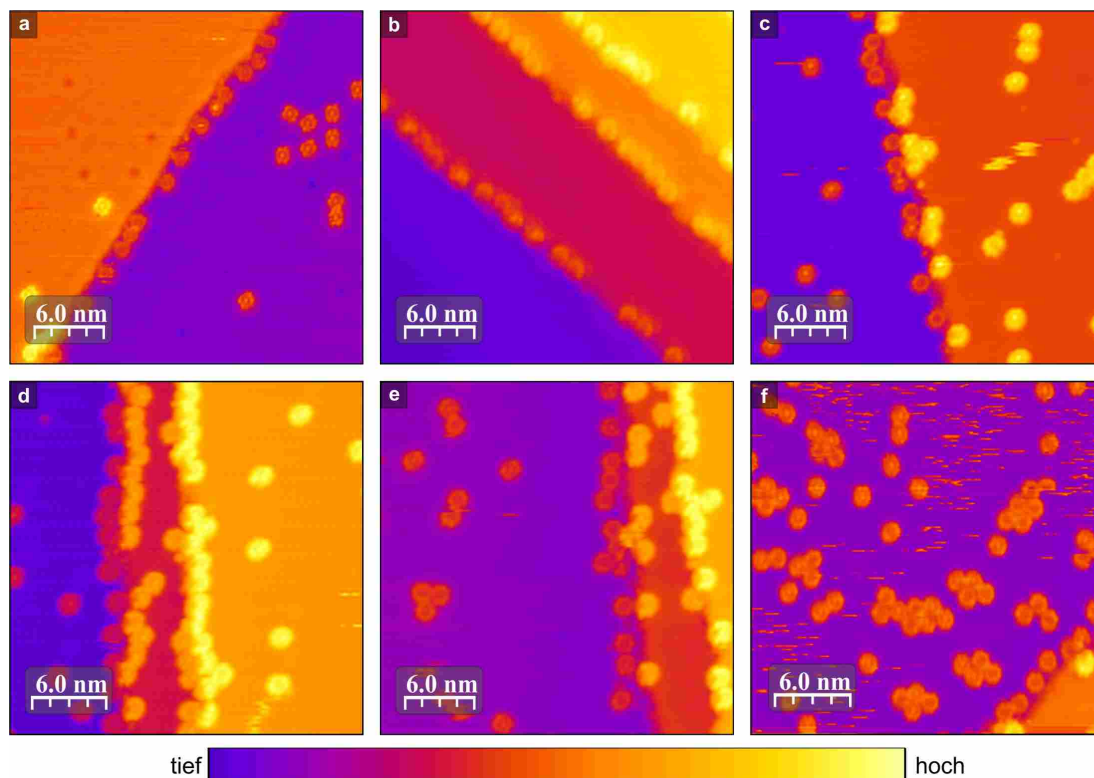


Abbildung 37: Serie von STM Aufnahmen ($U = -1 \text{ V}$, $I = 50 \text{ pA}$, $T = 80 \text{ K}$, $T_{\text{Praep.}} = 80 \text{ K}$). (a) Nach der Sublimation von 0.1 ML. (b) Nach dem ersten Heizzyklus: Alle Moleküle befinden sich an oberen Stufenkanten, mit dem Erscheinungsbild zweier niedrig erscheinender bzw. „heruntergeklappten“ Ethylgruppen. (c) Nach dem zweiten Sublimationsschritt. Auf den Terrassen ist eine Verteilung ähnlich zum ersten Zyklus zu finden. (d) Nach dem zweiten Heizzyklus. Einige Moleküle verbleiben auf den Terrassen. (e-f) Nach dem dritten bzw. vierten Zyklus.

Abbildung 37 zeigt STM Bilder aus Zyklen des Experiments. Nach dem ersten Sublimationsschritt (s. Abb.37a) ergibt sich eine fast ausgeglichene Verteilung von FeOEP-Cl zu FeOEP (51.8% zu 48.2%) über die gesamte normierte Fläche. Der erste Heizzyklus bewirkt eine Diffusion sämtlicher Moleküle zu den oberen Seiten monoatomarer Stufenkanten. Die Moleküle besitzen dort ein Erscheinungsbild mit zwei scheinbar fehlenden bzw. niedrig erscheinenden Ethylgruppen, wie in Abbildung 37b deutlich zu sehen ist. Die Majorität der Moleküle sind FeOEP (93.1%), d.h. 38% der Moleküle sind zusätzlich dechloriert.

Nach dem zweiten Sublimationsschritt (siehe Abb.37c) sind auf den Terrassen erneut beide Spezies vorzufinden. Insgesamt ergibt sich eine Verteilung von 31.3%

	T[K]	σ				φ			
		Terr.	Stufe	Σ	$\frac{\sigma}{\sigma+\varphi}$	Terr.	Stufe	Σ	$\frac{\varphi}{\sigma+\varphi}$
Sublimation	80	50	8	58	0.518	9	45	54	0.482
Heizen	300	0	11	11	0.69	0	149	149	0.931
Sublimation	80	48	14	62	0.313	7	129	136	0.687
Heizen	300	57	19	76	0.425	3	100	103	0.575
Sublimation	80	95	45	140	0.408	29	174	203	0.592
Heizen	300	102	43	145	0.423	30	168	198	0.577
Sublimation	80	159	56	215	0.390	63	273	336	0.610
Heizen	300	168	51	219	0.323	81	380	461	0.678

Tabelle 5: Statistische Verteilung beider Molekülspezies für die schrittweise Sublimation von ca. 0.15 ML FeOEP-Cl(σ)/FeOEP(φ) bei T = 80 K und anschließendem Heizen der Probe auf T = 300 K; die Daten sind auf eine Einheitsfläche von 100nm \times 100nm normiert.

FeOEP-Cl zu 68.7% FeOEP. Der folgende Heizzyklus bewirkt diesmal keine vollständige Entvölkerung der Terrassen. Die monoatomaren Stufenkanten besitzen eine relativ ausgeprägte beidseitige Bedeckung mit Molekülen, wobei diese durch FeOEP dominiert sind. Mit fortlaufenden Zyklen (s. Abb.37e-f) kristallisiert sich ein Verhältnis von ca. 35% FeOEP-Cl zu 65% FeOEP heraus.

Es ist zu beachten, dass bei einer Cu(111) Oberfläche auf atomarer Skala keine gleichmäßige Verteilung von monoatomaren Stufenkanten vorherrscht, d.h. die Abstände zwischen zwei aufeinanderfolgenden monoatomaren Stufenkanten sind nicht äquidistant. Daher wurde für eine bessere Interpretation der STM Daten eine zweite Normierung durchgeführt. In dieser wurden monoatomare Stufenkanten sowie die Terrassen getrennt voneinander betrachtet. Dazu wurde in jedem einzelnen STM Datensatz die Länge der monoatomaren Stufenkanten ausgemessen. Dann wurde diese Länge entsprechend der räumlichen Ausdehnung der FeOEP-Cl/FeOEP sowie der Möglichkeit einer beidseitigen Adsorption mit dem Faktor 4.2 multipliziert⁶. Anschließend wurden die Daten auf eine „Einheitsstufenkante“ mit einer Länge von 100 nm normiert und statistisch erfasst. Die Terrassen wurden erneut auf eine 100 nm \times 100 nm Einheitsfläche normiert. Die neue Verteilung ist in Tabelle 6 sowie in Abbildung 38 zusammengefasst.

Nach dem ersten Heizschritt ist auf den Cu(111) Terrassen ein linearer Zuwachs der Adsorption von FeOEP-Cl zu erkennen (vgl. Abb.38a), während für FeOEP ein nicht-lineares Verhalten zu beobachten ist. An den monoatomaren Stufenkanten liegt zunächst (bedingt durch die erste Diffusion) eine deutliche Zunahme der Anzahl von FeOEP vor. Die Rate der Zunahme nimmt mit jedem weiteren Zyklus ab. Die chlorierte Spezies erreicht schon nach dem zweiten Heizschritt ihren Sättigungswert. Insgesamt liegt für die Stufenkanten eine Bedeckung von ca. 50% vor.

⁶ FeOEP-Cl/FeOEP besitzen einen Durchmesser von ca. 2.1 nm

	T[K]	♂		♀	
		Terrasse	Stufenkante	Terrasse	Stufenkante
Sublimation	80	62	2	11	9
Heizen	300	0	2	0	20
Sublimation	80	59	3	9	25
Heizen	300	65	8	3	26
Sublimation	80	115	9	35	36
Heizen	300	119	8	37	37
Sublimation	80	212	8	88	39
Heizen	300	217	6	97	42

Tabelle 6: Normierte Verteilung von FeOEP-Cl (σ) zu FeOEP (φ) auf einer Einheitsfläche ohne monoatomare Stufenkanten ($100\text{nm} \times 100\text{nm}$), sowie an Einheitsstufenkanten (Länge 100 nm) als Funktion des Zyklus.

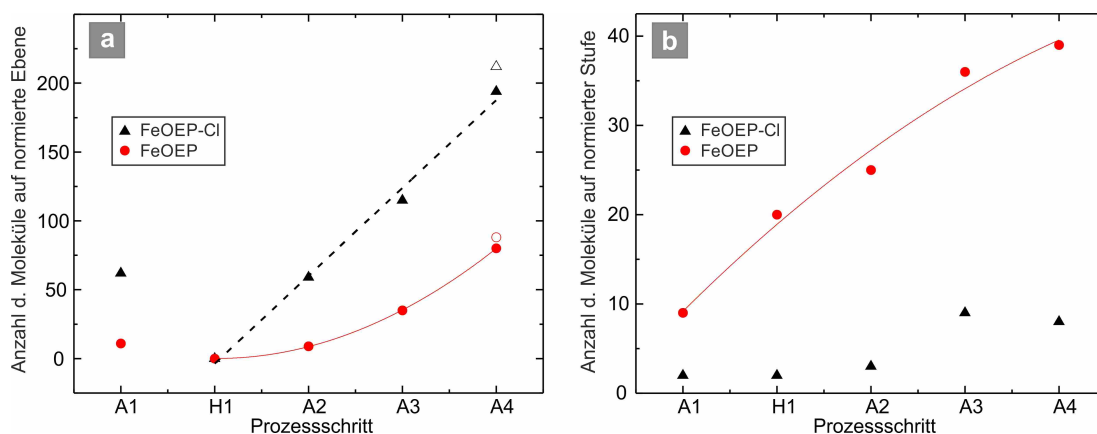


Abbildung 38: Anzahl von FeOEP-Cl (schwarz) und FeOEP (rot) auf einer normierten (ohne Stufenkanten) Fläche von 10000 nm^2 (a) bzw. entlang einer normierten Stufenkante (Länge 100 nm) (b) als Funktion des experimentellen Zyklus.

In Tabelle 7 ist die statistische Verteilung individuell adsorbierter FeOEP-Cl bzw. FeOEP sowie die Entwicklung der gemischten Cluster beider Spezies in Abhängigkeit der einzelnen Zyklen zusammengefasst. Während zu Beginn nahezu alle ($\approx 96\%$) FeOEP-Cl auf den Terrassen individuell adsorbieren, machen dies lediglich ca. 20% der FeOEP. Die Mehrheit der Cluster setzt sich aus zwei Molekülen zusammen, wobei am häufigsten reine FeOEP Gruppen gefolgt von gemischten und reinen FeOEP-Cl Gruppen aufzufinden sind. Es existieren auch Cluster mit drei Molekülen, wobei in diesen stets FeOEP involviert sind.

Mit voranschreitenden Zyklen sinkt die Zahl individuell adsorbierter FeOEP-Cl auf ca. 60% bzw. auf ca. 10% FeOEP. Da zeitgleich die absolute Zahl der Moleküle auf den Terrassen ansteigt, steigt die Zahl und Größe der Cluster deutlich an. Es werden

T[K]	σ	φ	$\sigma\sigma$	$\varphi\varphi$	$\sigma\varphi$	h. Ordn.
80	96.1%	20.4%	18	96	40	67
300	0	0	0	0	0	0
80	94.5%	41.1%	18	54	32	73
300	87.9%	0	6	0	16	22
80	84.0%	8.3%	90	224	272	731
300	85.2%	11.3%	44	250	287	742
80	76%	12.9%	15	112	104	987
300	62.5%	12.3%	8	48	52	1039

Tabelle 7: Statistische Verteilung der Cluster von FeOEP-Cl (σ) und FeOEP (φ) für die schrittweise Sublimations- und anschließenden Heizzyklen. Mit steigender molekularer Bedeckung sinkt die Zahl der individuell adsorbierten Moleküle. Anzahl und Größe der Cluster wachsen im gleichen Maße an. FeOEP-Cl bilden stets die Majorität individuell adsorbierter Moleküle, während FeOEP dies in Clustern bilden.

Clustergrößen von bis zu 15 Molekülen erreicht. Cluster die exklusiv aus FeOEP-Cl bestehen, werden nur noch selten beobachtet.

Diskussion

Zu Beginn des Experiments wurde eine bei der Sublimationstemperatur ($T = 80$ K) zu erwartende Verteilung von 1:1 zwischen FeOEP-Cl und FeOEP auf Cu(111) gefunden. Durch den ersten Heizzyklus ändert sich die Verteilung, so dass nun 90% aller Moleküle vom Typ FeOEP sind. Ferner befinden sich alle Moleküle an der oberen Seite monoatomarer Stufenkanten. Somit existiert neben der Dechlorierung durch Adsorption ein zweiter oberflächeninduzierter Dechlorierungsprozess auf Cu(111).

Aus den normierten Daten für FeOEP-Cl (Tab.6 bzw. Abb.38) ist zu erkennen, dass der Zuwachs von FeOEP-Cl für jeden einzelnen Sublimationsschritt konstant ist. Zusätzlich ist die Zahl von FeOEP-Cl auf der freien Fläche im Rahmen der statistischen Genauigkeit zwischen einem Sublimations- und einem Heizschritt unverändert. Würde die Diffusion von FeOEP-Cl entlang einer Terrasse einen signifikanten Einfluss auf den Dechlorierungsprozess haben, so wäre der Zuwachs von FeOEP-Cl auf den Terrassen nicht linear und zwischen Sublimations- und Heizprozess wären deutliche Unterschiede zu erkennen. An monoatomaren Stufenkanten sind hauptsächlich FeOEP adsorbiert. Somit kann der Ort bzw. das Ereignis des zweiten Dechlorierungsprozesses eindeutig bestimmt werden: Die Adsorption an der oberen Seite monoatomarer Stufenkanten. Eine Dechlorierung basierend auf Diffusion entlang der Terrassen (bei höheren Temperaturen) kann ausgeschlossen werden. Über den Mechanismus bzw. die Ursache kann nur spekuliert werden, da das verwendete STM lediglich statische und keine Echtzeit-Beobachtungen liefert.

Es ist bekannt, dass Halogenide durch Elektronenstoß dissoziieren.[145, 146]. Viele metallische Systeme haben sich als effektive Katalysatoren bzw. als Elektronendo-

Zustand	Ladung [e^-]
Cu(111) \Rightarrow FeOEP-Cl (All-Up)	-0.27
Cu(111) \Rightarrow FeOEP-Cl (Up-Down)	-0.64
Cu(111) \Rightarrow FeOEP (All-Up)	-0.15
Cu(111) \Rightarrow FeOEP (Up-Down)	-0.26
\Rightarrow Cl (All-Up)	0.53
\Rightarrow Cl (Up-Down)	0.58
FeOEP \Rightarrow Cl (All-Up)	-0.26
FeOEP \Rightarrow Cl (Up-Down)	+0.06

Tabelle 8: Ladungstransfer basierend auf einer Bader Analyse der Van-der-Waals-korrigierten DFT Simulationen. Das „-“ Zeichen bedeutet Ladungsabgabe, während das „+“ Ladungsaufnahme bedeutet. Der Chlorligand erhält somit Ladung. Der FeOEP Teil des Moleküle in der „All-Up“-Konfiguration gibt Ladung an das Cl-Atom ab, während dieser Teil des Moleküls in der „Up-Down“-Konfiguration fast neutral ist.

natoren für Redox-Reaktionen erwiesen.[147–152] Ferner besitzt Eisen zwei stabile Oxidationszustände - +II und +III - während andere Metalle wie z.B. Aluminium lediglich einen stabilen Oxidationszustand besitzen. Daher ist eine Dechlorierung von FeOEP-Cl leichter zu realisieren, als z.B. von Chloroaluminium Phthalocyanin (ClAlPc).[113]

Basierend auf der Van-der-Waals-korrigierten DFT Simulationen wurde eine Baderanalyse durchgeführt, um die Ladungsdichte für FeOEP-Cl und FeOEP im Bezug zum Substrat bzw. zu einzelnen Elementen des Moleküls zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Ein negatives Vorzeichen kann hierbei als eine Ladungsabgabe und ein positives Vorzeichen als eine Ladungsaufnahme interpretiert werden. In der „All-Up“-Konfiguration nimmt der Chlorligand eine Ladung von $0.53e^-$ auf. Diese setzt sich zu fast gleichen Anteilen aus dem OEP-Gerüst ($0.26e^-$) und der Cu(111) Oberfläche ($0.27e^-$) zusammen. Im Falle eines FeOEP („All-Up“-Konfiguration) reduziert sich die Ladungsdichte deutlich auf ($0.15e^-$).

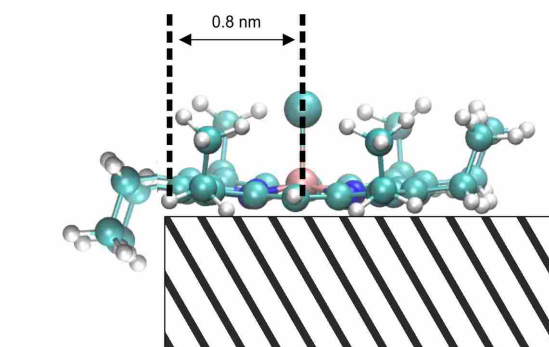


Abbildung 39: Schema für die veränderte geometrische Struktur an einer monoatomaren Stufenkante. Aufgrund der veränderten Adsorptionsgeometrie befindet sich das molekulare Zentrum ca. 0.8 nm von der Stufenkante entfernt.

Wird die zweite exklusiv bei tiefen Temperaturen gefundene „Up-Down“-Konfiguration untersucht, so ergibt sich für den Chlorliganden ein Wert von $0.58e^-$. Dieser Wert setzt sich in diesem Fall jedoch nicht additiv aus gleichen Teilen von Substrat und OEP-Gerüst zusammen, sondern der FeOEP Teil des Moleküls ist nahezu neutral.

Die Werte der Baderanalyse basieren auf einer Adsorption auf der freien Cu(111) Fläche. Der zweite Dechlorierungsprozess wird jedoch durch bzw. nach der Adsorption an monoatomaren Stufenkanten induziert. Dementsprechend ist es sehr wahrscheinlich, dass das Molekülsystem neben der veränderten geometrischen Struktur auch eine veränderte elektronische Struktur, d.h. eine veränderte Ladungsdichte, besitzt. Als auslösender Mechanismus der Dechlorierung bzw. Ursprung der für die Dissoziation fehlenden Ladung sind einige Effekte vorstellbar:

1. **Veränderte geometrische Struktur:** Bedingt durch die Adsorption an der oberen Seite einer monoatomaren Stufenkante, ändert sich die geometrische Struktur des Moleküls (vgl. Abb.39). Die beiden zu den Stufenkanten orientierten Ethylgruppen weisen ein verändertes Erscheinungsbild auf, d.h. diese sind zu der unteren Stufenkante hin orientiert bzw. entlang der Stufenkante „heruntergeklappt“. Der symmetrische Aufbau des Moleküls ist im Vergleich zu einer Adsorption auf einer Terrasse gestört. Dadurch kann womöglich die elektronische Struktur des Moleküls bzw. die Bindung zwischen dem Eisenkern und dem Chlorliganden beeinflusst werden. Die beiden modifizierten Ethylgruppen bilden zusätzliche Bindungen mit dem Substrat aus. Die veränderte geometrische Struktur in Kombination mit den zusätzlichen Bindungen könnten eine Bevölkering der anti-bindenden Orbitale in der kovalenten Bindung von Eisen und Chlorligand bewirken.
2. **Der Smoluchowski Effekt:** Durch eine Ladungsumverteilung an den monoatomaren Stufenkanten herrscht im Vergleich zu den freien Flächen ein anderes elektrostatisches Potential vor.[153, 154]. Die Wellenfunktion an der Stufenkante ist durch einen Ladungstransfer von der oberen zu der unteren Kante ausgeschmiert. Zudem bildet sich ein elektrostatisches Dipolmoment.[155] Tersoff und Falikov haben für Cu(111) einen Ladungstransfer von $0.19 e^-$ durch die ausgeschmierte Wellenfunktion an einer monoatomaren Stufenkante bestimmt.[156] Das molekulare Zentrum befindet sich ca. 0.8 nm von der Stufenkante entfernt. Somit scheint ein direkter Einfluss dieses Effektes auf die Fe-Cl Bindung als unwahrscheinlich. Jedoch kann das OEP-Gerüst und somit indirekt die Fe-Cl Bindung beeinflusst werden.
3. **Katalytische Reaktion:** Der katalytische Effekt monoatomarer Stufenkanten auf die Dissoziation von (kleinen) Molekülen ist vielfach untersucht worden. [135, 157–161] So konnten Groot *et al.* für H_2 und D_2 auf unterschiedlich gestuften Platinoberflächen eine erhöhte Dissoziationsrate an Stufenkanten feststellen.[158] Ähnliches konnten Han *et al.* für Methan auf Pt(100)[157] und Hammer für Stickstoffmonoxid auf Ru(0001)[161] zeigen. Im Speziellen konnte Hammer zeigen, dass an Stufenkanten deutlich reduzierte Energiebarrieren für Reaktionsprodukte vorliegen. In Verbindung mit einer STM Spitze konnten Rieder *et al.* und Hla *et al.* eine Einzelatom-Ullman Reaktion von Iodbenzol

zu Biphenyl an monoatomaren Stufenkanten von Cu(111) erzeugen. Die oben genannten Effekte basieren stets auf einer Wechselwirkung der Moleküle mit der unteren Seite einer Stufenkante. Die zusätzliche Bindungen zu dem Substrat haben scheinbar einen relativ großen Einfluss. In dem hier vorliegenden Fall liegen zusätzliche Bindungen vom Molekül zum Substrat durch die „heruntergeklappten“ Ethylgruppen vor. Kupfer ist zudem für seine katalytischen Eigenschaften bekannt.[119, 120]

4. **Änderung der lokalen Zustandsdichte (LDOS):** An den monoatomaren Stufenkanten liegt im Vergleich zu der freien ungestörten Cu(111) Fläche eine andere lokale Zustandsdichte vor. Die parallel zur Oberfläche frei beweglichen Elektronen werden an Adsorbaten und Defekten gestreut. Es bilden sich aufgrund der Interferenz von ein- und auslaufenden Elektronenwellen an monoatomaren Stufenkanten stehende Wellen aus. [154, 162] Das erste Maximum des Oberflächenzustandes[163], also eine erhöhte Zustandsdichte, befindet sich ca. 1 nm von der Stufenkante entfernt. In dem vorliegenden Fall also direkt unterhalb des Moleküls. Die Adsorptionsposition von kleinen Molekülen und Adatomen kann durch die Friedel-Oszillationen des Oberflächenzustandes beeinflusst werden, so dass diese bevorzugt am Ort eines Maximums der Oszillation adsorbieren.[164] Eine Beeinflussung des Oberflächenzustandes auf die elektronische Struktur des Moleküls kann somit nicht ausgeschlossen werden.
5. **Hybridisierung:** Die Hybridisierung von Molekül- und Substratzuständen chemisorbierter Moleküle ist wohlbekannt. [55, 165–167] So konnten Duhm *et al.* für PTCDA auf Cu(111) im Vergleich zu Ag(111) und Au(111) eine besonders starke Hybridisierung feststellen.[165] Ferner wurde der Einfluss von Adsorbaten auf den Oberflächenzustand untersucht. Dabei konnte für einige Moleküle und Adsorbate eine starke Modifikation des Oberflächenzustandes nachgewiesen werden.[168, 169] Für z.B. PTCDA auf Cu(111) resultiert dies in einer stärkeren Bevölkung des Oberflächenzustandes. Die markanten elektronischen Eigenschaften der monoatomaren Cu(111) Stufenkanten in Kombination mit der geometrischen Änderung mögen eine weitere Hybridisierung der Zustände hervorrufen, so dass eine Bevölkung der antibindenden Zustände erleichtert wird.

Die markanteste Änderung bei der Adsorption an der obere Seite einer monoatomaren Stufenkante stellt sich in der veränderten Adsorptionsgeometrie dar (vgl. Abb.39). Diese kann jedoch nicht exklusiv für die Dechlorierung verantwortlich sein, da stets einige FeOEP-Cl an der oberen Seite gefunden werden können. Daher ist womöglich ein Zusammenspiel der oben genannten Effekte für eine Dechlorierung von FeOEP-Cl verantwortlich.

Mit fortlaufenden Sublimations- und Heizzyklus steigt die Anzahl von FeOEP auf der freien Fläche an, da die Adsorptionsplätze an den Stufenkanten (teilweise) schon besetzt sind. Die Zunahme der Zahl und Größe der gemischten Cluster ist somit nicht weiter verwunderlich. FeOEP besitzen im Vergleich zu FeOEP-Cl scheinbar eine stärkere intermolekulare Wechselwirkung, so dass durch die wachsende molekulare Bedeckung sowie dem Diffusionsverhalten zwangsläufig Cluster ausgebildet werden.

6.4 VERBLEIBEN DES CHLORS

Resultate

Abbildung 40 zeigt STM Bilder von unterschiedlichen Cu(111) Proben mit verschiedenen organischen Molekülen, wobei stets FeOEP-Cl involviert waren. In allen Datensätzen konnten Trimere eines unbekanntes Adsorbates mit einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Rekonstruktion gefunden werden. In den STM Daten besitzen die Adsorbate eine scheinbar geringere Höhe als die Cu(111) Oberfläche. Im Inneren sind drei lokale Maxima zu erkennen, wobei diese nur unter optimalen Sensorbedingungen abgebildet werden konnten. Die Trimere sind hierbei stets ortsfest.

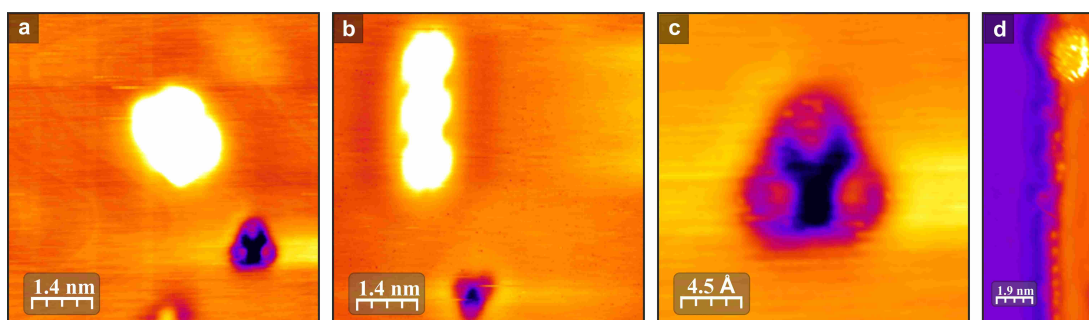


Abbildung 40: STM Bilder einer Cu(111) Oberfläche mit verschiedenen organischen Molekülen, sowie einer unbekanntes Trimere Struktur. Die Struktur weist eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Überstruktur auf. (a) FeOEP-Cl ($U = -1$ V, $I = 55$ pA, $T = 80$ K) (b) PTCDA-FeOEP-Struktur (s. Kap. 9) ($U = -0.8$ V, $I = 120$ pA, $T = 80$ K) (c) Zoom eines Trimers ($U = -1$ V, $I = 80$ pA, $T = 80$ K). (d) Monoatomare Cu(111) Stufenkante ($U = -1$ V, $I = 127$ pA, $T = 80$ K) mit einem an der oberen Seite adsorbierten FeOEP. An der unteren Seite sind einige kugelförmige Adsorbate zu erkennen.

In Abbildung 40a ist ein STM Bild eines FeTBP⁷ auf Cu(111) bei $T = 80$ K zu sehen. Im Zuge der Präparation dieser Probe sind die Trimere des unbekanntes Adsorbates häufig zu beobachten. Die Trimere können ebenfalls auf FeOEP-Cl/Cu(111) Proben gefunden werden. Die Probentemperatur während der Sublimation der Moleküle zeigt keinen signifikanten Einfluss auf die Häufigkeit der Trimere. Jedoch sind in dem System FeOEP-Cl/Cu(111) die Trimere weniger häufig als im System FeTBP/Cu(111) zu beobachten.

Abbildung 40b zeigt eine Kettenstruktur bestehend aus PTCDA-Molekülen und Fragmenten eines FeOEP-Cl⁸. Auch bei diesem System sind die Trimere oft vorzufinden. In Abbildung 40e ist eine monoatomare Cu(111) Stufenkante zu sehen. An dieser ist ein FeOEP adsorbiert. Zusätzlich sind an der unteren Seite der Stufenkante punktförmige Adsorbate zu erkennen.

Abbildung 41 zeigt eine Serie von zeitlich aufeinanderfolgenden STM Aufnahmen einer Submonolagenmischschicht von PTCDA/FeTBP auf Cu(111) bei $T = 80$ K. Die Scanrichtung war stets von oben nach unten gerichtet und die Zeit pro Bild betrug ca. $t \approx 25$ min. Während der gesamten Messreihe konnten mobile Strukturen abgebildet

⁷ Für mehr Informationen zu diesem Molekül sei auf Kapitel 7 verwiesen.

⁸ Für mehr Information sei auf Kapitel 9 verwiesen.

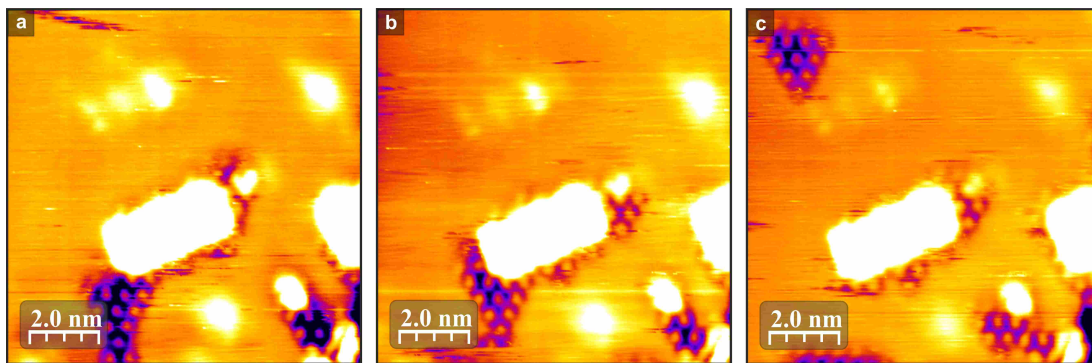


Abbildung 41: Serie von zeitlich aufeinanderfolgenden STM Aufnahmen ($U = -1$ V, $I = 175$ pA, $T = 80$ K, $t \approx 25$ min) einer Submonolagenmischschicht von PT-CDA/FeTBP auf Cu(111). Während der Messung sind im Scanbereich mobile Strukturen zu erkennen. Diese besitzen eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion.

werden. Diese Strukturen weisen eine Periodizität analog zu einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Rekonstruktion auf. Das Erscheinungsbild in den STM Aufnahmen ist analog zu den zuvor detektierten Trimeren. Diese Struktur zeigt eine erhöhte Stabilität in der Umgebung von Adsorbaten, Defekten und Molekülen. Zuvor wurde diese Stelle der Probe tagelang intensiv mit unterschiedlichen Tunnelparametern untersucht.

Diskussion

Die Trimere des unbekanntes Adsorbats konnten nur detektiert werden, sobald FeOEP-Cl involviert war. Bedingt durch Adsorption und Diffusion erleiden FeOEP-Cl auf Cu(111) eine oberflächeninduzierte Dechlorierung.

Nach einer Transformation von FeOEP-Cl zu FeTBP verlieren sämtliche auf der Probe befindlichen Moleküle ihren Chlorliganden. Somit liegt die Vermutung nahe, dass die unbekanntes Adsorbate Chlor-Atome sein könnten. Mit steigender Anzahl von „freien“ Chloratomen steigt ebenfalls die beobachtete Anzahl der Trimere.

Wie zuvor in diesem Kapitel schon erwähnt, konnten Arbeiten von Walter *et al.* sowie Doll *et al.* zeigen, dass Chlor bei den gegebenen Bedingungen nicht von der Cu(111) Oberfläche desorbiert.[137, 170] Als weitere Fremdadsorbate kommen für Cu(111) CO sowie O₂ in Frage. Während für O₂ keine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Rekonstruktion bekannt ist, ist diese für CO möglich.[171, 172] Dazu ist jedoch eine vollständige Monolage von CO auf Cu(111) nötig (s. Kap.10). Goddard *et al.* konnten experimentell nachweisen, dass Chlor auf Cu(111) mit einer Bedeckung von $1/3$ ML eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Rekonstruktion bildet.[173] Dies konnte u.a. von Motai *et al.* unter Verwendung eines STM nachgewiesen werden.[174]

Bei den hier vorgestellten Experimenten werden jedoch keine Bedeckungen dieser Größe erreicht. Somit ist es nicht verwunderlich, dass keine zeitlich stabile Rekonstruktion auf Cu(111) beobachtet werden kann. Das ortsfeste Erscheinungsbild der Trimere kann auf eine Adsorption/Stabilisierung an Defekten oder Fehlstellen, wie z.B. einem CO-Molekül deuten. Fehlstellen und Fremdadsorbate sind beliebte Adsorptionsplätze für andere Adsorbate.[77] Die weiteren Cl-Atome können bei den gegebenen Temperaturbedingungen als ein zweidimensionales Gas auf der Cu(111) Oberfläche diffundieren.

An monoatomaren Stufenkanten sind bei diesen Experimenten einige kugelförmige Adsorbate an den unteren Seiten zu erkennen (s. Abb.40e). Dies könnten dementsprechend Cl-Atome sein, die an den Stufenkanten adsorbiert sind. Die Anzahl und Häufigkeit dieser kugelförmigen Elemente nimmt mit der Anzahl von involvierten FeOEP zu. Experimente mit Bedeckung bis zu 0.7 ML FeOEP-Cl auf Cu(111) haben gezeigt, dass die monoatomaren Stufenkanten zu 50% bis 60% bedeckt sind. An den noch „freien Stellen“ sind stets kugelförmige Elemente zu beobachten.

Im Falle der mobilen Struktur aus Abb.41 wurde die Oberfläche an dieser Stelle intensiv über mehrere Tage mit unterschiedlichen Tunnelparametern untersucht. Dabei können auf der Oberfläche kleine Defekte und Fehlstellen erzeugt worden sein, so dass eine kurzzeitige Adsorption begünstigt wird. Die mobile Struktur, sowie die ortsfesten Trimere weisen beide eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Rekonstruktion auf, so dass beide Adsorbate die ehemaligen Chlorliganden sein könnten. Dies würde die zuvor aufgestellte These der „spontanen Rechlorierung“⁹ unterstützen.

6.5 ZUSAMMENFASSUNG

Durch eine Serie von Sublimations- und Heizexperimenten konnte der Ort und Ursprung eines zweiten oberflächeninduzierten Dechlorierungsprozesses von FeOEP-Cl auf Cu(111) analysiert werden. Eine Adsorption an der oberen Seite einer monoatomaren Stufenkante bewirkt aufgrund einer neuen Adsorptionsgeometrie und der veränderten elektronischen Struktur eine Dissoziation des Chlorliganden. Im Weiteren konnte ein Potentialmodell der thermisch aktivierten Diffusion beider Spezies aufgestellt werden. FeOEP zeigen schon bei Temperaturen von $T = 80$ K ein ausgeprägtes Diffusionsverhalten.

Außerdem konnten einige Indizien über den Verbleib des ehemaligen Chlorliganden gesammelt werden. Scheinbar verbleibt das Chlor als eine Art zweidimensionales Gas auf der Cu(111) Oberfläche und kann bei geeigneten Bedingungen kondensieren und abgebildet bzw. zu einer Reaktion mit einem FeOEP gebracht werden.

⁹ Aufnahme eines Adsorbates im molekularen Zentrum eines FeOEP (s. Abb.30(i-l),32h).

OBERFLÄCHENINDUZIERTE DEHYDROGENISIERUNG:
TRANSFORMATION VON
OKTAETHYLPORPHYRIN-EISEN(III)-CHLORID ZU
EISEN(II)-TETRA-BENZOPORPHYRIN AUF $\text{Cu}(111)$

In diesem Kapitel¹ wird die Transformation von Oktaethylporphyrin-Eisen(III)-Chlorid zu Eisen(II)-Tetra-Benzoporphyrin durch eine oberflächenunterstützte Dehydrogenisierung untersucht.

7.1 OBERFLÄCHENINDUZIERTE DEHYDROGENISIERUNG VON $\text{FeOEP-Cl}/\text{FeOEP}$
AUF $\text{Cu}(111)$

Resultate

Abbildung 42 zeigt eine Serie von STM Bildern bei $T = 80 \text{ K}$ einer $\text{FeOEP-Cl}/\text{FeOEP}/\text{Cu}(111)$ Probe² nach der Deposition der Moleküle (a) und nach verschiedenen Heizperioden (b-e) auf $T_{\text{H}} = 400 \text{ K}$, $T_{\text{H}} = 410 \text{ K}$, $T_{\text{H}} = 420 \text{ K}$ und $T_{\text{H}} = 430 \text{ K}$. Für die Heizperiode wird die Probe in den Präzisionsmanipulator überführt und für eine Zeit von $t = 1 \text{ h}$ auf die jeweilige Heiztemperatur (T_{H}) geheizt. Vor dem Einsetzen der Probe wird die Temperatur des Präzisionsmanipulators eingeregelt, so dass nur für eine kurze Zeit eine Temperaturrampe überwunden werden muss.

Abbildung 42a zeigt eine Submonolage von $\text{FeOEP-Cl}/\text{FeOEP}$ auf $\text{Cu}(111)$ nach der Deposition bei $T = 300 \text{ K}$. Wie in den beiden vorherigen Kapiteln (s. Kap.5 und Kap.6) schon erläutert, können im STM-Bild die kleinen hellen Kugeln in der Peripherie des Moleküls als Ethylgruppen identifiziert werden. Die Erhöhung im molekularen Zentrum kann dem Chlorliganden zugeordnet werden. Ein schrittweises Erhöhen der Heiztemperatur T_{H} bewirkt ab $T_{\text{H}} = 400 \text{ K}$ (s. Abb.42b) ein verändertes Erscheinungsbild der Moleküle. Bei Molekül „A“ scheinen zwei Ethylgruppen verschwunden zu sein, während bei Molekül „B“ sogar vier Ethylgruppen fehlen. Bei näherer Betrachtung bilden sich keulenförmige Segmente an der vormaligen Position zweier benachbarter Ethylgruppen. Diese Segmente besitzen in den STM Daten eine (scheinbar) geringere Höhe. Sowohl chlorierte (C) als auch dechlorierte Moleküle (A,B) erleiden die Transformation.

Mit sukzessivem Erhöhen der Heiztemperatur steigt die Zahl transformierter Moleküle. Nach einer maximalen Heiztemperatur von $T_{\text{H}} = 410 \text{ K}$ zeigen bereits ca. 90% aller Moleküle eine Transformation (s. Abb.42c). Einige Moleküle - markiert durch

¹ Einige der in diesem Kapitel präsentierten Resultate wurden bereits veröffentlicht.[175, 176]

² Die Probe wurde bei Raumtemperatur präpariert.

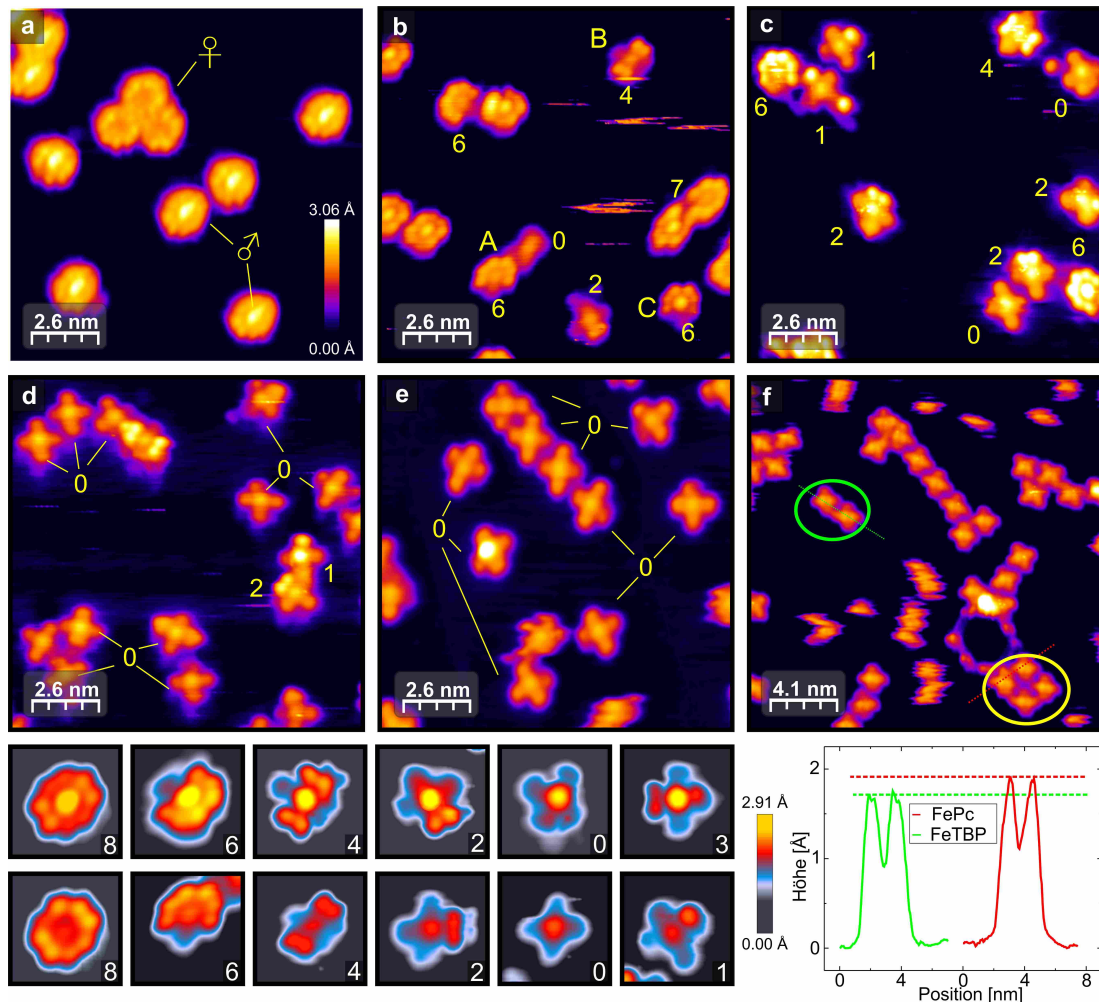


Abbildung 42: STM Bilder ($U = -1$ V, $I = 65$ pA) der untersuchten FeOEP-Cl/FeOEP/Cu(111) Probe bei $T = 80$ K. (a) Nach der Deposition von FeOEP-Cl bei Raumtemperatur. Das (σ) kennzeichnet die FeOEP-Cl und (φ) die FeOEP. (b-e) Nach einer jeweiligen Heizperiode ($t = 1$ h) auf $T_H = 400$ K, $T_H = 410$ K, $T_H = 420$ K und $T_H = 430$ K. Die Zahlen stehen für die Anzahl intakter Ethylgruppen der einzelnen Moleküle. Die eindeutige Majorität liegt bei Zuständen mit einer geraden Anzahl von Ethylgruppen. (f) Submonolagenmischschicht von FePc (gelb) und der neuen molekularen Spezies (grün). Beide können sowohl durch eine (scheinbare) Höhendifferenz als auch durch ihre supramolekulare Selbstordnung unterschieden werden. Während FePc ein geordnetes Inselwachstum aufweist, zeigt die neue Spezies eine leicht zueinander versetzte Kettenstruktur.

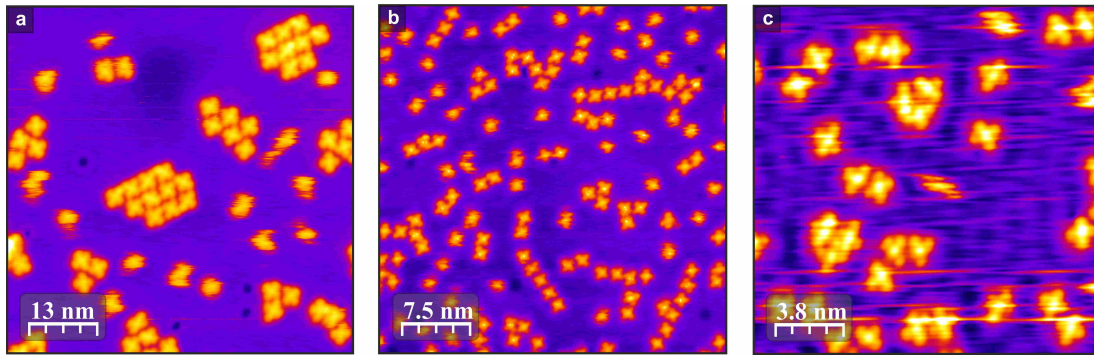


Abbildung 43: STM Bilder bei $T = 80$ K: (a) Submonolage von FePc auf Cu(111) ($U = -1$ V, $I = 60$ pA). Neben individuell adsorbierten (relativ) mobilen Molekülen, bilden sich geordnete Inselstrukturen. (b-c) Submonolage der neuen molekularen Spezies auf Cu(111) ($U = -1$ V bzw. $U = -0.1$ V, $I = 60$ pA). Es sind sowohl Kettenstrukturen leicht zueinander versetzter Moleküle, als auch individuell adsorbierte (relativ) ortsfeste Moleküle zu beobachten.

„o“ - befinden sich bereits im Endzustand der Transformation mit vier keulenförmigen Segmenten, welche die vierzählige Symmetrie des ursprünglichen Moleküls widerspiegeln. Bei einer Heiztemperatur $T_H = 430$ K sind schließlich $\geq 99\%$ der Moleküle vollständig transformiert (s. Abb.42e). Bei allen Heiztemperaturen werden überwiegend Zustände mit einer geraden Anzahl intakter Ethylgruppen beobachtet. Neben der Transformation findet auch eine Dechlorierung des zentralen Metallatoms statt. Die neue molekulare Spezies adsorbiert nach der vollständigen Transformation entweder individuell oder in Kettenstrukturen mit leicht zueinander versetzten Molekülen.

Für eine statistische Analyse der Transformation wurde in einer Serie von STM Bildern für jede Heizperiode die Anzahl der Moleküle in Abhängigkeit intakter Ethylgruppen gezählt. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Daten wurden ausschließlich Moleküle berücksichtigt, welche auf den Terrassen adsorbiert sind. Zudem wurden sämtliche Daten auf eine Einheitsfläche von $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ normiert.³ Die Grundgesamtheit besteht aus 10.000 Molekülen. Die Resultate sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Unabhängig vom Grad der Transformation, also der Anzahl an „verlorenen“ Ethylgruppen, erfahren die Moleküle zusätzlich eine Dechlorierung, so dass im Endzustand der Transformation alle Moleküle dechloriert sind. Zudem wird für alle Temperaturen die Bevorzugung einer geraden Anzahl intakter Ethylgruppen deutlich.

Die neue Spezies besitzt ein Erscheinungsbild ähnlich zu dem von Phthalocyaninen auf Cu(111).[20] Um die neue molekulare Spezies (grün) zu identifizieren, wurden zusätzlich Eisenphthalocyanine (FePc, gelb) als Vergleich aufgedampft.[131] Wie in Abbildung 42f zu erkennen ist, weisen beide Spezies innerhalb einer STM-Aufnahme ein ähnliches Erscheinungsbild auf. Nichtsdestotrotz, besitzen beide Spezies charakteristische Unterschiede. Individuelle FePc scheinen bei $T = 80$ K eine geringere Aktivierungsenergie für die Diffusion im Vergleich zur neuen Spezies auf Cu(111) zu benötigen. Lediglich FePc in Inselstrukturen werden eindeutig abgebildet. Die neue Spezies bildet keine geordneten Inselstrukturen, sondern - wie zuvor erwähnt - eine Kettenstruktur, in denen die Moleküle leicht zueinander versetzt sind. Innerhalb

³ Siehe Kapitel 5.1 für Details.

Anzahl der Ethylgruppen Chloriert (σ), Dechloriert (\varnothing)	Temperatur (K)															
	σ	\varnothing	σ	\varnothing	σ	\varnothing	σ	\varnothing	σ	\varnothing	σ	\varnothing	σ	\varnothing	σ	\varnothing
298	143	72	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
323	121	44	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
348	70	45	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
373	95	39	3	2	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
383	80	30	7	2	4	4	1	1	1	0	1	0	1	0	0	0
393	68	34	4	1	4	4	1	2	1	2	1	1	0	2	0	0
403	96	28	5	4	7	13	4	6	7	13	1	3	0	4	0	0
413	1	0	10	0	49	22	21	5	21	43	10	9	0	51	0	69
423	0	0	0	0	1	1	2	0	10	6	3	4	0	37	4	143
433	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	9	224
443	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	6	334

Tabelle 9: Zusammenfassung der Transformation der acht Ethylgruppen von FeOEP-Cl und FeOEP für verschiedene Heizperioden. Alle Daten sind auf eine $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ Fläche normiert. Lediglich Moleküle auf den Terrassen wurden berücksichtigt.

einer STM Aufnahme weisen beide Moleküle eine leicht unterschiedliche scheinbare Höhe auf, wie aus den Linienprofilen in Abbildung 42 entnommen werden kann. Bei einer maximalen Heiztemperatur von $T_H = 460$ K werden Kettenstrukturen mit bis zu acht Elementen gefunden.

Diskussion

Die katalytische Dehydrogenisierung von organischem Material durch Kupfer ist in der Chemie ein bekanntes Phänomen.[119] Kürzlich konnte gezeigt werden, dass die Cu(111) Oberfläche nahezu perfekte Graphenschichten durch die Dehydrogenisierung von Kohlenwasserstoff Präkursoren erzeugen kann.[177, 178]

Das neue Erscheinungsbild bzw. die Transformation der Moleküle lässt sich durch eine schrittweise Dehydrogenisierung der acht Ethylgruppen und einer resultierenden Ausbildung von vier Benzol- bzw. Benzopyrrolringen erklären (s. Abb.44). Zunächst findet eine katalytische Dehydrogenisierung zweier benachbarter Ethylgruppen statt, in welcher pro Gruppe zwei Wasserstoffatome entfernt werden. Der freigesetzte molekulare Wasserstoff wird bei der gegebenen Reaktionstemperatur von $T = 400$ K desorbieren. Somit wird eine erneute Absättigung der freien Bindungen mit Wasserstoffen verhindert. Durch eine konzertierte, konrotatorische⁴ electrocyclische Reaktion formen zwei Vinylgruppen einen Benzolring.⁵ Das 18-Elektronen- π System kann kurzzeitig durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffs vervollständigt werden, so dass das Zwischenprodukt stabilisiert ist. Anschließend findet ein zweiter Dehydrogenisierungsprozess statt, der diesmal zwei Wasserstoffe entfernt und auf diese Weise die makrozyklische Aromatizität bzw. das Endprodukt eines Benzol- bzw. Benzopyrrolringes erzeugt. Deshalb liegt die Vermutung nahe, dass die neue molekulare Spezies ein Tetrabenzo-Fe(II)-Porphyrin (FeTBP) ist.

Die Reaktivität einer C-H-Bindung in adsorbierten Kohlenwasserstoffbindungen hängt von der Position in der Kohlenstoffkette ab. Die Positionen können in drei verschiedene Kategorien unterteilt werden:

- α - Die Wasserstoffe sind an das Kohlenstoffatom gebunden, welches sich direkt an der Oberfläche bzw. in diesem Fall an dem Pyrrol befindet,
- β - Die Wasserstoffe sind an das zentrale Kohlenstoffatom gebunden,
- γ - Die Wasserstoffe befinden sich an der unaktivierten freien Methylgruppe.

Experimente von Zaera *et al.* haben gezeigt, dass bei einem Dehydrogenisierungsprozess die Entfernung eines Wasserstoffes aus der β -Position bevorzugt wird.[179, 180] Ist jedoch eine Umstrukturierung des Moleküls involviert, wie z.B. eine Isomeration oder eine Zyklisierung, so ist die Entfernung eines γ -Wasserstoff nötig.[181, 182]

Die Benzolringe der vermeintlichen Porphyrine liegen flach auf der Oberfläche, so dass die maximale Höhe des Moleküls nun am Fe^{2+} Zentrum vorzufinden ist. Das nahezu identische Erscheinungsbild der transformierten Porphyrine und FePc

⁴ Im Zuge der Bildung der neuen Bindung drehen sich die Substituenten an den terminalen C-Atomen in die gleiche Richtung.

⁵ Es ist zu beachten, dass in den Experimenten nie zwei Ethylgruppen nebeneinander beobachtet wurden, sondern stets ein Benzolring.

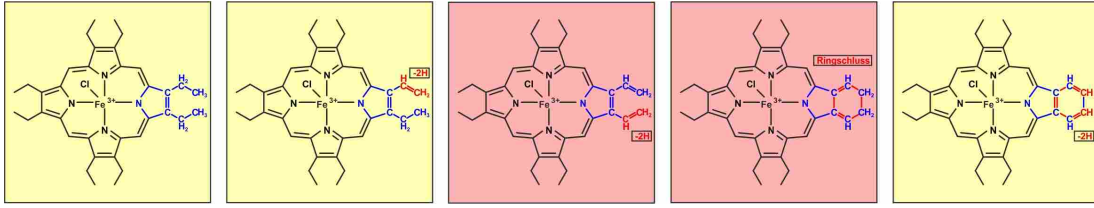


Abbildung 44: Die Reaktion beginnt mit der Dehydrogenisierung und Ausbildung von Vinylgruppen von zwei benachbarten Ethylgruppen ($2 \times -2\text{H}$). In einem elektrocyclischen Ringschluss bilden zwei Vinyl Gruppen einen sechsgliedrigen Kohlenstoffring. Der elektrocyclische Ringschluss sowie zwei benachbarte Vinylgruppen konnten experimentell nicht beobachtet werden (rot). Durch eine weitere Dehydrogenisierung (-2H) wird das Endprodukt ein Benzopyrrol gebildet.

ist ein weiteres Indiz dafür, dass es sich bei der neuen Spezies um ein Tetrabenzo-Fe(II)-Porphyrin handelt. Dieses unterscheidet sich vom Phthalocyanin durch vier Aza-Stickstoffe (s. Abb.45). Zur Verifikation der Hypothese wurden Van-der-Waals-korrigierte DFT Simulationen⁶ für FePc und FeTBP auf Cu(111) durchgeführt. Simulierte STM Bilder sind in Abbildung 47 gezeigt. Der experimentell ermittelte Höhenunterschied (vgl. Abb. 42f) kann in der Simulation ebenfalls beobachtet werden.

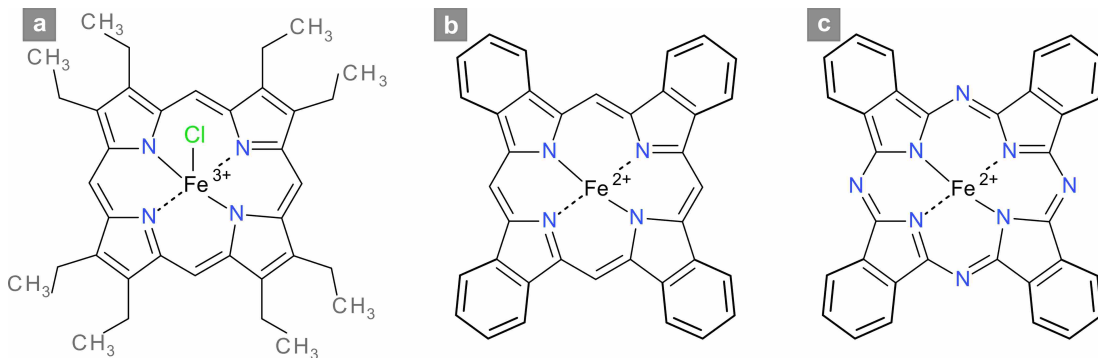


Abbildung 45: Chemische Strukturformel von FeOEP-Cl (a), FeTBP (b) und FePc (c).

Abbildung 46a zeigt ein STM Bild einer Submonolagenbedeckung von FeOEP-Cl und dem Produkt der Transformation. Zunächst wurde die Probe durch eine thermische Umwandlung ($T = 460 \text{ K}$, $t = 1 \text{ h}$) von FeOEP-Cl erzeugt. Anschließend wurde bei $T = 80 \text{ K}$ 0.05 ML FeOEP-Cl auf die Probe aufgedampft. Abbildungen 54(b-e) zeigen korrespondierende simulierte STM Bilder und vollständig relaxierte Strukturen von FeOEP-Cl (b,c) und FeTBP (d,e) auf Cu(111). Unter Berücksichtigung aller Aspekte kann die transformierte Spezies dem FeTBP zugeordnet werden.

Während FeOEP-Cl/FeOEP tendenziell eine attraktive intermolekulare Wechselwirkung besitzen (s. Kap.5), zeigen FeTBP bzw. die Zwischenprodukte eine etwas geringe attraktive intermolekulare Wechselwirkung zueinander. Dies könnte auf einen erhöhten Ladungstransfer der Reaktionsprodukte hindeuten oder auf den von Stadler *et al.* vorgestellten „Donation/Backdonation“⁷ Effekt. Dabei kommt es zu einer

⁶ Die Simulationen wurden durchgeführt von Dr. R. R. Robles ICN2 - Institut Catala de Nanociencia i Nanotecnologia, Campus UAB, 08193 Bellaterra (Barcelona), Spain CSIC - Consejo Superior de Investigaciones Científicas, ICN2 Building, Campus UAB, 08193 Bellaterra (Barcelona), Spain

⁷ engl. für geben/zurück geben

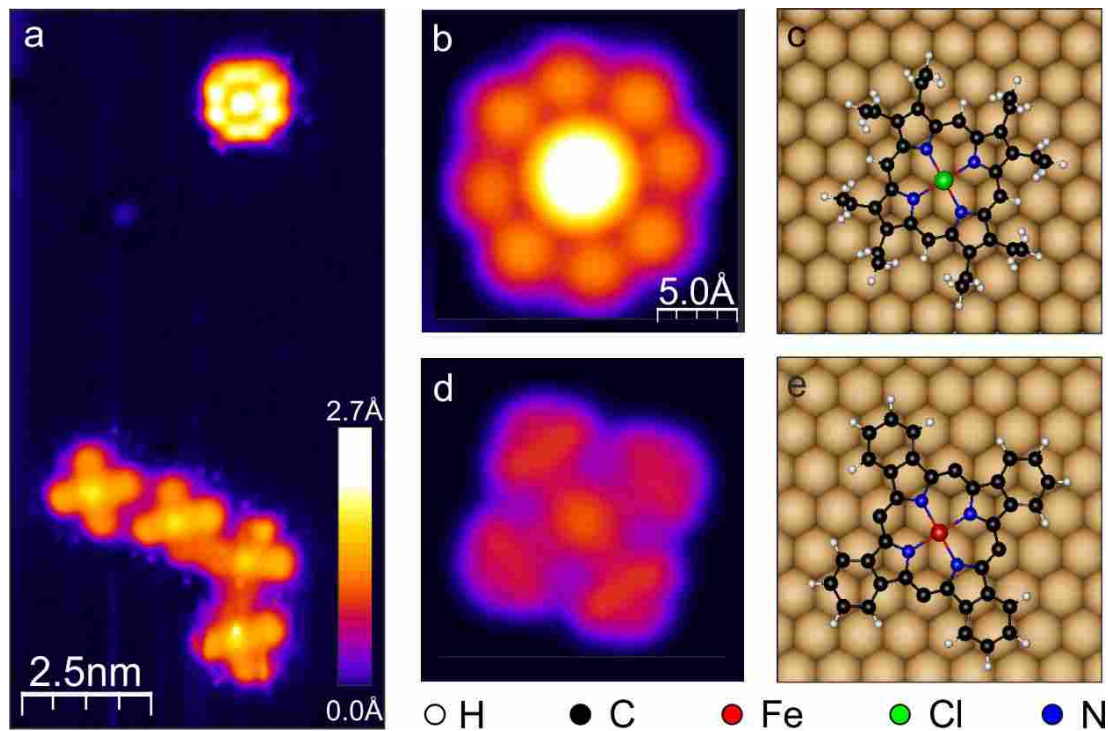


Abbildung 46: (a) STM Bild einer Submonolage von FeTBP und FeOEP-Cl auf Cu(111) ($U = -1$ V, $I = 50$ pA, $T = 80$ K). Simulierte STM Bilder und relaxierte Strukturen basierend auf einer DFT Simulation für FeOEP-Cl (b,c) und FeTBP (d,e) auf Cu(111) ($eU = -1$ eV).

Repulsion durch den Überlapp von Molekül- und Substratorbitalen und einem daraus resultierenden unterschiedlichen Ladungstransfer.[183]

Die Erhöhung der Temperatur bzw. eine Verlängerung der Heizperiode bewirkt die Bildung von FeTBP Kettenstrukturen (s. Abb.43b,c). Diese Strukturen zeigen im Gegensatz zu den FePc Strukturen (43a) eine geringere Ordnung. Ähnliche Beobachtungen wurden für FeTBP auf Au(111) von Heinrich *et al.* gemacht.[127] Dort wurden keine geordneten Strukturen beobachtet. Dies zeigt, dass FeTBP eine geringere Molekül-Molekül-Wechselwirkung als FeOEP-Cl/FeOEP besitzen.

Die nötige Temperatur für die Transformation ($T \approx 450$ K) ist wesentlich geringer, als die Sublimationstemperatur der Molekülquelle ($T \approx 550$ K). Bei dem von Heinrich *et al.* durchgeführten Experiment wurde eine Transformationstemperatur von $T = 550$ K bestimmt.[127] Die unterschiedlichen Temperaturen unterstreichen die katalytischen Eigenschaften der Cu(111) Oberfläche bei der Dehydrogenisierung von organischem Material.

Basierend auf den statistischen Daten der verschiedenen Heizperioden (s. Tab.9) kann eine Aktivierungsenergie für die Transformation einer Ethylgruppe bestimmt werden. Die Anzahl der verlorenen Ethylgruppen wird durch die absolute Anzahl aller ursprünglich vorhandenen Ethylgruppen dividiert ($8 \cdot n_{\text{Mol}}$). Dies führt zu einer chemischen Umwandlungsrate. Anschließend kann die Aktivierungsenergie durch einen Arrhenius Plot bestimmt werden. Im vorliegenden Experiment würde dies zu einem Fehler führen, da die Ausgangsmenge der Ethylgruppen n_0 für die einzelnen Prozessschritte nicht konstant ist, sondern auf dem jeweiligen vorherigen Schritt basiert. Dies lässt sich leicht veranschaulichen:

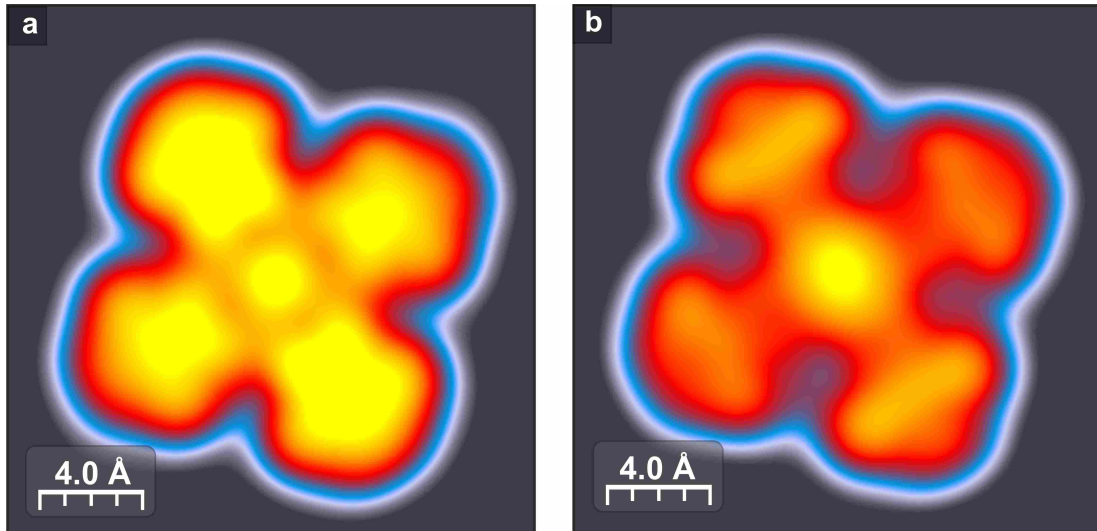


Abbildung 47: Simulierte STM Bilder basierend auf Van-der-Waals korrigierten DFT Simulationen von (a) FePc und (b) FeTBP.

POISSON-PROZESS UND ARRHENIUS PLOT

Die Wahrscheinlichkeit, dass bei einem Poisson-Prozess⁸ mit der Rate ν nach der Zeit t noch nichts passiert ist, beträgt:

$$p_0 = \exp(-\nu t). \quad (36)$$

Die relative Anzahl von Fällen, in denen etwas passiert ist, beträgt entsprechend:

$$n(t) = 1 - p_0, \quad (37)$$

d.h. bei Arrhenius-Dynamik mit

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (38)$$

haben wir

$$n(t) = 1 - \exp\left(-\nu_0 t \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)\right), \quad (39)$$

bzw.

$$\ln(-\ln(1 - n(t))) = \ln(\nu_0 t) - \frac{\Delta E}{k_B T}. \quad (40)$$

Nur für kleine Zeiten oder niedrige Temperaturen, wenn $n(t) \ll 1$, gilt

$$\ln(1 - n(t)) \approx -n(t) \Rightarrow \ln(n(t)) \approx \ln(-\ln(1 - n(t))), \quad (41)$$

kann $n(t)$ direkt im Arrhenius-Plot verwendet werden. Für größere Zeiten macht sich bemerkbar, dass nicht mehr genug Ausgangsmaterial vorhanden ist.

⁸ Als welche thermisch aktivierte Prozesse beschrieben werden.

TEMPERATUR-TREPPE

Durch die veränderliche Menge des Ausgangsmaterials und die relativ langen Zeiten muss eine weitere Annahme getroffen werden:

Die Rate für die Umwandlung einer Ethylgruppe (Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit) betrage wieder ν . Damit ist die Wahrscheinlichkeit, dass eine Ethylgruppe während der (endlichen) Zeit Δt noch nicht umgewandelt wurde:

$$p = \exp(-\nu\Delta t). \quad (42)$$

Sei nun $N(t)$ die Anzahl der zur Zeit t noch nicht umgewandelten Gruppen. Zur Zeit $t + \Delta t$ wird sie damit auf

$$N(t + \Delta t) = N(t)\exp(-\nu\Delta t), \quad (43)$$

verringert sein, vorausgesetzt, dass sich die Rate ν innerhalb $[t, t + \Delta t]$ nicht verändert. Sei die Rate nun zeitabschnittsweise konstant, d.h. $\nu(t) = \nu_k$ für $t \in [(k-1)\Delta t, k\Delta t]$, dann gilt:

$$N_k = N(k\Delta t) = N_{k-1}\exp(-\nu_k\Delta t) = \prod_{j=1}^k \exp(-\nu_j\Delta t) = N_0 \exp\left(-\Delta t \sum_{j=1}^k \nu_j\right). \quad (44)$$

Das heißt im Arrhenius-Fall $\nu_k = \nu^* \exp\left(\frac{-E}{k_B T_k}\right)$, dass

$$\ln n_k \equiv \ln\left(\frac{N_k}{N_0}\right) = -\Delta t \sum_{j=1}^k \nu_j = -\nu^* \Delta t \sum_{j=1}^k \exp\left(\frac{-E}{k_B T_j}\right), \quad (45)$$

bzw.

$$\ln n_{k-1} - \ln n_k = \ln\left(\frac{\ln n_{k-1}}{\ln n_k}\right) = \nu^* \Delta t \cdot \exp\left(-\frac{E}{T_k}\right). \quad (46)$$

Damit liefert die Auftragung:

$$\ln\left(\ln\left(\frac{n_{1-k}}{n_k}\right)\right) = \ln\left(\ln\left(\frac{N_{1-k}}{N_k}\right)\right) = \ln(\nu^* \Delta t) - \frac{E}{T_k}, \quad (47)$$

gegen $\frac{1}{T_k}$ das Pendant zum üblichen Arrhenius-Plot.

Ferner sei noch zu beachten, dass für kleine Temperaturen $T_k \ll \frac{1}{\Delta t}$ und ihre Summen (für nicht zu viele k) bei dieser Auftragung ein kleiner Fehler auftritt. Dann gilt:

$$n_k \approx 1 - \nu^* \Delta t \sum_{j=1}^k \exp\left(-\frac{E}{T_j}\right) \quad (48)$$

$$= 1 - \nu^* \Delta t \cdot \exp\left(-\frac{E}{T_k}\right) \left(1 + \sum_{j=1}^{k-1} \exp\left(-\frac{E}{T_j} + \frac{E}{T_k}\right)\right), \quad (49)$$

so dass

$$\ln(1 - n_k) = \ln(v^* \Delta t) - \frac{E}{T_k} + \ln \left(1 + \sum_{j=1}^{k-1} \exp \left(-\frac{E}{T_j} + \frac{E}{T_k} \right) \right). \quad (50)$$

Der korrespondierende Arrheniusplot ist in Abbildung 48 gezeigt. Eine Aktivierungsenergie bzw. eine freie Enthalpie von $1.4 \text{ eV} \pm 0.05 \text{ eV}$ kann ermittelt werden. Die Nichtberücksichtigung der veränderlichen Grundmenge n_0 , sowie der Temperatortreppe würde einen Wert von $1.2 \text{ eV} \pm 0.05 \text{ eV}$ liefern. Der Einfluss von kleinen Temperaturen kann im vorliegenden Fall vernachlässigt werden, da sie in einer Größenordnung von $\Delta E \approx 10^{-3} \text{ eV}$ liegen.

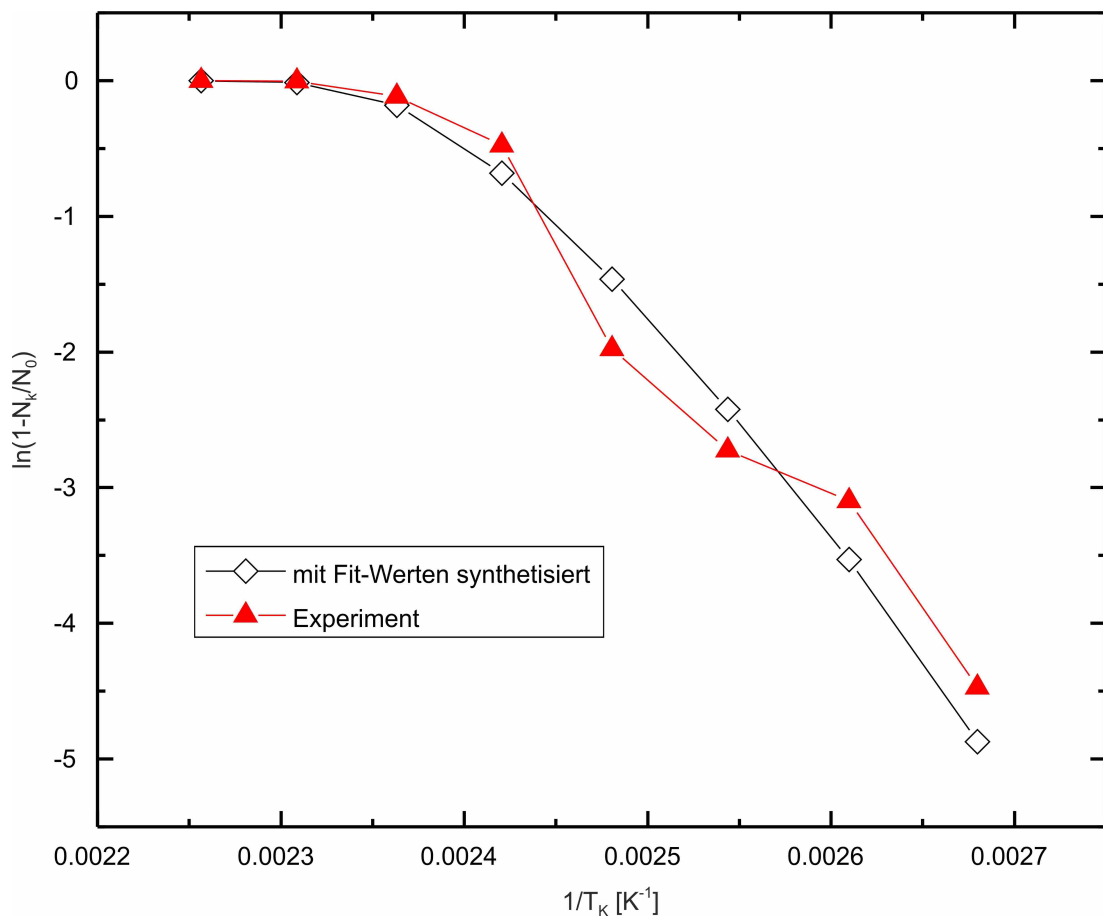


Abbildung 48: Der Arrhenius-Plot der Messdaten (rot) liefert eine Aktivierungsenergie von $1.4 \pm 0.05 \text{ eV}$. Mithilfe der ermittelten Aktivierungsenergie wird eine synthetisierte Kurve (schwarz) gebildet.

Die Mehrheit der teilweise transformierten Moleküle besitzt eine gerade Anzahl intakter Ethylgruppen. Dies lässt die Annahme zu, dass die anfängliche Dehydrogenisierung einer Ethylgruppe (und damit einhergehende Bildung eines Vinyls) die Energiebarriere für denselben Prozess benachbarter Ethylgruppe absenkt. Der Prozess scheint dabei unabhängig von der Zahl vollständig transformierter Benzopyrrole an dem gleichen Molekül zu sein. Je nach Häufigkeit der electrocyclischen Reaktion können die verschiedenen Konfigurationen bzw. Zustände der teilweise transformierten Moleküle beobachtet werden. Bei der Reaktion von FeOEP-Cl zu FeTBP werden

prinzipiell drei individuelle Reaktionen betrachtet: Die Dechlorierung, die Umwandlung einer Ethyl- in eine Vinylgruppe und die Ausbildung eines Benzolrings. Die Prozesse scheinen unabhängig voneinander zu sein und besitzen höchstwahrscheinlich unterschiedliche Aktivierungsenergien. Der hier gefundene Wert für die Aktivierungsenergie kann somit nur als Mittelwert der verschiedenen Einzelprozesse verstanden werden.

7.2 NACHVERFOLGUNG DER EINZELNEN SCHRITTE IN DER TRANSFORMATIONSSQUENZ VON FEOEP-CL ZU FETBP

Resultate

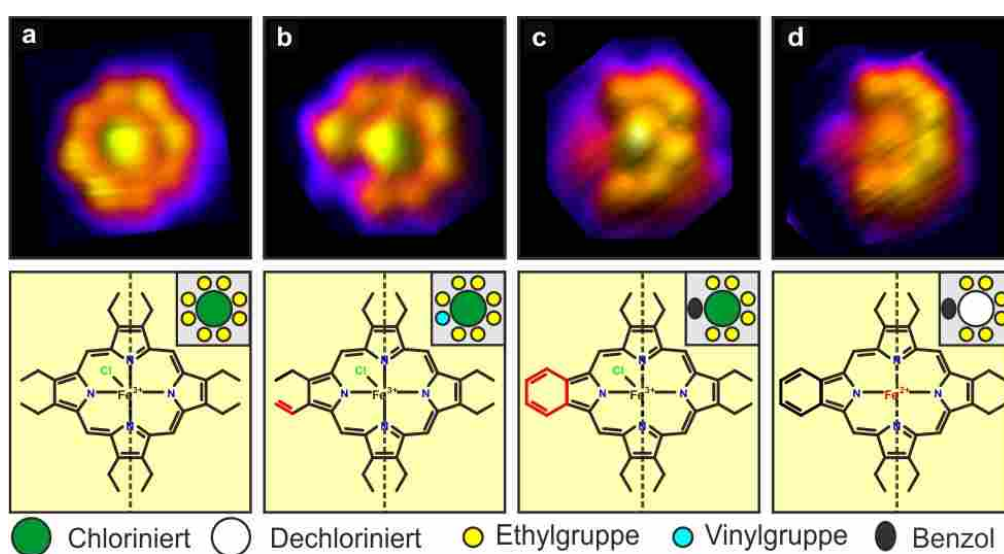


Abbildung 49: Jede Spalte besteht aus einem STM Bild ($U = -0.2 \text{ V}$, $I = 50 \text{ pA}$, $T = 80 \text{ K}$, $15 \times 15 \text{ \AA}$) eines molekularen Zustandes, einem Strukturmodell und einem Piktogramm für: (a) ein FeOEP-Cl, (b) Transformation von einer EG in ein Vinyl, die neben einer Substratachse orientiert ist, (c) Bildung eines Benzolrings an derselben Position, (d) Dechlorierung des vorherigen Zustandes. Die gestrichelte Linie deutet eine Substratachse an.

In diesem Kapitel wird der komplette chemische Reaktionspfad von FeOEP-Cl zu FetBP untersucht. Abbildung 49 zeigt die ersten Schritte eines möglichen Reaktionspfads. Die obere Reihe zeigt STM Bilder, die untere Reihe die korrespondierenden chemischen Strukturen und der Einschub eine vereinfachte Darstellung der Struktur. Diese Darstellung wird auch im weiteren Verlauf des Kapitels verwendet. In der vereinfachten Darstellung steht der große Kreis in der Mitte für den Chlorliganden, wobei die grüne Färbung für die Präsenz des Liganden steht und die weiße Färbung für die Abwesenheit. Die acht kleinen gelben Kreise symbolisieren die acht EG. Wenn ein kleiner Kreis eine blaue Färbung besitzt, so hat eine EG zwei H-Atome verloren und wurde zu einem Vinyl transformiert. Die schwarze Ellipse repräsentiert den Benzolring, welcher das Resultat der Bildung der zweiten Vinylgruppe und anschließenden elektrocyclischen Ringschlusses ist. Spalte (a) zeigt das ursprüngliche FeOEP-Cl. Durch Dehydrogenisierung wird eine Ethyl- in eine Vinylgruppe trans-

formiert (b). Diese besitzt im STM-Bild ein relativ zum Molekül niedrigeres Erscheinungsbild. Sobald diese Reaktion stattgefunden hat, besitzt die benachbarte Ethylgruppe eine erhöhte Wahrscheinlichkeit ebenfalls durch eine Dehydrogenisierung in ein Vinyl transformiert zu werden und anschließend durch einen electrocyclischen Ringschluss einen Benzolring zu formen (c). Dieser besitzt ebenfalls ein niedrigeres Erscheinungsbild als eine Ethylgruppe. Eine Dechlorierung des Moleküls kann in jeder Phase der Dehydrogenisierung stattfinden. (d) zeigt zum Beispiel die dechlorierte Form vom Zustand (c). Die scheinbare Höhe des molekularen Zentrums ist, wie im vorigen Kapitel festgestellt, reduziert.

Um die verschiedenen Schritte der Transformationssequenz abzubilden, wurden bei Raumtemperatur 0.6 ML FeOEP-Cl auf Cu(111) sublimiert. Anschließend wurde bei $T = 80$ K eine Serie von STM Aufnahmen angefertigt. Auf der Oberfläche (Terrassen und Stufenkanten) kann eine Verteilung von 55% FeOEP-Cl zu 45% FeOEP gefunden werden. Anschließend wurde die Probe auf $T = 430$ K für $t = 1$ h geheizt. Dies resultiert in einer breiten Populationsverteilung der Zustände, die sämtliche Zwischenzustände sowie den Ausgangs- und Endzustand beinhaltet.

Um die relativen Populationen dieser Zustände zu untersuchen, wird die Probe bei $T = 80$ K im STM untersucht. Die korrespondierenden STM Bilder werden mit einer großen Anzahl von Pixeln (1500×1500) aufgenommen und liefern eine räumliche Auflösung, die es ermöglicht, die Zwischenzustände eindeutig zu identifizieren und gleichzeitig eine große Anzahl von Molekülen abzubilden. Abbildung 51 zeigt ein STM Bild dieser Oberfläche bei $T = 80$ K mit mehr als 600 individuellen teilweise transformierten Molekülen. Die beiden Einschübe zeigen, dass verschiedene molekulare Zustände eindeutig identifiziert werden können. Für einen besseren Vergleich sind STM Bilder und die Resultate einer DFT-Simulation für den Ausgangs- und den Endzustand dargestellt. Wie aus der Abbildung zu entnehmen ist, orientieren sich die Moleküle mit einer Symmetrieachse an einer Achse der atomaren Reihen des Kupfersubstrates. Da die Cu(111) Oberfläche eine dreizählige Symmetrie besitzt, wird die vierzählige Symmetrie des Moleküls durch die Adsorption reduziert.

Dementsprechend sind die Positionen der Benzol- bzw. Ethylgruppen relativ zum Substrat, die an einer Substratachse ausgerichtet sind, nicht äquivalent zu denen, die senkrecht zu einer Achse orientiert sind. Wie im Experiment beobachtet, führt dies zu unterschiedlichen Adsorptionspositionen bzw. Bevölkerung der Zwischenzustände. Die Rate für einen electrocyclischen Ringschluss scheint unabhängig von der Position der Vinylgruppe zu sein und im Vergleich zur Initialreaktion eine größere Rate zu besitzen. Dementsprechend ist die Wahrscheinlichkeit einen Zwischenzustand mit einer Vinylgruppe zu finden geringer als den korrespondierenden Zustand mit einem Benzolring an dieser Position.

Abbildung 50 zeigt schematisch den Reaktionsprozess beginnend mit dem Anfangszustand - FeOEP-Cl - und endend mit FeTBP. Jeweils die erste Reaktion der Bildung eines Benzolrings - die Umwandlung von einer Ethyl- in eine Vinylgruppe - wird durch einen schwarzen Pfeil dargestellt. Der anschließende electrocyclische Ringschluss ist durch einen roten Pfeil symbolisiert. Die verschiedenen Piktogramme unterhalb des jeweiligen Zustandes zeigen verschiedene eindeutig identifizierbare mögliche Adsorptionskonfigurationen des Zustands, d.h. ob z.B. eine Vinylgruppe auf oder senkrecht zu einer Substratachse orientiert ist. Die Zahlen innerhalb der Piktogramme geben die statistische Verteilung in Prozent an. Moleküle, die zwei nicht-

benachbarte Vinylgruppen besitzen, werden äußerst selten beobachtet. Dies kann auf die hohe Wahrscheinlichkeit für die Bildung eines Benzolrings zurückgeführt werden, sobald eine Vinylgruppe vorhanden ist. Dementsprechend werden diese im Reaktionspfad nicht berücksichtigt.

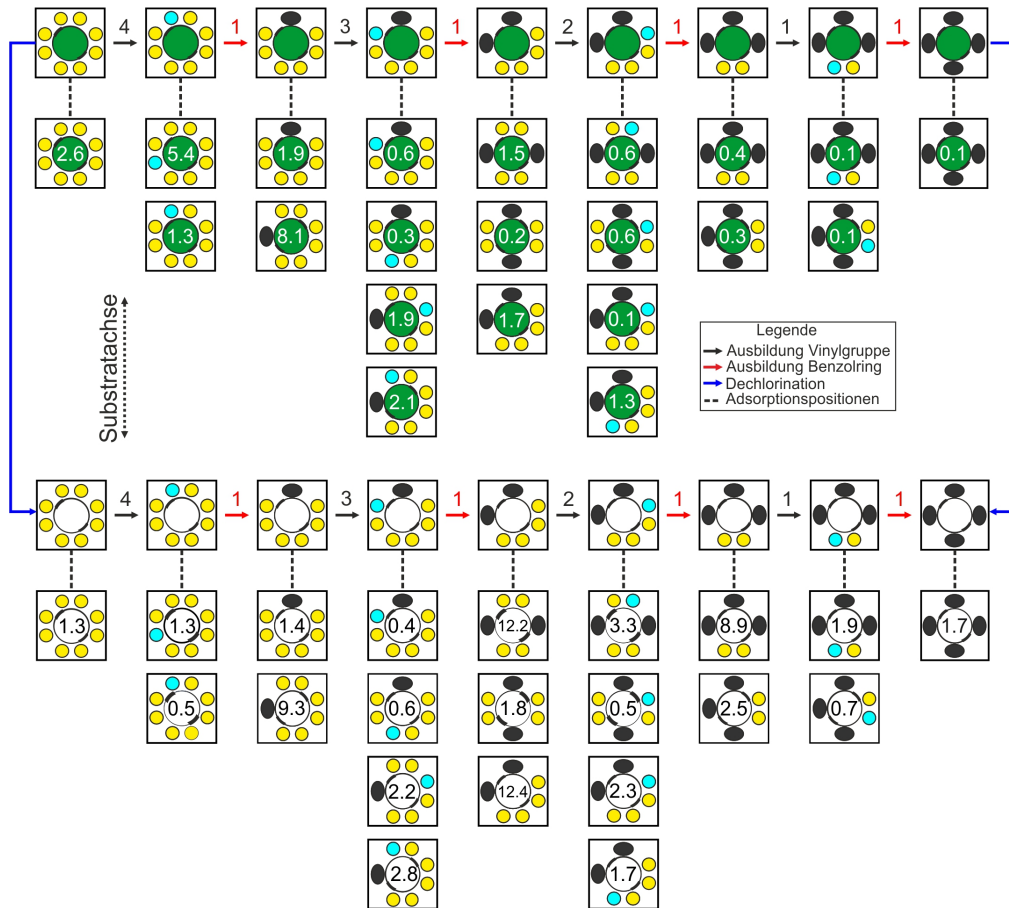


Abbildung 50: Schema des Reaktionspfades. Es werden lediglich Einzelreaktionen betrachtet, d.h. es werden keine Zwischenzustände übersprungen. Die Ausbildung einer Vinylgruppe wird durch einen schwarzen Pfeil, die Ausbildung eines Benzolrings durch einen roten Pfeil symbolisiert. Die Dechlorinierung kann zu jedem Zeitpunkt stattfinden (angedeutet durch blaue Pfeile). Die Zahlen an den Pfeilen beschreiben die statistische Gewichtung, die auf äquivalenten möglichen resultierenden Zuständen basieren. Verschiedene eindeutig unterscheidbare Adsorptionskonfigurationen sind unterhalb des jeweiligen Zustandes dargestellt. Die Zahlen innerhalb der Piktogramme beschreiben die statistische Verteilung in Prozent.

Wird nach der Ausbildung eines Benzolrings eine Ethylgruppe transformiert, die im rechten Winkel zu einem Benzolring orientiert ist, kann experimentell keine Bevorzugung für eine Ethylgruppe gefunden werden, d.h. ob diese näher an dem Benzolring orientiert ist oder nicht. Daher wird diese mögliche Aufspaltung nicht weiter berücksichtigt. Eine Dechlorinierung ist für jeden Zustand möglich. Als Konsequenz kann die Transformation von FeOEP-Cl zu FeTBP in 18 Zustände bzw. 16 Zwischenzustände unterteilt werden. Diese Zustände können in bis zu vier eindeutig unterscheidbaren Adsorptionskonfigurationen vorliegen.

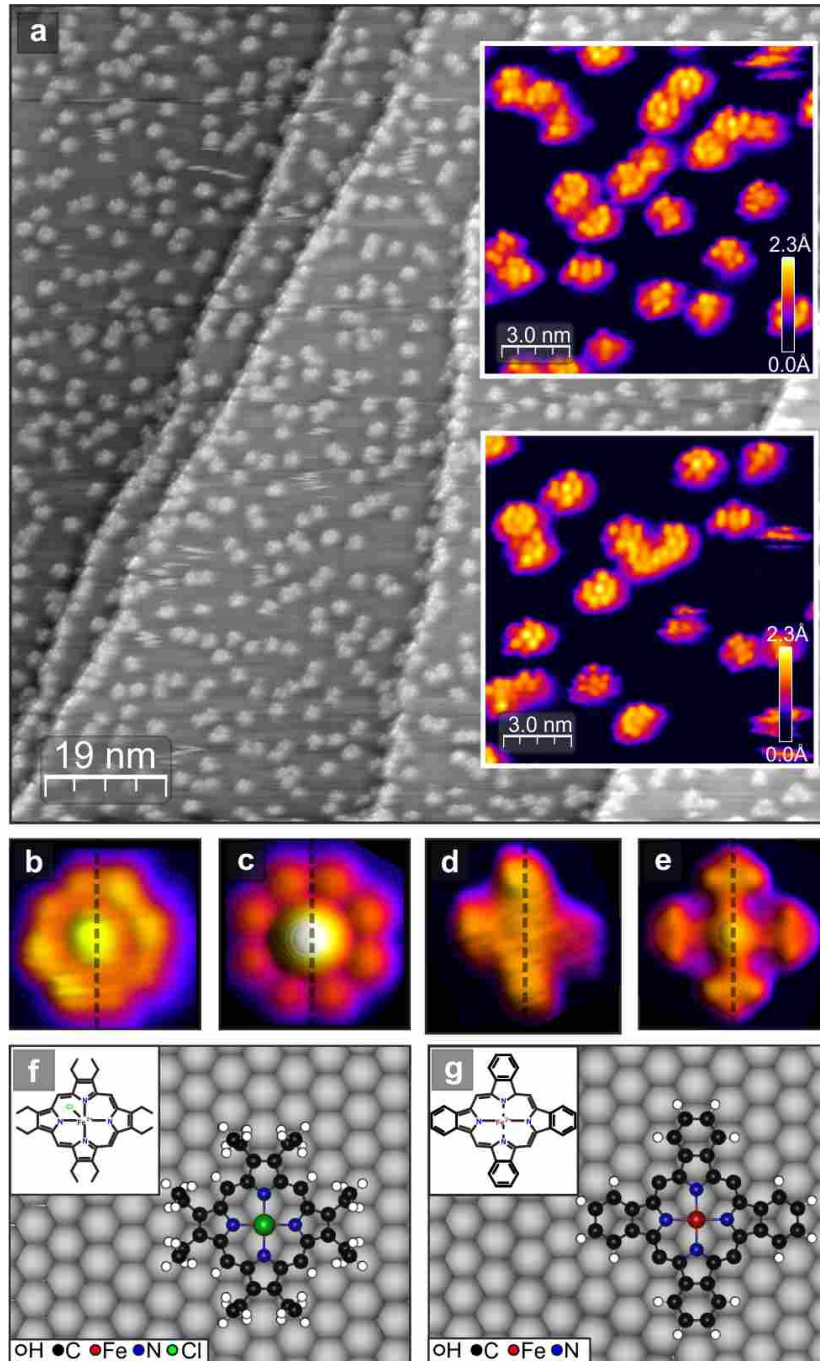


Abbildung 51: (a) STM Bilder ($T = 80 \text{ K}$, $U = -0.2 \text{ V}$; $I = 50 \text{ pA}$) einer Cu(111) Oberfläche mit mehr als 600 teilweise transformierten Molekülen, nachdem die Probe für $t = 1 \text{ h}$ auf $T = 430 \text{ K}$ geheizt wurde. Die Einschübe zeigen hochauflösende Bilder; verschiedene Zustände der Transformation können identifiziert werden. Für einen Vergleich sind die Ausgangs- und Endzustände im unteren Teil gezeigt. (b) STM Bild eines FeOEP-Cl, (c) korrespondierendes simuliertes STM-Bild basierend auf einer DFT-Simulationen, (d) STM-Bild eines FeTBP, (e) korrespondierendes simuliertes STM-Bild. (f-g) Relaxierte Strukturen gemäß der DFT Simulationen für FeOEP-Cl (f) und FeTBP (g). Die gestrichelten Linien deuten die Achse des Moleküls an, die an den atomaren Reihen des Substrates ausgerichtet sind.

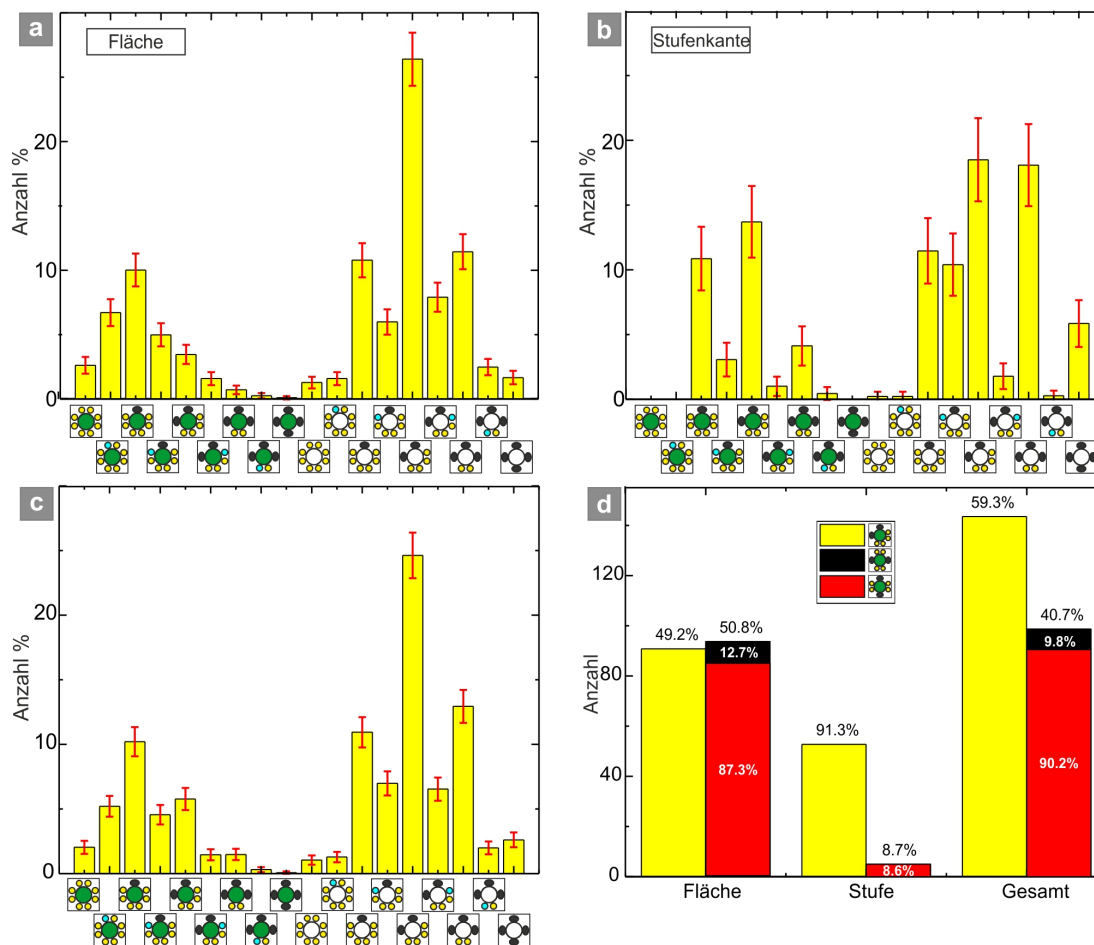


Abbildung 52: (a-c) Relative Besetzung der unterschiedlichen Zustände, die in der Reaktion involviert sind. (a) zeigt die Verteilung für die Flächen, (b) für die Stufenkanten und (c) die Gesamtverteilung. Die Zustände der Moleküle werden durch die entsprechenden Piktogramme dargestellt. (d) Prozentuale Verteilung von Molekülen mit noch vier intakten Ethylgruppen in Abhängigkeit zum Adsorptionort. Auf den Flächen sind entgegen der statistischen Erwartung deutlich mehr Moleküle mit zwei gegenüberliegenden Ethylgruppen (EG) zu beobachten, die mehrheitlich mit den EG entlang einer Substratachse orientiert sind.

Für eine Serie von STM Aufnahmen wurde für alle 18 Zustände bzw. 42 Adsorptionskonfigurationen die Anzahl der Moleküle ermittelt. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurde die Anzahl der Moleküle des jeweiligen Zustands innerhalb einer STM-Aufnahme⁹ gezählt und auf eine Einheitsfläche von $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ normiert. Anschließend wurden für die auf diese Weise ermittelten Verteilungen (pro STM-Bild) der Mittelwert gebildet. Insgesamt wurden mehr als 7800 Moleküle ausgewertet. Während auf den Flächen lediglich 1% der vorhandenen Moleküle nicht eindeutig identifiziert werden konnten, sind dies an den Stufenkanten ca. 13.5%.

In Abbildung 52 ist die relative Besetzung der Zustände für die Flächen (a), Stufenkanten (b) und der gesamten Oberfläche (c) dargestellt. Von anfänglich 55% FeOEP-Cl, besitzen nach der Heizphase nur noch 20% der Moleküle einen Chlorliganden.

⁹ Die Flächen der Bilder variierten zwischen 10000 nm^2 und 62500 nm^2 .

Auf den Flächen des Cu(111) Substrates sind statistisch häufiger Vinylgruppen bzw. Benzolringe an Position zu beobachten, die senkrecht zu einer Substratachse orientiert sind. Die Wahrscheinlichkeit einen Zwischenzustand mit einer Vinylgruppe zu finden, ist geringer im Vergleich zum korrespondierenden Zustand mit einem Benzolring an der gleichen Position.

In Abbildung 52d ist die Verteilung der Moleküle mit noch vier intakten Ethylgruppen für die Fläche, für die Stufenkanten und für die resultierende Gesamfläche dargestellt. Während auf den Flächen entgegen der zu erwartenden Wahrscheinlichkeit eine Gleichverteilung von Molekülen mit benachbarten Ethylgruppen (P) zu Molekülen mit gegenüberliegenden Ethylgruppen (AP) vorliegt, sind an den Stufenkanten mehrheitlich Moleküle im AP-Zustand adsorbiert. Dies führt insgesamt zu einer Verteilung von ca. 60% AP-Molekülen zu 40% P-Molekülen. Auf den Flächen sind die eindeutige Mehrheit der P-Moleküle mit den Ethylgruppen entlang einer Substratachse ausgerichtet. In Abb.53 ist der Reaktionspfad mit den entsprechenden experimentellen Daten dargestellt.

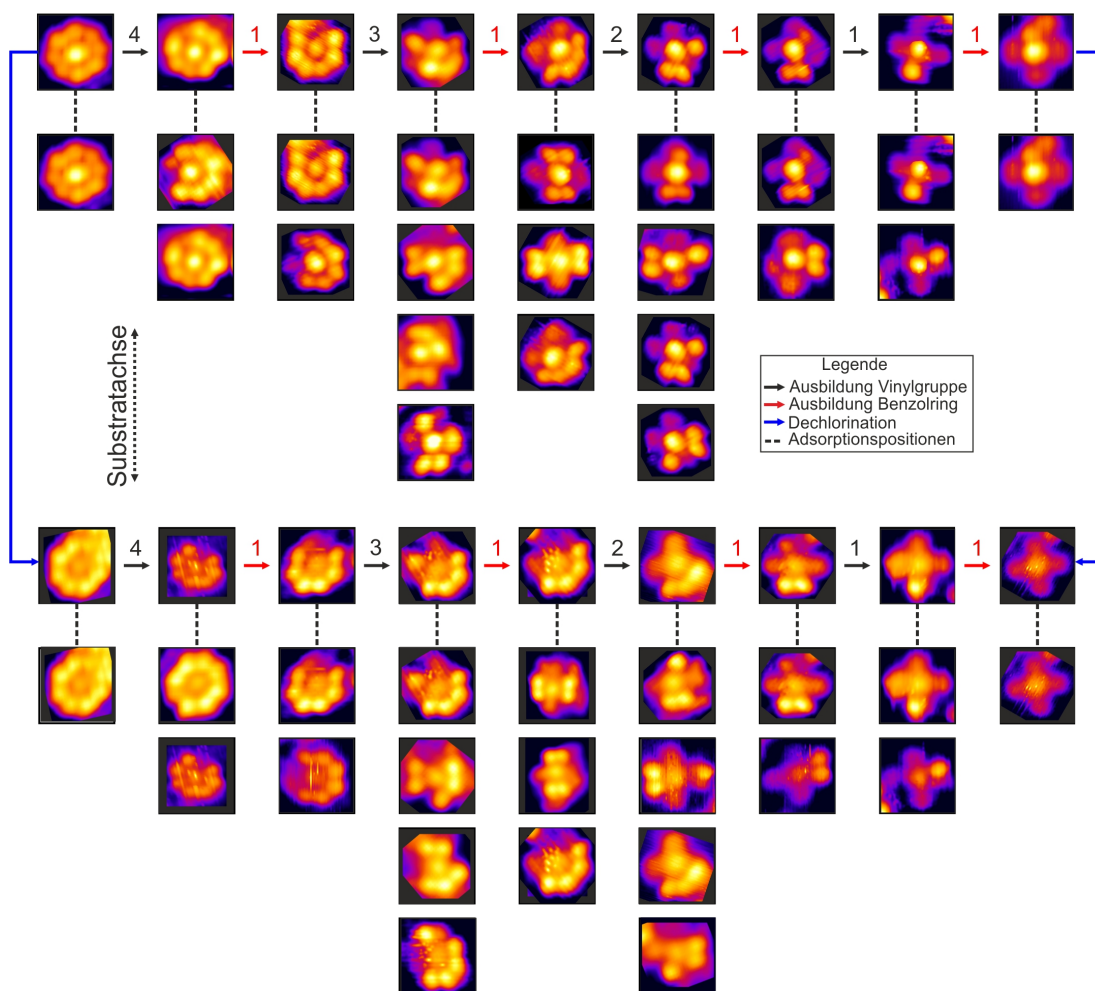


Abbildung 53: Reaktionspfad mit experimentellen Daten. Der Aufbau ist analog zu Abb.50.

Diskussion

Um den kompletten Reaktionspfad der Transformation von FeOEP-Cl zu FeTBP zu verstehen, können die experimentellen Resultate mit einem mathematischen Modell, das die Population von jedem involvierten Zustand als Funktion der Zeit darstellt, verglichen werden. Da hier eine monomolekulare Reaktion vorliegt, kann die chemische Reaktion des Transformationsprozesses durch eine Polanyi-Wigner-Gleichung erster Ordnung beschrieben werden. Die Rate $R_{ij}(t)$ des Übergangs $i \rightarrow j$ in dem System folgt:

$$R_{ij}(t) = r_{ij}(t)N_i(t), \quad (51)$$

mit

$N_i(t)$ Zahl der Elemente im Zustand i

$r_{ij}(t)$ Übergangswahrscheinlichkeit.

Die Übergangswahrscheinlichkeit $r_{ij}(t)$ ist durch eine Arrhenius-Rate gegeben:

$$r_{ij}(t) = \nu_{ij} \exp\left(-\frac{E_{ij}}{k_B T(t)}\right), \quad (52)$$

mit

ν_{ij} Versuchsfrequenz

E_{ij} Aktivierungsenergie

k_B Boltzmannkonstante

T Temperatur.

Die zeitliche Entwicklung der Anzahl von $N_i(t)$ ist dann gegeben durch:

$$\dot{N}_i = \sum_j r_{ji}N_j - N_i \sum_j r_{ij} = \sum_j \Theta_{ij}N_j, \quad (53)$$

wobei

$$\Theta_{ij} = r_{ji} - \delta_{ij} \sum_k r_{ik}, \quad (54)$$

mit

δ_{ij} Kronecker-Symbol.

Für eine feste Temperatur T ist die Matrix Θ zeitlich konstant. Bis zu diesem Punkt ist dies eine allgemeingültige Beschreibung. Die Komplexität des Modells wird enorm reduziert, wenn angenommen wird, dass lediglich eine kleine Anzahl von Raten r_{ij} nicht verschwinden. Dazu werden folgende Annahmen getroffen:

1. Es erfolgt lediglich eine Reaktion zu einem Zeitpunkt, d.h. es werden keine Zwischenzustände übergangen.
2. Die Rate der Dechlorierung ist unabhängig vom Grad der Dehydrogenisierung.

3. Die Rate der Dehydrogenisierung ist unabhängig von der Anzahl bereits ausgebildeter Benzolringe an demselben Molekül.
4. Die Rate der zweiten Dehydrogenisierung und des anschließenden electrocyclischen Ringschlusses ist unabhängig von der Anzahl bereits ausgebildeter Benzolringe an demselben Molekül.
5. Die Dehydrogenisierungsrate für chlorierte und dechlorierte Moleküle unterscheidet sich durch einen konstanten Faktor.

Diese Annahmen basieren auf der Idee, dass die unterschiedlichen Reaktionen unabhängig voneinander sind. Die nicht-verschwindenden Raten sind in Abbildung 50 durch Pfeile derselben Farbe und Form dargestellt. Die Zahlen an den Pfeilen beschreiben die statistische Gewichtung, d.h. die Anzahl der Möglichkeiten einer symmetrieäquivalenten Reaktion. Wird die Zeiteinheit auf die Zeit t^* festgelegt, die die Probe geheizt wurde, verbleiben lediglich 3 unbekannte Raten f_1, \dots, f_3 und das Verhältnis c für die Raten der Dehydrogenisierung von chlorierten und dechlorierten Molekülen. Diese werden durch eine kinetische Monte Carlo Simulation (siehe Anhang D) bestimmt, wobei die Anpassung an die gemessenen Daten manuell optimiert wurde.

Die Raten (f_1, \dots, f_3, c) , welche die beste Übereinstimmung zu den experimentellen Daten liefern, sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Die korrespondierenden Populationen der verschiedenen Zustände (schwarze Balken) sind mit den experimentellen Daten (gelbe Balken) in Abb. 54 überlagert. Die gute Übereinstimmung zeigt, dass die getroffenen Annahmen die wesentlichen Merkmale der Reaktion beschreiben.

		Rate (1/h)		ΔE (meV)	
		Chl.	Dechl.	Chl.	Dechl.
f_1	Dehydrogenisierung	0.02	0.04	-2	23
f_2	Elektrocyclischer Ringschluss	0.1	0.2	57	83
f_3	Dechlorierung	0.02125		0	
c	Verhältnis: Chloriert zu Dechloriert: 2.00				

Tabelle 10: Raten, welche die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten liefern. Die rechte Spalte zeigt die Differenz der Aktivierungsenergie zur benötigten Energie für den Dechlorierungsprozess.

Basierend auf der Arrhenius-Rate (Gl. 52) kann die Differenz der Aktivierungsenergie zwischen zwei Prozessen k und l durch die ermittelten Raten bestimmt werden. Jedoch ist dafür die Kenntnis der Versuchsfrequenz ν_{ij} nötig. Diese Frequenz muss für alle Prozesse in einer ähnlichen Größenordnung liegen, so dass eine relative Energiebarrierendifferenz zwischen zwei korrespondierenden Übergängen bzw. Zuständen bestimmt werden kann:

$$\ln \left(\frac{f_k}{f_l} \right) k_B T \approx \Delta E_{kl}. \quad (55)$$

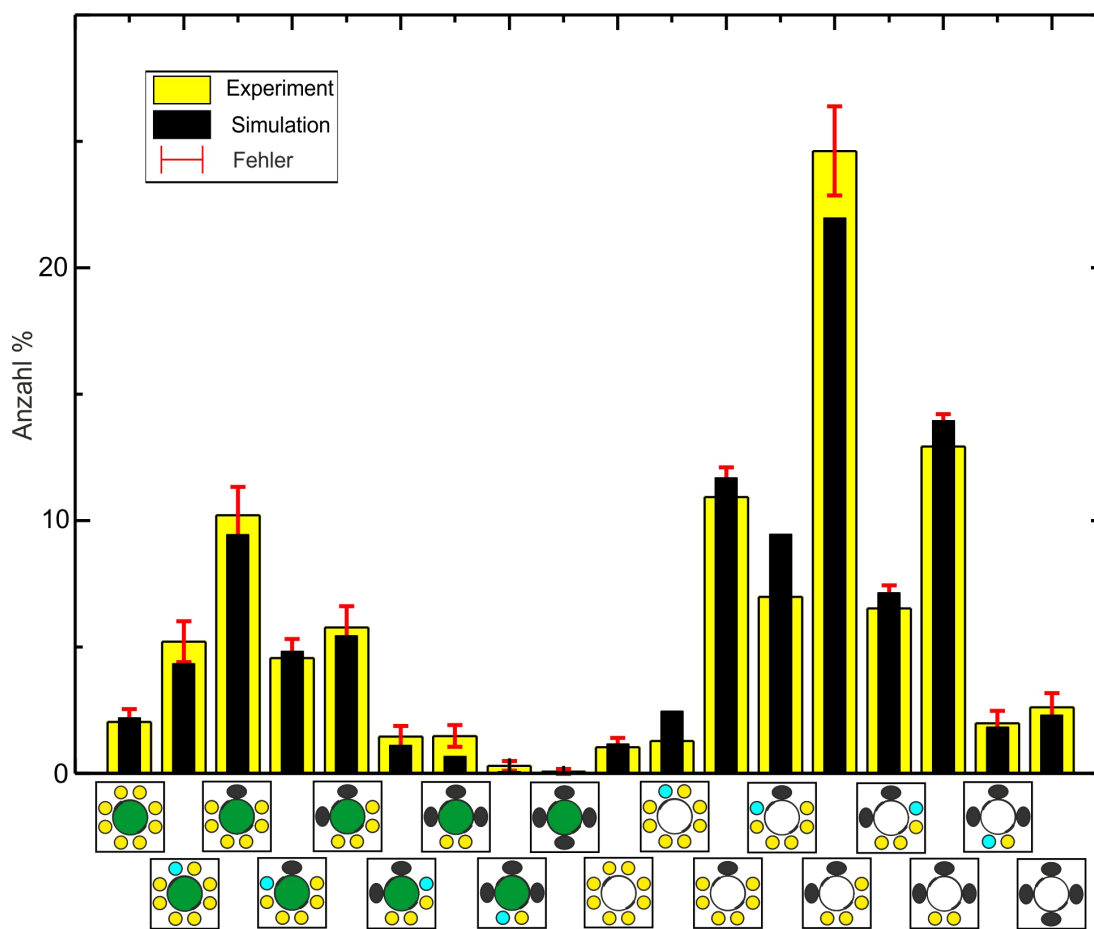


Abbildung 54: Relative Besetzung der unterschiedlichen Zustände, die in der Reaktion involviert sind. Die experimentellen Resultate werden durch gelbe Balken dargestellt, die simulierten Daten durch schwarze. Die Zustände der Moleküle werden durch die entsprechenden Piktogramme dargestellt.

Die sich ergebenden Energiedifferenzen zwischen den Aktivierungsenergien zweier korrespondierender Zustände, ist ebenfalls in Tabelle 10 zusammengefasst. Die Werte in der Tabelle beziehen sich auf den Prozess der Dechlorierung (f_3). Um den absoluten Wert der Aktivierungsenergie zu erhalten, muss die Zeit oder die Temperatur variiert werden. Für den absoluten Wert kann eine Größenordnung von der in Abschnitt 7.1 über alle Prozesse gemittelte Aktivierungsenergie von $E_A = 1.4 \pm 0.1$ eV angenommen werden.

Während der Heizphase diffundieren und rotieren die Moleküle auf der Oberfläche. Die statistische Verteilung der Moleküle nach einem erneuten Herunterkühlen lässt auf eine energetisch günstigere Adsorptionskonfiguration schließen, wenn Vinylgruppen bzw. Benzolringe senkrecht zu einer Substratachse orientiert sind.

7.3 TEMPERATURSTABILITÄT VON FETBP AUF CU(111)

Resultate

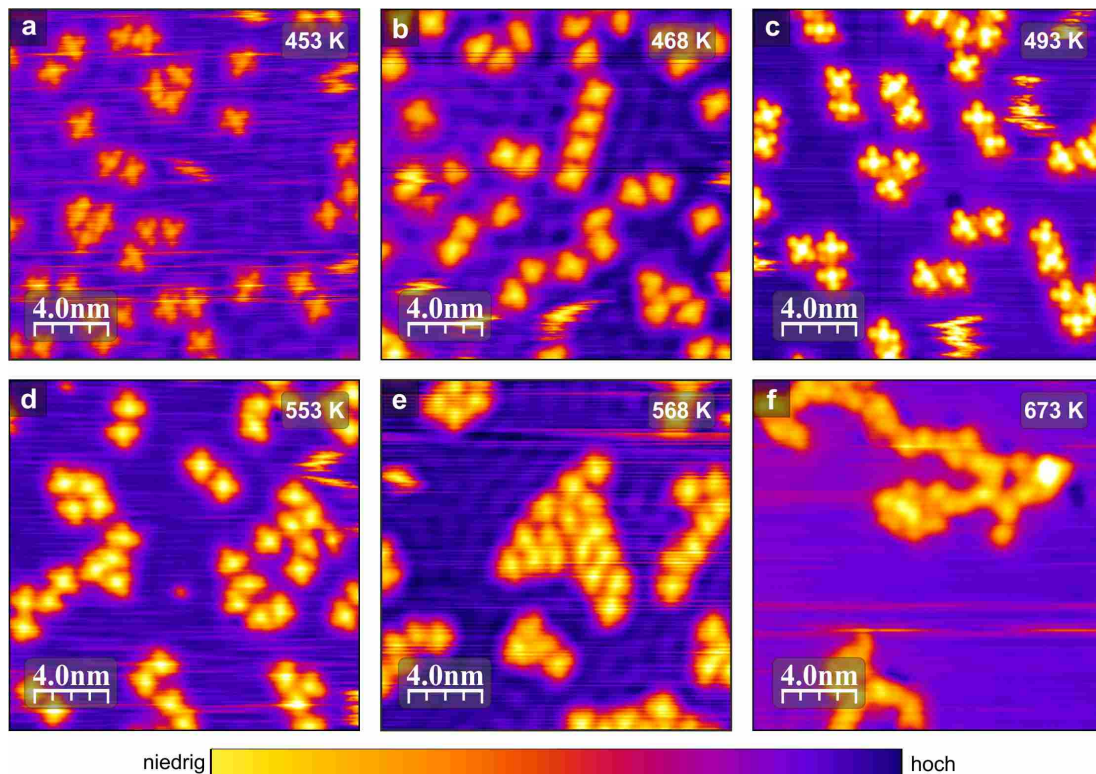


Abbildung 55: STM Bilder ($T = 80 \text{ K}$, $U = -0.4 \text{ V}$, $I = 70 \text{ pA}$) einer Submonolage FeTBP auf Cu(111) nach unterschiedlichen Heizperioden ($T_H = 453 \text{ K}$, $T_H = 468 \text{ K}$, $T_H = 493 \text{ K}$, $T_H = 553 \text{ K}$, $T_H = 568 \text{ K}$ und $T_H = 673 \text{ K}$ für $t = 1 \text{ h}$). Bei einer Temperatur von $T_H = 453 \text{ K}$ (a) sind meist individuelle FeTBP vorhanden. (b) Bei Temperaturen $T_H = 468 \text{ K}$ bilden sich Kettenstrukturen mit leicht zueinander versetzten Molekülen aus. (c) Temperaturen von $T_H = 493 \text{ K}$ bewirken eine leicht veränderte Anordnung der Moleküle. Es bilden sich kleine Cluster aus. (d-e) Höhere Temperaturen bewirken eine Vergrößerung der Cluster. Es sind keine individuellen Moleküle mehr auf der Oberfläche zu beobachten. (f) Mit $T_H = 673 \text{ K}$ scheint ein Zerfallsprozess der Moleküle stattzufinden.

Abbildung 55 zeigt eine Serie von STM Bildern ($T = 80 \text{ K}$) einer 0.4 ML FeTBP/-Cu(111) Probe nach unterschiedlichen Heizperioden ($t = 1 \text{ h}$). In Abbildung 55a ist die Oberfläche nach einer maximalen Heiztemperatur von $T_H = 453 \text{ K}$ zu sehen. Auf den Terrassen sind fast exklusiv individuelle Moleküle zu finden. Eine Heiztemperatur von $T_H = 468 \text{ K}$ (Abb.55b) bewirkt die Ausbildung leicht zueinander versetzter Kettenstrukturen. Die Kettenstrukturen bestehen teilweise aus bis zu acht Molekülen. Eine Erhöhung der Heiztemperatur auf $T_H = 493 \text{ K}$ (Abb.55c) bewirkt eine veränderte Anordnung der Moleküle. In den Kettenstrukturen ordnen sich die Moleküle um, so dass sich die Benzopyrrole benachbarter Moleküle parallel anordnen. Aufgrund dieser Umstrukturierung bilden sich Strukturen mit bis zu 10 Molekülen aus.

Höhere Heiztemperaturen ($T_H = 553 \text{ K}$ und $T_H = 568 \text{ K}$, Abb.55(d,e)) bewirken eine (teilweise deutliche) Vergrößerung der Cluster. Die Zahl der involvierten Moleküle in diesen Clustern wächst auf bis zu 30 an. Dementsprechend sind keine bzw.

kaum individuelle FeTBP auf den Terrassen der Cu(111) Oberfläche zu beobachten. Ein langreichweitig geordnetes Wachstum ist nicht zu beobachten. Eine Heiztemperatur von $T_H = 623$ K (hier nicht gezeigt) bewirkt die Reduktion der molekularen Dichte der Cluster, so dass vermehrt kettenähnliche Strukturen zu beobachten sind. Nach der letzten Heizperiode ($T = 673$ K, Abb.55f) besitzen die Moleküle ein verändertes Erscheinungsbild. Die Größe der Moleküle ist deutlich reduziert. Ebenfalls zeigen die Moleküle kaum bzw. keine intramolekulare Strukturen.

Für weitere Proben mit 0.6 ML FeOEP-Cl bzw. 0.4 ML FeTBP auf Cu(111) konnten im Rahmen einer thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) keine Daten ermittelt werden. Auf der Oberfläche konnten lediglich Fragmente, ähnlich zu denen in Abbildung 55f, gefunden werden.

Diskussion

Nach einer erfolgreichen Transformation sind die Moleküle mehrheitlich individuell adsorbiert auf der Oberfläche zu beobachten. Mit steigender Heiztemperatur werden die Moleküle in eine Ordnung gezwungen. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da die supramolekulare Ordnung organischer Moleküle oft durch thermische Energie induziert wird, wie z.B. Arbeiten von Schwendemann *et al.* mit CH_3Br auf Pt(111) zeigen. FeTBP bildet auf Cu(111) zwei unterschiedliche Ordnungen aus. Zunächst bildet sich eine Kettenstruktur mit leicht zueinander versetzten Molekülen. Eine Erhöhung der Heiztemperatur (oder eine entsprechende Verlängerung der Heizperiode) bewirkt eine parallele Ausrichtung der Benzopyrrole benachbarter Moleküle und eine Bildung von Clustern wachsender Größe. Es scheinen hierbei zwei unterschiedliche Energiebarrieren für die Ordnungen überwunden werden zu müssen.

Eine erfolgreiche thermische Desorptionsspektroskopie großer organischer Moleküle im Submonolagen-Regime ist meist nicht möglich. In vielen Fällen findet eine Fragmentierung aufgrund der starken Wechselwirkung bzw. der Kopplung mit dem Substrat statt.[184] Das deutlich veränderte Erscheinungsbild der FeTBP nach einer maximalen Heiztemperatur von $T_H = 673$ K könnten Fragmente bereits zerstörter Moleküle sein. Werden die starken katalytischen Eigenschaften der Cu(111) Oberfläche miteinbezogen, ist es nicht verwunderlich, dass TDS von FeTBP im Submonolagenregime nicht möglich ist.

7.4 ZUSAMMENFASSUNG

Es konnte eine oberflächen-unterstützte Transformation von FeOEP-Cl zu FeTBP auf Cu(111) durch eine schrittweise Dehydrogenisierung der acht Ethylgruppen erzielt werden. STM Daten konnten einen schrittweisen elektrocyclischen Prozess zeigen, wobei die Zwischenprodukte mit einem, zwei oder drei Benzopyrrolen beobachtet werden konnten, wenn für eine vollständige Transformation zu niedrige Heiztemperaturen oder zu kurze Heizperioden gewählt wurden. Durch eine statistische Auswertung mit mehr als 10.000 Molekülen konnte eine mittlere Aktivierungsenergie von $E_A = 1.4 \text{ eV} \pm 0.05 \text{ eV}$ für die drei Prozesse von Dechlorierung, Dehydrogenisierung und elektrocyclischem Ringschluss bestimmt werden. Durch Vergleich mit Van-der-Waals-korrigierten DFT Simulationen konnte der finale Zustand der Umwandlung für die neue Spezies eindeutig bestimmt werden: Tetrabenzo-Fe(II)-Porphyrin. Eine

gezielte thermisch induzierte Dechlorierung ohne gleichzeitige Dehydrogenisierung der Moleküle ist auf Cu(111) nicht möglich.

Die Transformation von FeOEP-Cl zu FeTBP mit 16 unterschiedlichen Zwischenzuständen bzw. 40 verschiedenen Adsorptionskonfigurationen wurde im Detail experimentell und theoretisch analysiert. Die Entwicklung der Population der verschiedenen Zustände kann hinreichend genau beschrieben werden. In guter Näherung kann die Dehydrogenisierung als lokaler Prozess identifiziert werden. Dieser ist unabhängig davon, ob an demselben Molekül zuvor ein oder mehrere Benzolringe ausgebildet wurden. Ebenso ist die Dechlorierung unabhängig vom Grad der Dehydrogenisierung. Die zweite Dehydrogenisierung und der anschließende electrocyclische Ringschluss an derselben Gruppe besitzen eine größere Rate als die Initialreaktion, so dass vergleichsweise mehr Moleküle mit Benzolringen als Moleküle mit Vinylgruppen beobachtet werden. Die Raten der Dehydrogenisierung wachsen an, wenn ein Molekül dechloriert ist. Dies deutet darauf, dass die Wechselwirkung mit dem Substrat größer ist, d.h. die katalytischen Eigenschaften der Kupferoberfläche verstärkt wird.

Die unterschiedlichen Schritte einer chemischen Reaktion können durch die Beobachtung eines großen Ensembles von Molekülen analysiert werden, wenn dem System ausreichend Zeit für die Ausbildung von Zwischen- und Endzuständen gegeben wird. Immer, wenn die individuellen Zwischenzustände durch STM oder einer anderen Technik eindeutig identifiziert werden können, kann die beobachtete Population mit der Vorhersage eines Modells verglichen werden, um Hypothesen über den Mechanismus der Reaktion, der involvierten Raten, der Aktivierungsenergie usw. zu verifizieren. Sobald ein Modell für den Mechanismus solch einer Reaktion entwickelt worden ist können Vorhersagen für andere Parameter aufgestellt werden, wie z.B. Zeitdauern, Temperaturen oder Konzentrationen.

Eine schrittweise Erhöhung der Heiztemperatur nach einer vollständigen Umwandlung von FeOEP-Cl zu FeTBP bewirkt zunächst die Ausbildung einer Kettenstruktur mit leicht zueinander versetzten Molekülen. Anschließend bilden sich Cluster aus, deren Größe mit der Heiztemperatur wächst. TDS von FeOEP-Cl und FeTBP im Submonolagenregime auf Cu(111) war nicht erfolgreich.

STM INDUZIERTE MANIPULATION VON OCTAETHYLPORPHYRIN-EISEN(III)-CHLORID AUF $\text{Cu}(111)$

Mit Hilfe des STM ist eine lokale Manipulation auf atomarer Skala möglich. So konnten neben dem Verschieben und Aufheben eines Moleküls[185, 186] auch chemische Reaktionen induziert werden.[135]

Basierend auf den bisherigen Resultaten ergeben sich in diesem Zusammenhang folgende Fragestellungen¹:

1. Kann eine Dechlorierung eines FeOEP-Cl auf $\text{Cu}(111)$ durch Manipulation mit Hilfe des STMs erreicht werden? Wenn ja, welchen Einfluss hat das verwendete Spitzenmaterial?
2. Kann eine Dehydrogenisierung eines FeOEP-Cl/FeOEP durch Manipulation mit Hilfe des STMs erreicht werden? Auch hier stellt sich die Frage nach dem Einfluss des Materials.
3. Ist eine schrittweise Transformation eines FeOEP-Cl zu einem FeTBP mittels Manipulation des STMs möglich?

Die in diesem Kapitel vorgestellten STS² Experimente werden normalerweise mit $\frac{dI}{dU}$ Spektren verknüpft, da diese einen direkten Zugriff auf die lokale Zustandsdichte der Probe liefern. Aufgrund technischer Probleme war eine $\frac{dI}{dU}$ -Spektroskopie im vorliegenden Fall nicht möglich.

8.1 DECHLORIERUNG

Resultate

Zunächst wurde eine 0.2 ML FeOEP-Cl/ $\text{Cu}(111)$ Probe bei $T = 80$ K präpariert und mit dem STM individuell adsorbierte FeOEP-Cl bzw. FeOEP identifiziert. Die STM Spitze wurde oberhalb des molekularen Zentrums bzw. oberhalb des Chlorliganden positioniert. Anschließend wurde mittels Tunnelspektroskopie (STS) versucht, eine Manipulation des Liganden zu erzielen.

Um potentielle Parameterabhängigkeiten der STM-Spitze zu charakterisieren, wie z.B. unterschiedlich geformte Apizes oder chemische Reaktivitäten, wurden verschiedene W- und PtIr-Spitzen verwendet³. Sämtliche STS Messungen beginnen bei dem

¹ Einige der in diesem Kapitel präsentierten Resultate wurde schon in der Masterarbeit von Nico Schmidt vorgestellt.[130]

² engl. für Scanning Tunneling Spectroscopy

³ Der Drahtdurchmesser beträgt hier W:100 μm bzw. PtIr: 25 μm .

jeweiligen minimalen Wert der Tunnelspannung. Die Tunnelspannung steigt bis zum gewählten Maximalwert linear an. In den gezeigten I-U-Kennlinien wird dies als Hinweg (schwarz) bezeichnet. Anschließend wird die Spannung von dem Maximalwert mit derselben konstanten Rate auf den Ausgangswert reduziert. Dies wird in den I-U-Kennlinien jeweils als Rückweg (rot) bezeichnet.

Abbildung 56a zeigt typische I-U-Kennlinien unter Verwendung einer W-Spitze von Cu(111) FeOEP-Cl. Die Kennlinie der Cu(111) Oberfläche weist ein Plateau zwischen $U_{\text{Bias}} = -0.5 \text{ V}$ und $U_{\text{Bias}} = -0.75 \text{ V}$ auf sowie ein weiteres deutliches Abflachen der Steigung oberhalb von $U_{\text{Bias}} = -1.3 \text{ V}$. Damit zeigt die Kennlinie keine der typischen rein metallischen Eigenschaften. Die I-U-Kennlinien des Moleküls bzw. des Chlorliganden weisen ein deutlich höheres Rauschniveau als die der Cu(111) Oberfläche auf. Hin- und Rückweg der Kennlinien sind identisch.

Ein direkter Vergleich typischer Kennlinien⁴ von FeOEP und FeOEP-Cl ist in Abb.56b zu sehen. Die Kennlinien der dechlorierten Spezies besitzen einen um den Faktor drei größeren Rauschniveau. Beide Kennlinien haben zunächst einen identischen Verlauf. Ab einem Wert von $U_{\text{Bias}} \approx -1.7 \text{ V}$ weisen die Kennlinien der chlorierten Spezies eine leicht erhöhte Steigung auf.

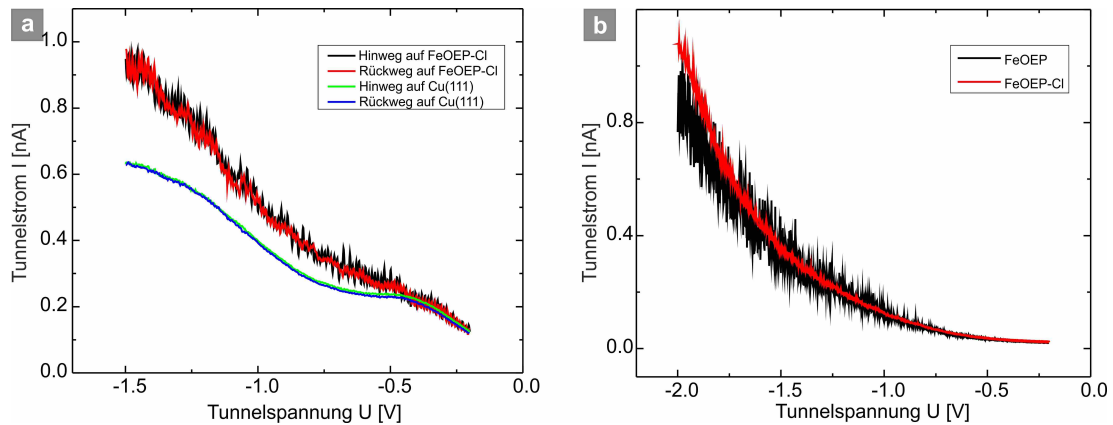


Abbildung 56: I-U-Kennlinien bei $T = 80 \text{ K}$ mit $I_0 = 100 \text{ pA}$. Die Kennlinien wurden mit einer (a) W- und (b) PtIr-Spitze aufgenommen. (a) Vergleich zwischen dem Zentrum eines FeOEP-Cl und der Cu(111) Oberfläche. Die Kennlinie der Cu(111) Oberfläche offenbart einen nicht-metallischen Charakter der Spitze. Die Kennlinie des FeOEP-Cl besitzt einen größeren Absolutwert des Stroms, sowie ein verstärktes Rauschniveau. (b) Die Kennlinien der FeOEP besitzen ein deutlich größeres Rauschniveau. Ab $U_{\text{Bias}} = -1.7 \text{ V}$ weisen die Kennlinien der FeOEP-Cl eine leicht erhöhte Steigung auf.

In Abb.57a ist ein FeOEP-Cl in der „Up-Down“-Konfiguration zu sehen. Nach STS, unter Verwendung einer W-Spitze auf dem Molekül(zentrum), zeigt das anschließende STM Bild dasselbe Molekül mit einer Vertiefung im Zentrum. Zusätzlich erfährt das Molekül eine Konfigurationsänderung in die „All-Up“-Konfiguration. Zwischen den beiden Konfigurationen liegt eine Winkeldifferenz der Symmetrieachse des Moleküls von ca. 6° vor. Zudem scheint das Molekül nur noch sieben intakte Ethylgruppen zu besitzen (s. weißer Pfeil). Die korrespondierende I-U-Kennlinie (Abb.57c) zeigt auf

⁴ Die gezeigten Kennlinien sind durch Mittelung über 20 individuelle aufeinanderfolgende Spektren entstanden.

dem Rückweg ein Ereignis, d.h. eine plötzliche Änderung des Tunnelstroms bei ca. $U_{\text{Bias}} - 2.6$ V. Die Abbildungen 57(d-f) zeigen weitere I-U-Kennlinien einer erfolgreichen Manipulation des Chlorliganden. Eine gemeinsame bzw. einheitliche Charakteristik kann nicht festgestellt werden. Die Ereignisse treten bei Hin- und Rückweg zufällig verteilt auf. Es konnte festgestellt werden, dass für eine Manipulation des Chlorliganden eine Tunnelspannung $U_{\text{Bias}} \geq -2$ V nötig ist. Bei Werten der Tunnelspannung von $U_{\text{Bias}} \geq -2.8$ V wird das Molekül von der Oberfläche entfernt. Für die Manipulation des Chlorliganden mittels STS unter Verwendung verschiedener W-Spitzen liegt eine Erfolgsrate von ca. 40% vor. Mittels PtIr-Spitzen konnte keine erfolgreiche Manipulation des Chlorliganden erreicht werden. Nach einer erfolgreichen Manipulation weisen die STM Spitzen oft Instabilitäten im Tunnelstrom auf.

Eine Änderung der Adsorptionskonfiguration, wie in Abb.57(a-b), konnte nicht bei jedem erfolgreichen Manipulationsexperiment beobachtet werden, obwohl in den meisten Situation eine oder mehrere plötzliche Änderungen des Tunnelstroms bei unterschiedlichen Tunnelspannungen auftraten. Die Mehrzahl der manipulierten Moleküle zeigen ein verändertes Adsorptions- bzw. Diffusionsverhalten, d.h. das Molekül konnte erst eindeutig identifiziert werden, nachdem es an einer monoatomaren Stufenkante, einem Defekt oder einem Cluster re-adsorbiert wurde.

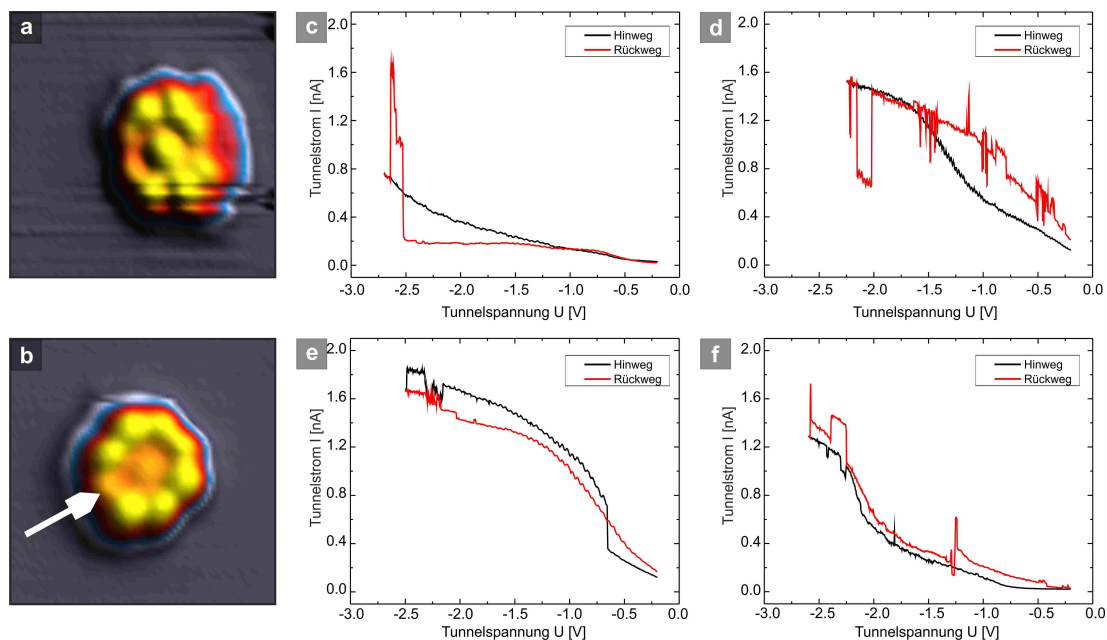


Abbildung 57: Exemplarische STM Bilder und I-U-Kennlinien einer Manipulation des Chlorliganden unter Verwendung einer W-Spitze bei $T = 80$ K. Die Parameter der STM Bilder sind (a) $U = -0.2$ V, $I = 120$ pA und (b) $U = -1$ V, $I = 120$ pA. Das FeOEP-Cl Molekül befindet sich zunächst in der „Up-Down“-Konfiguration (a). Nach der STS auf dem FeOEP-Cl adsorbiert das Molekül (FeOEP) in der „All-Up“-Konfiguration. Zudem scheint eine Ethylgruppe zu fehlen (siehe weißer Pfeil). (c-f) I-U-Kennlinien erfolgreicher Manipulationen des Chlorliganden. Für sämtliche Kennlinien gilt: $I_0 = 120$ pA. (c) Korrespondierende Kennlinie zu der in (a-b) gezeigten Manipulation. Die Kennlinien (d-f) zeigen weitere erfolgreiche Dechlorierungen von FeOEP-Cl, die mit unterschiedlichen W-Spitzen aufgenommen worden sind. Es konnten keine Charakteristiken in den Kennlinien festgestellt werden.

Neben STS konnte eine Manipulation des Chlorliganden auch mit einem Spannungspuls unter Verwendung einer W-Spitze erzielt werden. Dazu wird über dem Zentrum des Moleküls bei einer Tunnelspannung von $U = -1$ V für $t = 100$ ms ein Spannungspuls $U_p = -2.5$ V angelegt. Abbildung 58 zeigt ein Molekül vor (a) und nach (b) einer Manipulation des Chlorliganden. Dabei befindet sich das Molekül zunächst in der „Up-Down“-Konfiguration. Nach erfolgreicher Manipulation erleidet das Molekül einen Konfigurationswechsel und adsorbiert in der „All-Up“-Konfiguration. Zusätzlich scheint das Molekül nur noch sieben intakte Ethylgruppen (siehe Pfeil) zu besitzen. Spannungspulse, die deutlich größer sind, resultieren in einer Entfernung bzw. Zerstörung des Moleküls, während deutlich kleinere Werte das Molekül unverändert belassen. Mit dieser Methode konnte eine Erfolgsquote von 30% erzielt werden. Die Dauer des Spannungspulses hat keinen signifikanten Einfluss auf die Erfolgsrate. Experimente unter Verwendung einer PtIr-Spitze waren nicht erfolgreich, d.h. der Chlorligand konnte nicht manipuliert werden.

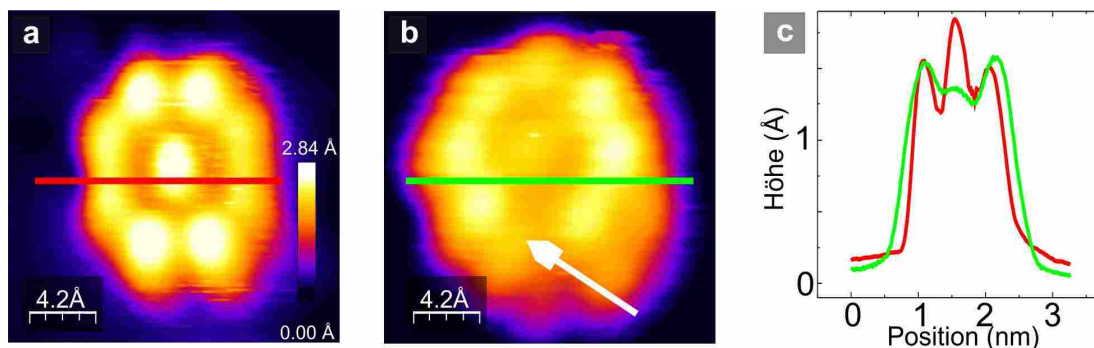


Abbildung 58: Manipulation des Chlorliganden mittels Spannungspuls. STM Bilder ($U = -1$ V, $I = 100$ pA, $T = 80$ K) vor (a) und nach (b) der Manipulation. Ein Spannungspuls von $U_p = -2.5$ V bei einer Tunnelspannung von $U_{\text{Bias}} = -1$ V für $t = 100$ ms bewirkt eine Manipulation des Chlorliganden, sowie einen Wechsel der Adsorptionsgeometrie von der „Up-Down“- in die „All-Up“-Konfiguration. (c) Linienprofil des Moleküls vor (rot) und nach (grün) der Manipulation.

Diskussion

Um eine gezielte Manipulation des Chlorliganden durchzuführen, ist ein gutes Auflösungsvermögen der molekularen Struktur unabdingbar. Mit einer rein metallischen Spitze ist das Auflösen der einzelnen Ethylgruppen, sowie des Chlorliganden, nicht zu realisieren. Eine Reihe von *in-situ* Präparationen (s. Kap. 3) waren nötig, um ein akzeptables Auflösungsvermögen zu erreichen. Damit einhergehend deuten die I-U-Kennlinien dieser präparierten Spitze auf kein rein metallisches Verhalten hin, so dass stets ein Plateau in der Kennlinie detektiert wurde. Dies deutet auf ein nicht-metallisches Material am Spitzenapex hin. In der Literatur wird dies mit funktionalisierten Spitzen umschrieben. So konnten z.B. Gross *et al.* mit einer CO-funktionalisierten Spitze die chemische Struktur eines Moleküls auflösen.[187] Kubitcka *et al.* war es möglich spinpolarisierte Tunnelmikroskopie mit Fe- bzw. Co-funktionalisierten STM-Spitzen zu betreiben.[188] In dem hier vorgestellten Experi-

ment ist es daher wahrscheinlich, dass ein Molekül oder Fragmente des Moleküls am Spitzenapex vorhanden sind.

Die I-U-Kennlinien von FeOEP-Cl und FeOEP zeigen einen linearen Anstieg im Bereich des Plateaus der Cu(111) Kennlinien. Bartels *et al.* konnten zeigen, dass sich die Kennlinien von CO mit einer CO-funktionalisierten STM Spitze deutlich von einer rein metallischen Spitze unterscheiden. Dabei wurde der Unterschied der elektronischen Zustandsdichte u.a. durch eine Molekül-Molekül-Wechselwirkung erklärt.[45] Dies stärkt die Annahme, dass sich an der Spitze ein Molekül bzw. Teile des Moleküls befinden.

Die I-U-Kennlinie beider molekularer Spezies zeigen ein erhöhtes Rauschniveau im Vergleich zur Cu(111) Oberfläche. In der Literatur wurde dieses Phänomen bei STS von Molekülen oder Atomen häufig beobachtet. Ein verstärktes Rauschniveau bzw. Wechseln von Zuständen in der zeitlich aufgelösten STS werden mit einer Rotation[16, 18, 20], molekularen bzw. atomaren Bewegungen[189–191] und Vibrationen[192] des untersuchten Moleküls in Verbindung gebracht. Temperaturabhängige Diffusionsexperimente von FeOEP-Cl/FeOEP (s. Kap.6.2) konnten zeigen, dass FeOEP bei $T = 80$ K ein ausgeprägtes Diffusionsverhalten besitzen. Vor einem „richtigen“ Diffusionsprozess, d.h. einer Veränderung der Adsorptionsposition, wird das Molekül kleine „Zitterbewegungen“ vollführen. Somit kann das erhöhte Rauschniveau in den I-U-Kennlinien von FeOEP mit diesen Bewegungen bzw. der Molekül-Substrat-Wechselwirkung erklärt werden.

Während der Experimente konnten vier Moleküle, die in der „All-Up“-Konfiguration adsorbiert sind, und sechs Moleküle, die in der exklusiv bei tiefen Temperaturen gefundenen „Up-Down“-Konfiguration adsorbiert sind, dechloriert werden. Neben der Modifikation des Chlorliganden konnte bei den Molekülen in der „Up-Down“-Konfiguration ein Wechsel der Adsorptionsgeometrie in die „All-Up“-Konfiguration beobachtet werden. Außerdem liegen für die Moleküle bei den so beobachteten Konfigurationswechseln unterschiedliche Winkel relativ zur Substratachse vor. Diese variierten zwischen 5° und 20° und entsprechen nicht dem zu erwartenden 15° Winkel. Daher müssen die Moleküle eine starke Wechselwirkung mit der STM-Spitze erfahren haben, so dass diese ungewöhnliche Adsorptionsgeometrie erreicht wird.

Eine Vielzahl der modifizierten Moleküle zeigen eine starke Diffusion. Eine erfolgreiche Manipulation konnte in manchen Fällen erst bestätigt werden, nachdem das Molekül an einem Defekt oder einer atomaren Stufenkante adsorbiert ist und im STM Bild wiedergefunden wurde. Auf den Terrassen befindliche, manipulierte, ortsfeste FeOEP zeigen eine fehlende Ethylgruppe. Aus Kapitel 7 ist bekannt, dass solch modifizierte Moleküle bei $T = 80$ K ortsfest sind.

Wird einem Molekül mittels einer STM Spitze Energie⁵ zugefügt, so kann z.B. eine Rotation[18], eine Vibrationsschwingung[192], ein Aufbrechen einer atomaren Bindung[193] oder eine schrittweise chemische Reaktion[135] beobachtet werden. Somit ist die Modifikation des Chlorliganden ein weiteres Beispiel der präzisen Manipulation auf atomarer Skala unter Verwendung eines STMs.

Im Zuge der Experimente konnten keine spezifischen Charakteristiken in den I-U-Kennlinien für eine Manipulation des Chlorliganden festgestellt werden. Es konnten lediglich Richtwerte für die minimale und maximale Tunnelspannung ermittelt wer-

⁵ Im Form von Elektronen

den ($-2.0 \text{ V} < U < -2.8 \text{ V}$). Eine Überschreitung des Maximalwertes resultiert in einem Entfernen des Moleküls von der Oberfläche. Die benötigten Tunnelspannungen für eine erfolgreiche Dechlorierung bzw. eine Entfernung des Moleküls, liegen meist nur um $\Delta U = 0.15 \pm 0.05 \text{ V}$ auseinander. Das entfernte Molekül befindet sich vermutlich am Spitzenapex, da für weitere Experimente stets eine erneute Spitzenpräparation nötig war.

Die Form des Spitzenapex und der Grad der Benetzung mit organischem Material spielen eine große Rolle. Die Kennlinien zweier aufeinanderfolgender Moleküle, unter Verwendung derselben Spitze und Messparametern, unterscheiden sich stets. Der Startwert des Tunnelstroms I_0 bzw. der Tunnelspannung U_0 haben keinen signifikanten Einfluss auf die Erfolgsrate. Entscheidend ist nur die Energie der „tunnelden“ Elektronen. Es scheint eine Energiebarriere für die Dechlorierung zu existieren.

Es ist zu vermuten, dass die Geometrie des Spitzenapex sowie die chemische Reaktivität einen Einfluss besitzt. Mit zunehmender Anzahl von Manipulationen bzw. Manipulationsversuchen ergibt sich eine Verschlechterung des Auflösungsvermögens der Spitze. Es entstehen z.B. Doppel- oder Mehrfachspitzen⁶. Dabei hat sich herausgestellt, dass solche Spitzen keine erfolgreiche Dechlorierung ermöglichen.

Unter Verwendung einer PtIr-Spitze konnte bei gleichen Parametern keine Dechlorierung, sondern lediglich eine Entfernung des Moleküls erreicht werden. Somit beeinflusst zusätzlich zur Geometrie des Spitzenapex, auch das verwendete Spitzenmaterial die Manipulation. Die Dechlorierung wird also nicht exklusiv durch die induzierten Elektronen, sondern auch durch die chemischen Eigenschaften der Spitze bestimmt. Dies ist allerdings nicht überraschend, da PtIr-Spitzen eine geringere Reaktivität als W-Spitzen besitzen.[194]

Eine Dechlorierung mittels eines kurzzeitigen Spannungspulses konnte ebenfalls gezeigt werden. Die zuvor beobachteten (weiteren ungewollten) Manipulationen, wie die Änderung der Adsorptionsgeometrie, sowie teilweise fehlende Ethylgruppen, konnte auch hier beobachtet werden. Die benötigten Spannungspulse liegen im Bereich von $U = -2.5 \text{ V}$ und somit in dem Regime, dass bei der STS beobachtet wurde. Mit zunehmender Anzahl von Manipulationen bzw. Manipulationsversuchen hat sich auch hier das Auflösungsvermögen der Spitze stark verändert. Ähnlich zu der Manipulation durch STS ist das veränderte Auflösungsvermögen der Sensorspitze auch hier für eine weitere erfolgreiche Manipulation hinderlich.

8.2 DEHYDROGENATION

Resultate

In Abbildung 59 ist unter Verwendung einer PtIr-Spitze die Manipulation einer Ethylgruppe eines FeOEP-Cl dargestellt. Nach STS auf der oberen linken Ethylgruppe (s. Abb.59a-b) scheint diese entfernt worden zu sein. Die korrespondierende I-U-Kennlinie (s. Abb.59c, durchgezogen) zeigt eine plötzliche Änderung des Tunnelstroms zwischen $U = -1 \text{ V}$ und $U = -1.4 \text{ V}$. Im Gegensatz zu den vorherigen Experimenten mit dem Chlorliganden zeigen Hin- und Rückweg außerhalb des Intervalls eine recht gute Übereinstimmung. Die Manipulation einer Ethylgruppe bewirkt keine Konfigurationsänderung der Adsorptionsgeometrie des Moleküls. Die gestrichel-

⁶ Bei diesen Spitzen werden Objekte mehrfach abgebildet.

te Linie in Abb.59c zeigt ein weiteres Beispiel einer Manipulation einer Ethylgruppe unter Verwendung derselben PtIr Spitze und derselben Parameter. Gemeinsame Charakteristiken der Kennlinien für die Prozesse können nicht festgestellt werden, d.h. die Prozesse finden energetisch erratisch verteilt statt. Es kann jedoch festgehalten werden, dass für eine Manipulation einer Ethylgruppe für die Tunnelspannung $-2 \text{ V} \leq U_{\text{Dehydro}} \leq -1 \text{ V}$ gilt. Eine erfolgreiche Manipulation einer Ethylgruppe konnte sowohl unter Verwendung einer PtIr- als auch einer W-Spitze mit einer Erfolgsquote von ca. 20 – 25% erreicht werden.

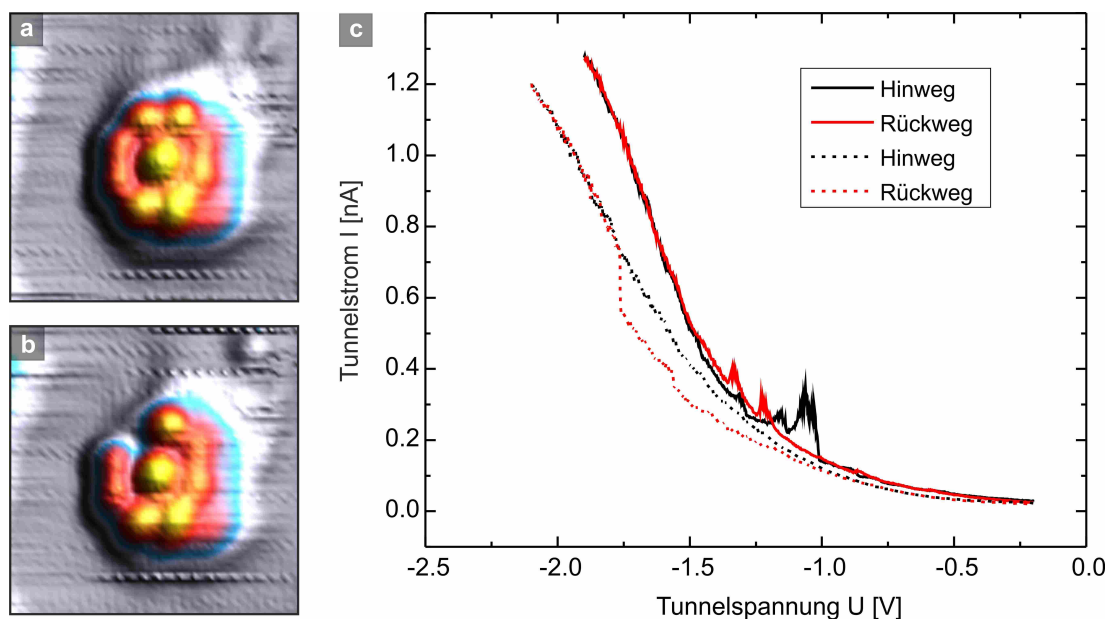


Abbildung 59: Beispiel der Manipulation einer Ethylgruppe. Die STM Aufnahmen ($U = -1 \text{ V}$, $I = 120 \text{ pA}$) wurden vor (a) und nach (b) der Manipulation bei $T = 80 \text{ K}$ mit einer PtIr-Spitze erstellt. (a) FeOEP-Cl in der „Up-Down“-Konfiguration. Es sind deutlich die acht einzelnen Ethylgruppen zu erkennen. (b) Nach STS auf der oberen linken Ethylgruppe scheint dieses zu fehlen. Das Molekül erleidet keine Konfigurationsänderung. (c) I-U-Kennlinie der Manipulation von Ethylgruppen. Die durchgezogene Linie korrespondiert zu den STM Aufnahmen (a-b), die gestrichelte Linie zeigt eine weitere Manipulation einer Ethylgruppe. Die Prozesse finden erratisch auf Hin- und Rückweg verteilt statt. Es gilt: $-1 \text{ V} \leq U_{\text{Dehydro}} \leq -2 \text{ V}$.

Abb.60(a-e) zeigen eine schrittweise Manipulation eines FeOEP-Cl bei $T = 80 \text{ K}$, unter Verwendung einer W-Spitze. Das Molekül adsorbiert zunächst in der „Up-Down“-Konfiguration (Abb.60a). Nach STS auf einer Ethylgruppe des Moleküls weist diese ein verändertes Erscheinungsbild auf. Das Molekül unterliegt keiner Konfigurationsänderung (Abb.60b). Nach STS auf der benachbarten Ethylgruppe kann ein Feature an der Position der modifizierten Ethylgruppen beobachtet werden (s. Abb.60c). Ferner erleidet das Molekül eine Rotation um ca. 10° . STS an der Position des Features lässt dieses verschwinden. Zusätzlich erfährt das Molekül eine Konfigurationsänderung in die „All-Up“-Konfiguration inklusive der erwarteten Rotation des Moleküls um 15° relativ zu einer Substratachse (Abb.60d). Eine anschließende Modifikation des Chlorliganden (s. Abb.60e) bewirkt eine erneute Konfigurationsänderung in eine „Up-Down“-Konfiguration, sowie eine Rotation um ca. 35° . In Abb.60f ist ein aus Ka-

pitel 7 teilweise transformiertes chloriertes Molekül mit sechs intakten Ethylgruppen und einem Benzolring zum Vergleich dargestellt.

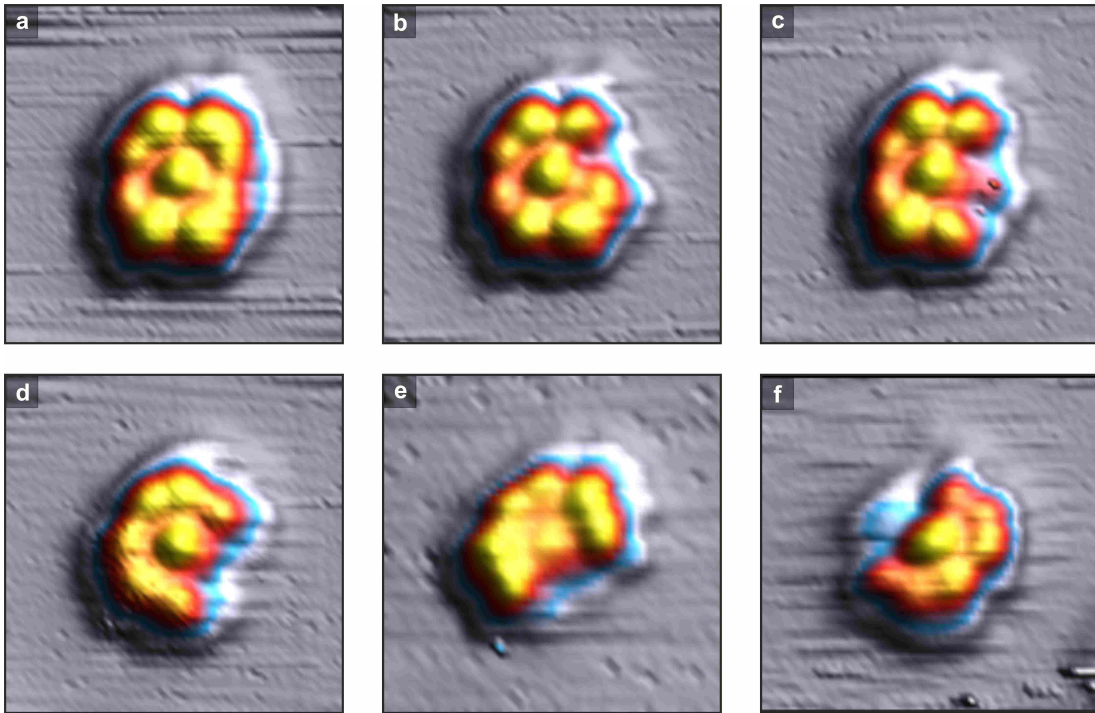


Abbildung 60: Schrittweise Manipulation der Ethylgruppen sowie des Chlorliganden eines FeOEP-Cl. Die STM Daten wurden bei $T = 80$ K unter Verwendung einer W-Spitze erstellt. Es wurden folgende Parameter verwendet: (a-e) $U = -0.2$ V, $I = 120$ pA und (f) $U = -1$ V, $I = 120$ pA. (a) Zunächst liegt ein FeOEP-Cl in der „Up-Down“-Konfiguration vor. (b) Nach STS einer Ethylgruppe scheint dieses zu fehlen. (c) Nach einer Manipulation der benachbarten Ethylgruppe scheint diese ebenfalls zu fehlen. An der Position der ehemaligen intakten Ethylgruppe ist ein Feature zu erkennen. Zusätzlich kann eine Rotation des Moleküls um 10° festgestellt werden. (d) Nach weiteren STS über diesem Feature, kann dieses nicht mehr beobachtet werden. Zudem liegt das Molekül nun in der „All-Up“-Konfiguration vor (inklusive einer Drehung um 15° relativ zu einer Substratachse). (e) Nach einer Manipulation des Chlorliganden erfährt das Molekül eine weitere Rotation um 35° , sowie eine erneute Änderung in die „Up-Down“-Konfiguration. (f) Beispiel eines thermisch induzierten teilweise transformierten Moleküls. Das topographische Feature wird hier mit einem Benzolring assoziiert.

In Abbildung 61 sind die korrespondierenden I-U-Kennlinien der schrittweisen Manipulation des FeOEP-Cl gezeigt. Bei der sukzessiven Manipulation der beiden benachbarten Ethylgruppen werden jeweils zwei schlagartige Änderungen des Tunnelstroms auf dem Rückweg beobachtet (Abb. 61(a-b)). Beide Ereignisse finden bei verschiedenen Energien statt. In den korrespondierenden I-U-Kennlinien oberhalb des Features ist ein einzelnes Ereignis auf dem Hinweg zu beobachten (Abb. 61c). Die benötigte Energie bzw. Tunnelspannung liegt im Bereich einer Manipulation einer Ethylgruppe. Die I-U-Kennlinie der Manipulation des Chlorliganden zeigt das bekannte statistische Verhalten. Insgesamt ist festzuhalten, dass die benötigte Energie bzw. Tunnelspannung für die Modifikation einer Ethylgruppe im Vergleich zu einer

Modifikation des Chlorliganden deutlich geringer ist: $U_{\text{Chlor}} \approx -2.5 \text{ V} < U_{\text{Ethyl}} \approx -2.0 \text{ V}$.

Diskussion

In den I-U-Kennlinien der Manipulation einer Ethylgruppe können keine charakteristischen Merkmale festgestellt werden. Hin- und Rückweg der Kennlinien besitzen einen ähnlichen Verlauf, d.h. dass die Spitze keine signifikante Modifikation, wie z.B. bei der Manipulation des Chlorliganden, erfährt. Dies könnte damit assoziiert werden, dass die benötigte Wechselwirkung zwischen Spitze und Ethylgruppe im Vergleich zum Chlorliganden geringer ist. Anders formuliert: der Chlorligand ist stärker an das Molekül gebunden.

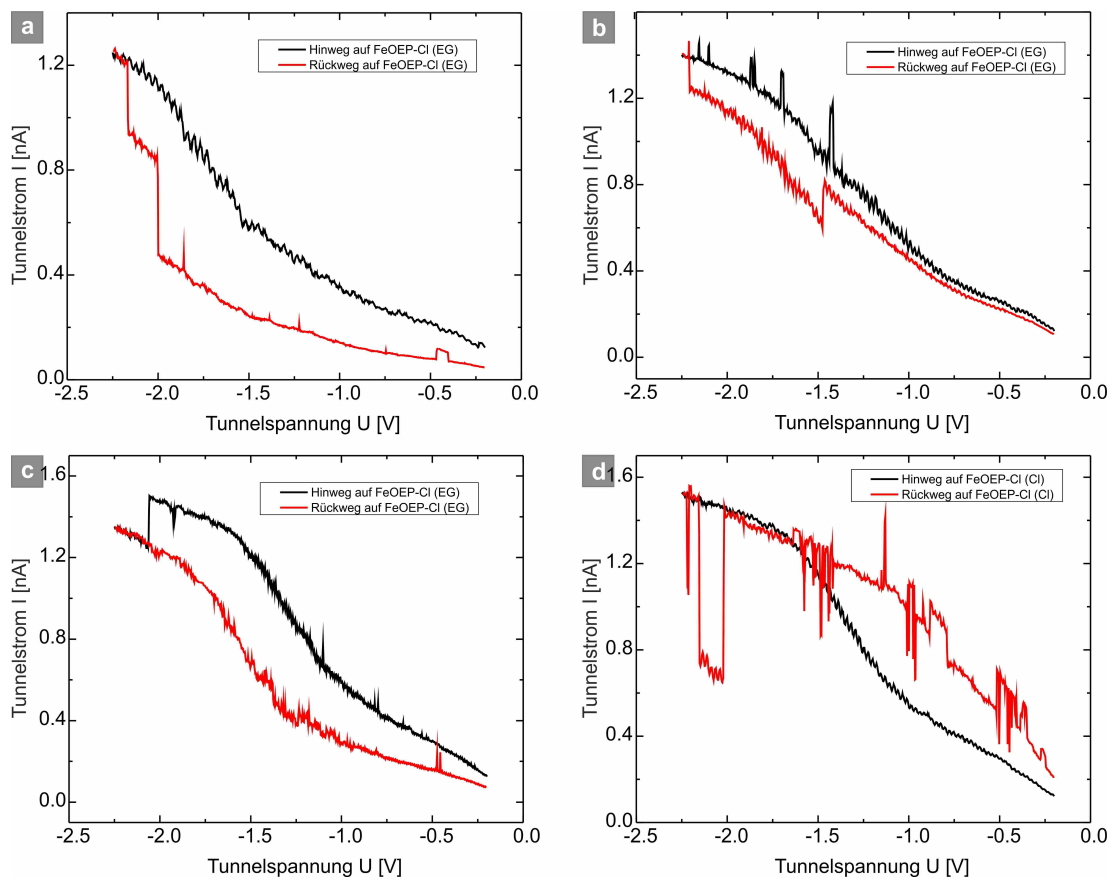


Abbildung 61: Korrespondierende I-U-Kennlinien ($I_0 = 120 \text{ pA}$) der schrittweisen Manipulation des FeOEP-Cl aus Abb.60. (a) I-U-Kennlinie der ersten Manipulation. Auf dem Rückweg sind zwei plötzliche Änderungen des Tunnelstroms zu beobachten. (b) I-U-Kennlinie der Manipulation der zweiten Ethylgruppe. Ebenfalls können zwei Ereignisse auf dem Rückweg beobachtet werden. (c) I-U-Kennlinie der Konfigurationsänderung sowie dem Verlust des Features im Bereich der manipulierten Ethylgruppen. Das singuläre Ereignis findet auf dem Hinweg statt. (d) I-U-Kennlinie der Manipulation des Chlorliganden, sowie der erneuten Drehung und Änderung der Adsorptionsgeometrie. Es können einige erratisch verteilte Prozesse auf dem Rückweg beobachtet werden. Es bleibt festzuhalten, dass gilt: $U_{\text{Chlor}} \approx -2.5 \text{ V} < U_{\text{Ethyl}} \approx -2.0 \text{ V}$.

Die benötigte Tunnelspannung ist deutlich geringer als bei der Manipulation des Chlorliganden. Daher wurden die Moleküle deutlich seltener unabsichtlich von der Probe entfernt. Dies impliziert ebenso eine geringere Wahrscheinlichkeit das Auflösungsvermögen der STM-Spitze zu verringern. Die Manipulation der Ethylgruppen war sowohl mit W- als auch PtIr-Spitzen möglich. Platin besitzt sehr starke katalytische Eigenschaften.[195–197] Daher kann angenommen werden, dass die PtIr-Spitze mit den H-Atomen der Ethylgruppe interagiert und diese - im Gegensatz zu dem Chlorliganden - manipulieren kann. Des Weiteren haben die H-Atome sehr wahrscheinlich eine geringere Tendenz an der Spitze zu adsorbieren. Vielmehr werden diese die Oberfläche nach Aufbrechen der Bindung verlassen.

Die Manipulation einer Ethylgruppe bewirkt generell keine Konfigurationsänderung eines Moleküls, d.h. ein Molekül verbleibt nach einer erfolgreichen Manipulation in der „Up-Down“-Konfiguration. Dies ist auch nicht verwunderlich, da die Aktivierungsenergie für das Aufbrechen der Bindung des Chlorliganden größer ist als (die benötigte Aktivierungsenergie) für das Aufbrechen der Bindung der H-Atome in einer Ethylgruppe. Bei der Dechlorierung wird dem Molekül insgesamt deutlich mehr Energie zugeführt, so dass zusätzlich ein Konfigurationswechsel induziert werden kann.

Durch die schrittweise Manipulation zweier benachbarter Ethylgruppen entsteht ein Feature, das einem Benzolring - wie bei der thermisch induzierten Dehydrogenisierung von FeOEP-Cl - zugeordnet werden könnte. Somit könnte die Spitze eine Dehydrogenisierung und einen anschließenden elektrocyclischen Ringschluss bewirken, um einen Benzolring zu erzeugen. Eine eindeutige Identifikation dieses Features war im Rahmen dieses Experimentes nicht möglich, da das Feature stets durch weiterführende STS entfernt worden ist.

8.3 SPITZENEFFEKTE

Im Zuge der Manipulationsexperimente von FeOEP-Cl konnten einige reproduzierbare Modifikationen der jeweiligen verwendeten STM Spitze beobachtet werden.⁷

8.3.1 Modifikation einer PtIr-Spitze

Resultate

Abbildung 62 zeigt eine Modifikation einer PtIr-Spitze, während des Versuchs einer Manipulation des Chlorliganden mittels STS. Abb.62(a,b) zeigt STM Bilder vor (a) und nach (b) dem Versuch der Manipulation. Die korrespondierenden I-U-Kennlinien sind in Abb.62c dargestellt. Die fünfte zeitlich aufeinanderfolgende Kennlinie zeigt auf Hin- und Rückweg bei unterschiedlichen Tunnelspannungen eine sprunghafte Änderung des Tunnelstroms. Auf dem Hinweg ergibt sich zunächst bei ca. $U = -2.2$ V ein sprunghafter Anstieg des Tunnelstroms um ca. $I = 0.3$ nA. Anschließend erfolgt auf dem Rückweg bei ca. $U = -1.9$ V ein plötzlicher starker Abfall des Tunnelstroms von $I = 1.45$ nA auf $I = 0.2$ nA. Die nachfolgenden Kennlinien weisen keine weiteren sprunghaften Ereignisse auf und besitzen ein deutlich geringeres

⁷ Diese Effekte wurden teilweise in der Masterarbeit von Nico Schmidt vorgestellt.[130]

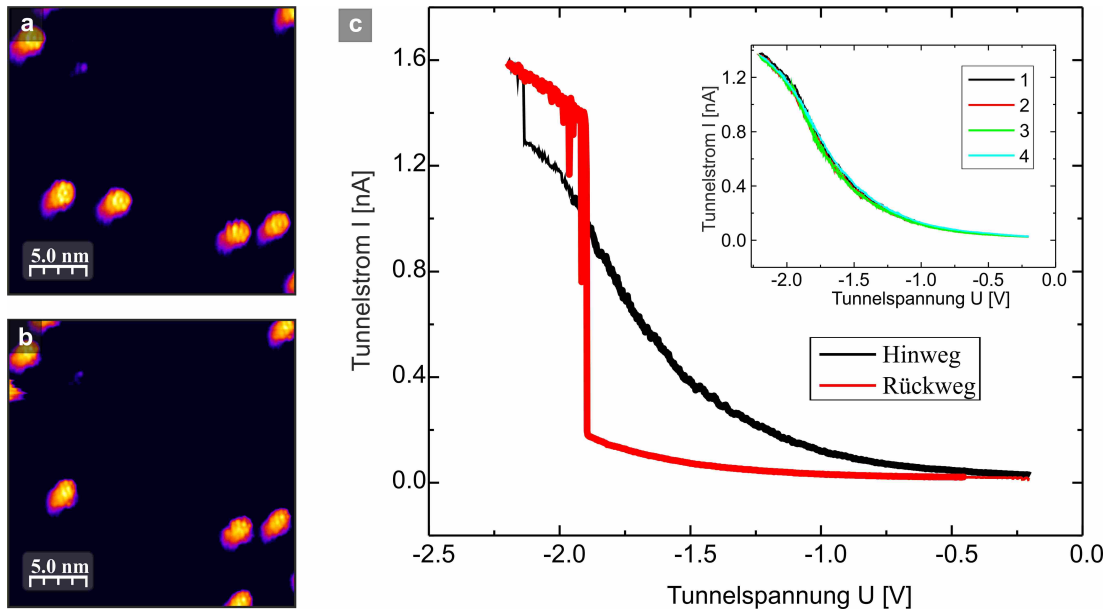


Abbildung 62: Modifikation einer PtIr-Spitze: (a-b) STM Bilder ($U = -1$ V, $I = 0.1$ nA, $T = 80$ K) eines FeOEP-Cl auf Cu(111) vor (a) und nach der Manipulation (b). Das untersuchte Molekül ist auf der Oberfläche nicht mehr zu beobachten. (c) I-U-Kennlinie über dem Zentrum des Moleküls. Auf Hin- und Rückweg der Kennlinie sind sprunghafte Änderungen im Tunnelstrom zu erkennen. Einschub: Serie von zeitlichen aufeinanderfolgenden I-U-Kennlinien über dem Zentrum des Moleküls vor der Kennlinie mit der sprunghaften Änderung.

Rauschniveau. Im folgenden STM Bild ist das Molekül nicht mehr auf der Oberfläche zu beobachten; es wurde von der Oberfläche oder aus dem Bereich entfernt.

Im Zuge einer detaillierten Untersuchung wurde ein anderer Sensor mit einer PtIr-Spitze verwendet. In Abbildung 63a sind die Kennlinien von der Cu(111) Oberfläche (transparent) sowie von einem FeOEP-Cl (durchgezogen) dargestellt. Analog zu dem in Abb.62 gezeigten Prozess wurden vor und nach einer Manipulation Kennlinien der Cu(111) Oberfläche aufgenommen. Es wurde solange STS von FeOEP-Cl durchgeführt, bis der in Abb.62c sprunghafte Prozess zu beobachten war. Nach solch einer charakteristischen Kennlinie konnte das Molekül jeweils nicht mehr auf der Oberfläche gefunden werden. Mit steigender Anzahl der Manipulationsprozesse weisen die Kennlinien von Cu(111) und FeOEP-Cl deutliche Unterschiede zueinander auf. Ab einem Spannungswert von ca. $U = -1.2$ V wächst die Steigung der I-U-Kennlinie von FeOEP-Cl im Vergleich zur ursprünglichen Kurve an, während im Falle von Cu(111) die Steigung der I-U-Kennlinie im Vergleich zum Ausgangsspektrum kleiner wird. In Abbildung 63b ist die Differenz der I-U-Kennlinien von Cu(111) und FeOEP-Cl ($I_{\text{Mol.}} - I_{\text{Kupfer}}$) in Abhängigkeit der manipulierten Moleküle dargestellt. Für eine „saubere“ Spitze (schwarze Kennlinie, o), d.h. es wurde noch kein Molekül vollständig von der Oberfläche entfernt, ergibt sich für das Differenzspektrum der Kennlinien $I_{\text{Mol.}} - I_{\text{Kupfer}}$ eine Kurve mit einer negativen Steigung für Tunnelspannungen $U < -1.0$ V. Mit steigender Anzahl manipulierter Moleküle verschiebt sich die Steigung zu positiven Werten hin.

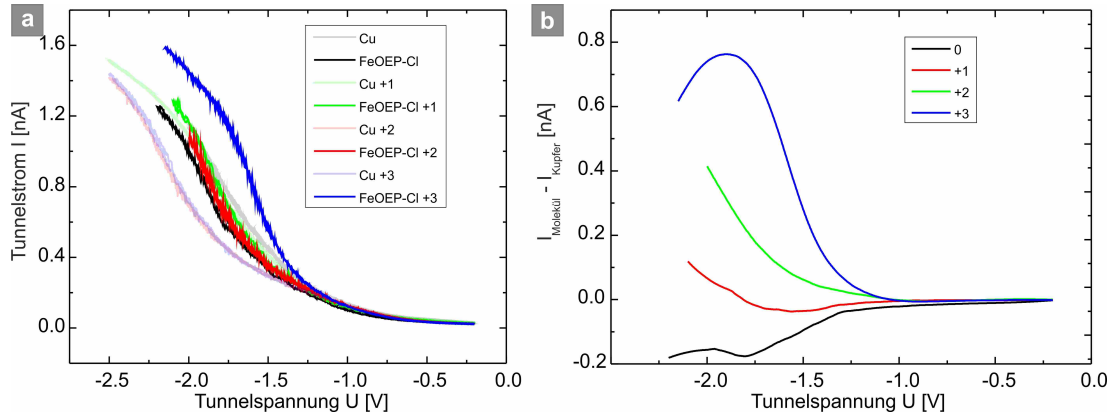


Abbildung 63: Schrittweise Manipulation einer PtIr-Spitze. (a) I-U-Kennlinien eines FeOEP-Cl (durchgezogen) bzw. der reinen Cu(111) Oberfläche (transparent). Die PtIr-Spitze zeigt auf dem Cu(111) ein typisch metallisches Verhalten, während die Kennlinie des FeOEP-Cl ab $U \approx -1$ V eine größere Steigung besitzt. Mit steigender Anzahl der Manipulationsprozesse divergieren die Kennlinien von FeOEP-Cl und Cu(111). (b) Differenz der I-U-Kennlinien von der Cu(111)-Oberfläche und oberhalb des Zentrums eines FeOEP-Cl ($I_{\text{Mol.}} - I_{\text{Kupfer}}$) in Abhängigkeit der Anzahl von Manipulationsprozessen. Für eine „rein“ metallische PtIr-Spitze (schwarze Kennlinie, 0) zeigt das Differenzspektrum zunächst negative Werte. Mit steigender Anzahl manipulierter Moleküle verschiebt sich das Spektrum zu positiven Werten.

Diskussion

Die Kennlinien für die Entfernung bzw. das „Aufpicken“ eines Moleküls von der Oberfläche weisen charakteristische Merkmale auf, d.h. in der korrespondierenden I-U-Kennlinie ist ein scharfer Einbruch des Tunnelstroms auf nahezu 0 nA zu beobachten. Dabei wird das Molekül scheinbar komplett von der Oberfläche entfernt, da es selbst in großflächigen nachfolgenden STM Bildern nicht beobachtet werden kann. Die beobachtete Verschiebung der Steigung der Kennlinien für Cu(111) und FeOEP-Cl in Abhängigkeit der Anzahl „aufgepickter“ Moleküle kann mit einer deutlichen Veränderung der Spitzengeometrie erklärt werden. Über die Ursachen kann bei den vorliegenden Daten nur spekuliert werden. Anhand der stetig positiv anwachsenden Steigung der Differenzkurve von Cu(111) und FeOEP-Cl I-U-Kennlinien kann die Vermutung geäußert werden, dass die Moleküle in einer ähnlichen Art und Weise an der Spitze positioniert sind. Hier könnten Simulationen für die Wechselwirkung von unterschiedlichen Spitzenformen und -materialien, wie z.B. von Pou *et al.* vorgestellt, helfen.[198]

8.3.2 Spitzenmodifikation einer W-Spitze - Negativer Differentieller Widerstand

Resultate

In Abb.64 ist eine Modifikation einer W-Spitze gezeigt. Während des Versuchs der Manipulation eines Chlorliganden wurde das Molekül von der Oberfläche entfernt. Dies ist in der roten Kennlinie in Abb. 64c an dem charakteristischen Einbruch des

Tunnelstroms zu erkennen. Das Molekül ist auf der Oberfläche nicht mehr zu beobachten. Die nachfolgende Kennlinie (grün) auf Cu(111) zeigt zwischen $U = -2$ V und $U = -2.25$ V einen negativen differentiellen Widerstand (NDR), d.h. der Tunnelstrom nimmt mit zunehmender Tunnelspannung ab.

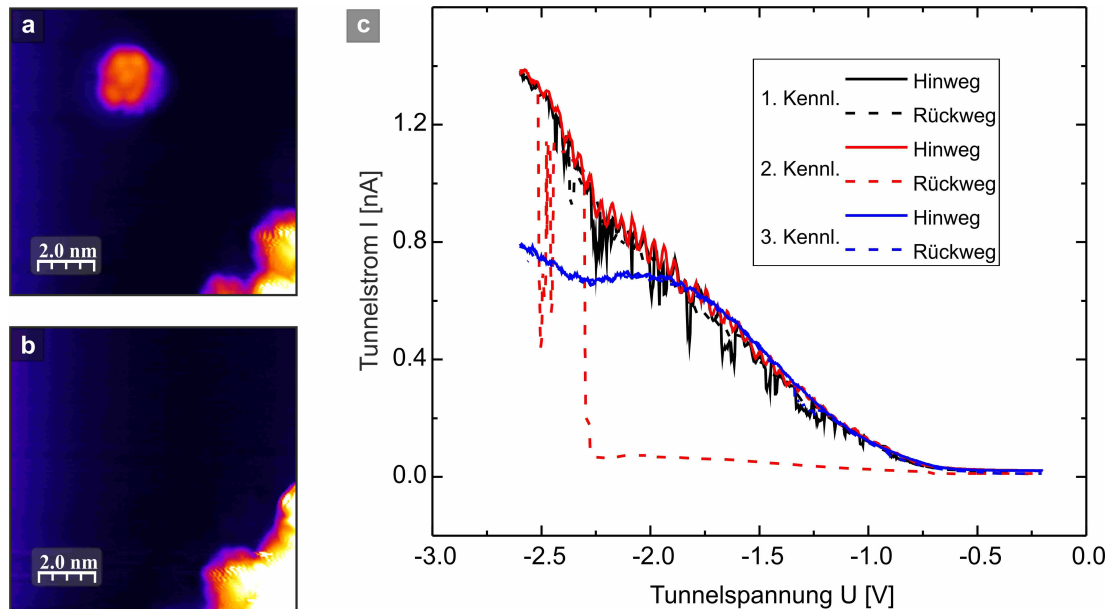


Abbildung 64: Beobachtung eines NDR einer W-Spitze nach der Manipulation bzw. Entfernen eines FeOEP-Cl. (a-b) STM Bilder ($U = -1$ V, $I = 100$ pA, $T = 80$ K) vor (a) und nach (b) STS eines FeOEP-Cl. Das Molekül ist nicht mehr auf der Oberfläche zu beobachten. (c) Korrespondierende I-U-Kennlinien. Auf dem Rückweg der zweiten Kennlinie (rot) ist ein starker Abfall des Tunnelstroms zu beobachten. Dies bedeutet nach Kap.8.3.1 das „Aufpicken“ eines Moleküls. Die anschließende Kennlinie (grün) zeigt einen Abfall des Tunnelstroms mit steigender Tunnelspannung, d.h. ein negativer differentieller Widerstand (NDR) ist zwischen $U = -2$ V und $U = -2.25$ V zu verzeichnen.

Abbildung 65 zeigt das Verschwinden dieses Effektes. Während STS auf Cu(111) lässt sich in einer Kennlinie (Abb.65c, rot) ein Ereignis beobachten. Die nachfolgende Kurve zeigt keinen NDR mehr und ein deutlich geringerer Absolutwert des Tunnelstroms ist festzustellen. Im anschließenden STM-Bild (s.Abb.65b) ist ein mobiles Adsorbat auf der Oberfläche zu erkennen. Nachdem das Adsorbat an einem Defekt in Form einer monoatomaren Stufenkante (hier nicht gezeigt) adsorbiert ist, konnte dieses als ein FeOEP identifiziert werden.

In Abbildung 66 ist eine schrittweise Präparation einer W-Spitze dargestellt, die ebenfalls den Effekt eines NDR aufweist. In Tabelle 11 ist die relative Stärke des NDR in Abhängigkeit der Aktion bzw. des Ereignisses dargestellt. Zunächst wird eine W-Spitze *in-situ* präpariert bis die einzelnen Ethylgruppen, sowie der Chlorligand eindeutig identifiziert werden konnten. Die resultierende I-U-Kennlinie (schwarz) besitzt dabei ein Plateau zwischen $U = -2.0$ V und $U = -1.5$ V. Nach einer erfolgreichen Manipulation eines Chlorliganden ist im Bereich des Plateaus die Ausbildung eines NDR mit einer relativen (Strom-)Stärke von 0.014 nA zu beobachten (blaue Kennlinie). Bei einem weiteren Dechlorierungsversuch wurde ein Molekül von der Oberfläche entfernt, d.h. es wurde eventuell mit der Spitze „aufgepickt“. Die resul-

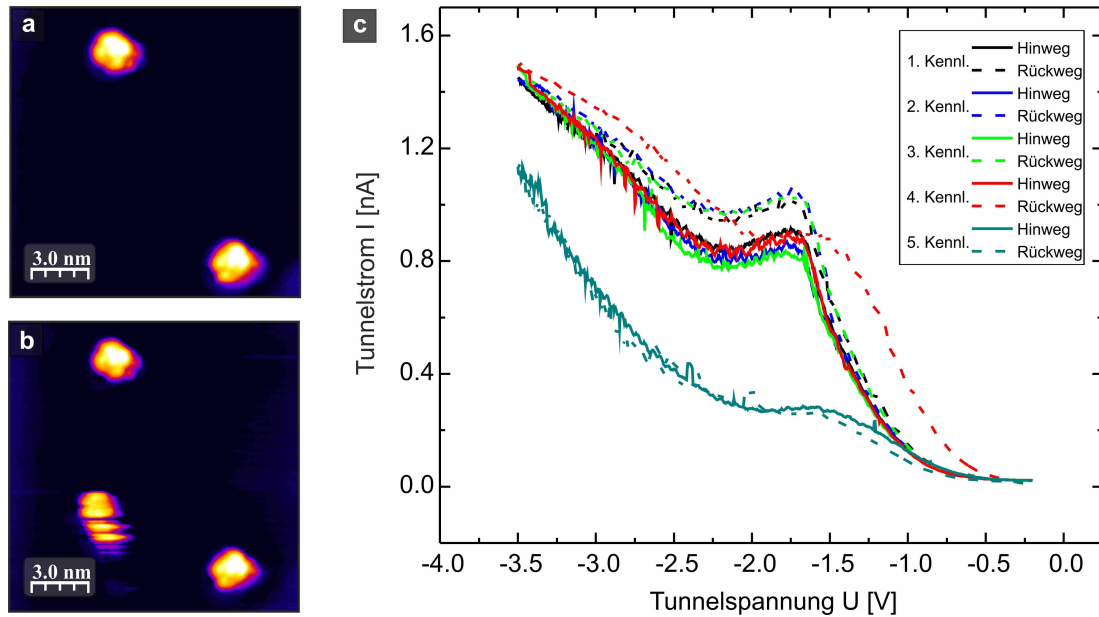


Abbildung 65: Verlust einer NDR-fähigen W-Spitze. STM Bilder ($U = -1$ V, $I = 100$ pA, $T = 80$ K) mit (a) und ohne (b) NDR. (c) Serie von zeitlich aufeinanderfolgenden I-U-Kennlinien. Die ersten drei I-U-Kennlinien zeigen einen NDR. Auf dem Rückweg der vierten Kennlinie (rot) ist eine Abweichung zum vorherigen Verhalten zu erkennen. In der anschließende Kennlinie ist der NDR verschwunden und der Tunnelstrom besitzt einen kleineren absoluten Wert. Das STM Bild (b) nach der STS zeigt ein mobiles Molekül auf der Oberfläche.

tierende Kennlinie weist eine deutliche Vergrößerung (0.021 nA) des NDR auf (cyan). Anschließend wurde solange STS auf Cu(111) betrieben, bis das Molekül erneut auf die Cu(111) Oberfläche deponiert wurde. Die anschließende Kennlinie (magenta) besitzt einen deutlich abgeschwächten NDR (0.013 nA). Eine weitere Manipulation eines Chlorliganden bewirkt eine Vergrößerung des NDR-Effektes (grün, 0.21 nA).

Diskussion

Konventionelle Interpretationen der STS nehmen an, dass der Tunnelstrom proportional zu der lokalen Zustandsdichte der untersuchten Atome bzw. Moleküle ist.[194] In diesem Bild kann die Existenz eines NDR nicht erklärt werden. Nichtsdestotrotz konnte auf Si(111) ein NDR beobachtet werden.[199, 200] Xue *et al.* konnten nachweisen, dass die Beobachtung eines NDR auf scharfe Feature der LDOS des Spitzenapex zurückzuführen sind.[201] Ein NDR für negative Tunnelspannungen ist nach ihrer Interpretation nur für äußerst scharfe Spitzengeometrien möglich.

In dem hier vorliegenden Experiment konnte ein NDR nachgewiesen werden, nachdem ein Molekül von der Oberfläche entfernt bzw. ein Chlorligand manipuliert wurde. Die relativen Stärken des NDR zeigen, dass eine Dechlorierung einen deutlich geringeren Einfluss als das vollständige Entfernen eines Moleküls besitzt. Da nach dem Entfernen und erneuten Deponieren der Effekt des NDR eine nahezu identische Form und Stärke aufweist (siehe Tab.11), können zusammen mit den vorherigen Aspekten einige Annahmen getroffen werden:

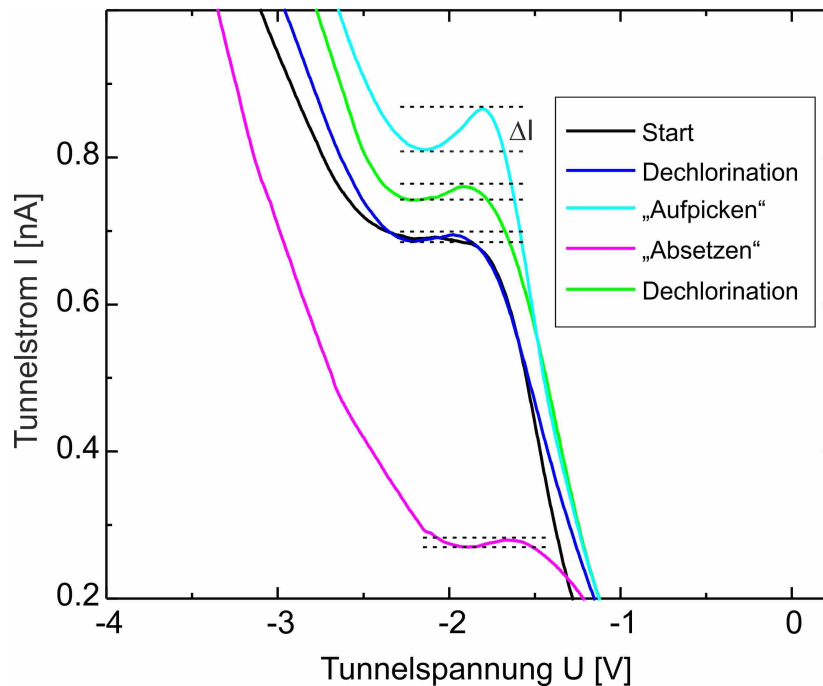


Abbildung 66: Schrittweise Präparation einer W-Spitze, die einen NDR-Effekt aufweist. Die schwarze Kennlinie entspricht der Cu(111) Oberfläche nach *in-situ* Präparation. Nach einer Manipulation eines Chlorliganden ergibt sich die blaue Kurve, welche die Ausbildung eines kleinen NDR zeigt. Das Entfernen eines Moleküls von der Oberfläche bewirkt eine Vergrößerung des NDR (cyan). Anschließend wurde das Molekül im Rahmen von STS auf Cu(111) erneut deponiert (magenta). Eine weitere erfolgreiche Manipulation eines Chlorliganden verstärkt den NDR Effekt (grün).

1. Wie bereits erwähnt, kann nach Xue *et al.* für negative Tunnelspannungen ein NDR beobachtet werden, wenn eine äußerst scharfe Spitzengeometrie vorliegt. In dem hier gezeigten Experiment lässt die stetige relative Verstärkung des NDR durch Manipulation vermuten, dass möglicherweise eine sehr scharfe Spitzengeometrie vorliegt. Diese wird durch das am Apex befindliche Molekül bzw. Teil des Moleküls dominiert, d.h. diese bilden einen „neuen“ Spitzenapex.
2. Die I-U-Kennlinien auf Cu(111) vor dem Aufpicken bzw. nach dem erneuten Absetzen eines Moleküls haben zwar einen anderen Absolutwert, jedoch einen ähnlichen Verlauf. Die relative Stärke ΔI des NDR (siehe Tab.11) liegt im Rahmen der Messgenauigkeit in derselben Größenordnung. Das Entfernen des Moleküls scheint die vorherige Geometrie (inklusive der vormaligen Chlorliganden) nahezu unangetastet zu belassen.

Aufgrund der zahlreichen *in-situ* Präparationen ist eine Charakterisierung des Spitzenapex nicht trivial. Diese wird sowohl mit Cu-Atomen als auch mit Fragmenten der Moleküle benetzt sein. Insgesamt konnte ein NDR nur unter Verwendung einer W-Spitze nachgewiesen werden. I-U-Kennlinien von kontaminierten PtIr-Spitzen wiesen ebenfalls Modifikationen (s. Kap.8.3.1) auf, jedoch konnte eine signifikante Änderung

der Kurvenform nicht beobachtet werden. Dies kann erneut auf die geringere Reaktivität der PtIr-Spitze zurückgeführt werden.

Aktion	ΔI (nA)
„Start-Spitze“	0
Dechlorierung (blau)	0.014
„Aufpicken“ (hellblau)	0.060
„Absetzen“ (lila)	0.013
Dechlorierung (grün)	0.021

Tabelle 11: Aktionen und Einfluss auf die Effektstärke des NDR.

8.4 ZUSAMMENFASSUNG

Unter Verwendung der STM-Spitze konnten sowohl eine Manipulation des Chlorliganden als auch der Ethylgruppen mit einer Erfolgsquote von ca. 40% erzielt werden. Eine Dechlorierung konnte jedoch nur unter Verwendung einer W-Spitze erreicht werden, wohingegen die Manipulation einer Ethylgruppe sowohl durch eine W- als auch eine PtIr-Spitze erreicht wurde.

Im Zuge der Experimente konnten verschiedene Modifikationen der verwendeten STM Spitzen beobachtet werden. So konnte u.A. ein negativer differentieller Widerstand bei STS auf Cu(111) mit einer W-Spitze beobachtet werden, nachdem mit dieser FeOEP-Cl manipuliert wurden.

MOLEKULARE MISCHSCHICHT: PTCDA / FETBP / $\text{Cu}(111)$

In diesem Kapitel geht es um die Herstellung einer geordneten molekularen Mischschicht. In der fortwährenden Miniaturisierung elektronischer Bauelemente spielen Systeme aus zwei oder mehr molekularen Spezies aufgrund ihrer topologischen, elektronischen und optoelektronischen Eigenschaften seit einigen Jahren eine große Rolle.[202–212]

Bei der Herstellung einer geordneten molekularen Mischschicht ist es nützlich, wenn einer der involvierten Partner eine Selbstorganisation auf der Oberfläche anstrebt, während der Partner bei möglichen temperaturgesteuerten Ordnungsprozessen thermisch stabil ist.[213] Daher bietet sich im Rahmen dieser Arbeit die Verwendung von FeTBP und PTCDA auf $\text{Cu}(111)$ an.

9.1 RESULTATE

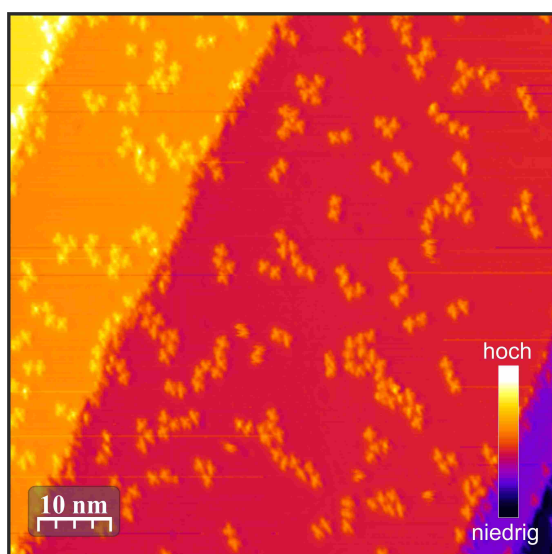


Abbildung 67: STM-Aufnahme von 0.15 ML FeTBP auf $\text{Cu}(111)$ ($U = -1\text{V}$, $I = 40\text{ pA}$, $T = 80\text{ K}$). Es sind individuell adsorbierte FeTBP und die aus Kap.7 bekannten Strukturen zu beobachten.

In Abbildung 67 ist eine STM-Aufnahme einer 0.15 ML FeTBP/ $\text{Cu}(111)$ Oberfläche bei $T = 80\text{ K}$ dargestellt. Für die Präparation wurden zunächst bei Raumtemperatur 0.2 ML FeOEP-Cl auf eine $\text{Cu}(111)$ Oberfläche sublimiert und anschließend für $t \approx 1\text{ h}$ auf $T = 453\text{ K}$ geheizt. Dadurch erleiden die FeOEP-Cl die in Kapitel 7 beschriebene Transformation zu FeTBP. Auf der Oberfläche sind sowohl individuell adsorbierte FeTBP, eindimensionale leicht zueinander versetzte Kettenstrukturen sowie kleinere Cluster von FeTBP vorhanden. Die Cluster weisen ein tendenzielles eindimensionales Wachstum auf. Die Ausbildung der zweidimensionalen Strukturen lässt sich, wie in Kapitel 7.3 ausführlich diskutiert, durch eine Umstrukturierung einer Reihe bzw. Kette erklären.

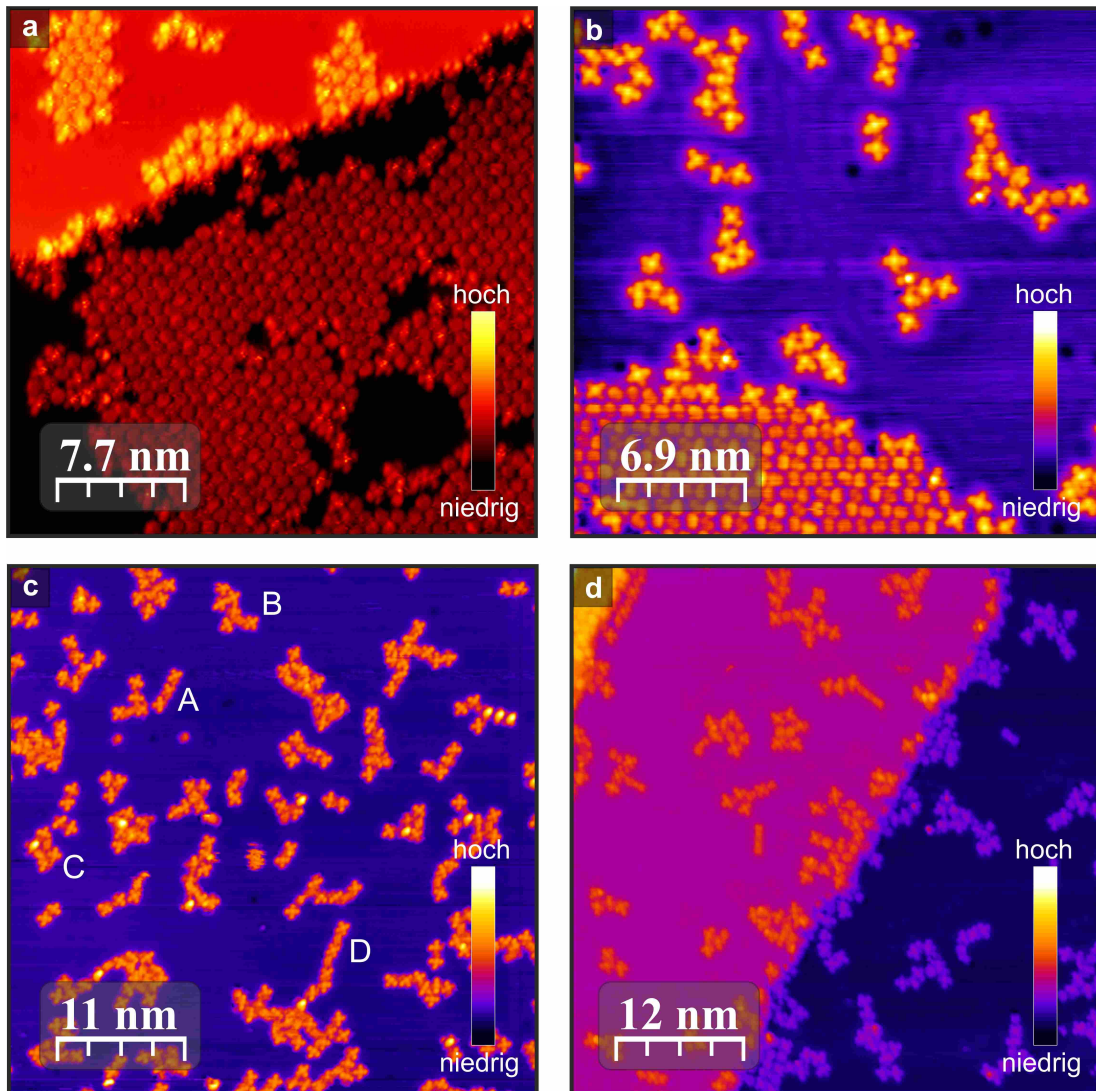


Abbildung 68: STM Aufnahmen ($U = -1V, I = 40 \text{ pA}, T = 80 \text{ K}$) einer Mischschicht von 0.3 ML PTCDA und 0.15 ML FeTBP auf Cu(111). (a) PTCDA wächst auf den Cu(111) Terrassen in Inseln. Diese sind von einzelnen FeTBP umgeben. (b-d) Nach drei Heizperioden ($t = 30 \text{ min}, T_1 = 373 \text{ K}, T_1 = 423 \text{ K}, T_1 = 448 \text{ K}$) bilden sich zwei Typen von eindimensionalen Ketten aus. Zusätzlich existieren einige zweidimensionale Mischstrukturen. Für alle Heizperioden bleiben die PTCDA Inseln erhalten.

Auf diese Probenoberfläche wurden bei $T = 300 \text{ K}$ 0.25 ML PTCDA aufgedampft. Die resultierende Topographie ist in Abbildung 68a als STM Bild bei $T = 80 \text{ K}$ dargestellt. An den monoatomaren Stufenkanten sind hauptsächlich FeTBP adsorbiert, sowie einige PTCDA Inseln. Auf den Cu(111) Terrassen haben sich PTCDA Inseln ausgebildet, die von FeTBP umgeben sind. Weiterhin sind FeTBP Cluster vorhanden. Individuell adsorbierte FeTBP sind jedoch nur noch selten zu beobachten. Ein globales Netzwerk oder eine geordnete Mischschicht aus PTCDA und FeTBP kann nicht gefunden werden.

Anschließend wurde die Probe jeweils für $t = 30 \text{ min}$ auf drei unterschiedliche Temperaturen aufgeheizt ($T = 373 \text{ K}, T = 423 \text{ K}$ und $T = 448 \text{ K}$). Nach jeder Heiz-

periode wurde bei $T = 80$ K eine Serie von STM Bilder erstellt. Typische Bilder aus diesen Heizperioden sind in Abbildung 68(b-d) gezeigt. Nach der ersten Heizperiode ($T = 373$ K, Abb.68b) bildet sich kein global geordnetes Netzwerk aus PTCDA und FeTBP. Die PTCDA Inseln sind weiterhin von einzelnen FeTBP-Molekülen umgeben. Eine Änderung ist bei den FeTBP Clustern zu beobachten. In diesen Strukturen sind vereinzelt individuelle PTCDA Moleküle adsorbiert. Eine reproduzierbare Ordnung ist nicht zu erkennen.

Mit der zweiten Heizperiode ($T = 423$ K, Abb.68c) ändert sich die Situation. Die in Kapitel 7.3 beschriebenen leicht zueinander versetzten Kettenstrukturen (A) sowie FeTBP Cluster (B) können weiterhin auf der Oberfläche beobachtet werden. Ebenfalls sind die nach der ersten Heizperiode beobachteten Mischstrukturen aus FeTBP und PTCDA vorhanden (C). Zusätzlich können aber eindimensionale Ketten (D) gefunden werden. Die STM Daten legen die Vermutung nahe, dass diese Ketten alternierend aus PTCDA und FeTBP bestehen könnten. Für die mit FeTBP umringten PTCDA-Inseln sind keine signifikanten Änderungen zu verzeichnen.

Nach der letzten Heizperiode ($T = 448$ K, Abb.68d) hat sich neben den bisherigen Strukturen eine zweite eindimensionale Kettenstruktur ausgebildet. Diese besteht womöglich aus individuellen PTCDA Molekülen, die durch ein kugelförmiges Element miteinander verbunden sind. Die Strukturen adsorbieren hauptsächlich auf den Cu(111) Terrassen. Vereinzelt sind diese auch an einem Rand eines FeTBP Clusters zu finden. Die eindimensionalen Ketten richten sich an dem atomaren Gitter des Cu(111) Substrates aus.

Abbildung 69 zeigt eine Serie von spannungsabhängigen STM Aufnahmen der zweiten Kettenstruktur. Im Energieintervall $U = \pm 0.7$ V können die beiden Kettenelemente deutlich voneinander unterschieden werden. Für alle Energien weisen die kugelförmigen Elemente eine zum PTCDA scheinbar höheres Erscheinungsbild auf, d.h. eine erhöhte Zustandsdichte. Während in einer Kette mit drei PTCDA das zentrale Molekül ein insgesamt flaches Erscheinungsbild aufweist, besitzen die Randmoleküle im STM Bild ein höheres Erscheinungsbild.

9.2 DISKUSSION

Binäre Schichtsysteme auf Cu(111) unter Verwendung von PTCDA und einem weiteren organischen Molekül können prinzipiell hergestellt werden. So konnten Cottin *et al.* eine solche Schicht aus PTCDA und CuPc erzeugen.[213] Der Mechanismus für die Selbstorganisation kann hierbei auf eine von de Oyteyza *et al.* vorgestellte Donator-Akzeptor Wechselwirkung zurückgeführt werden. Dabei ist der Donator elektronisch von der Metalloberfläche entkoppelt, während der Akzeptor eine starke Hybridisierung mit dem Substrat eingeht.[209]

In dem hier vorgestellten Experiment konnte keine binäre Schicht aus PTCDA und FeTBP auf Cu(111) erzeugt werden. FeTBP und CuPc unterscheiden sich neben dem zentralen Metallatom noch um vier aza-Stickstoffe. Da die Selbstorganisation von PTCDA auf einem feinen Zusammenspiel zwischen Adsorbat-Substrat und Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung basiert, können die durchaus unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften von CuPc und FeTBP für die Bildung bzw. nicht-Bildung der binären Schicht verantwortlich sein.[214]

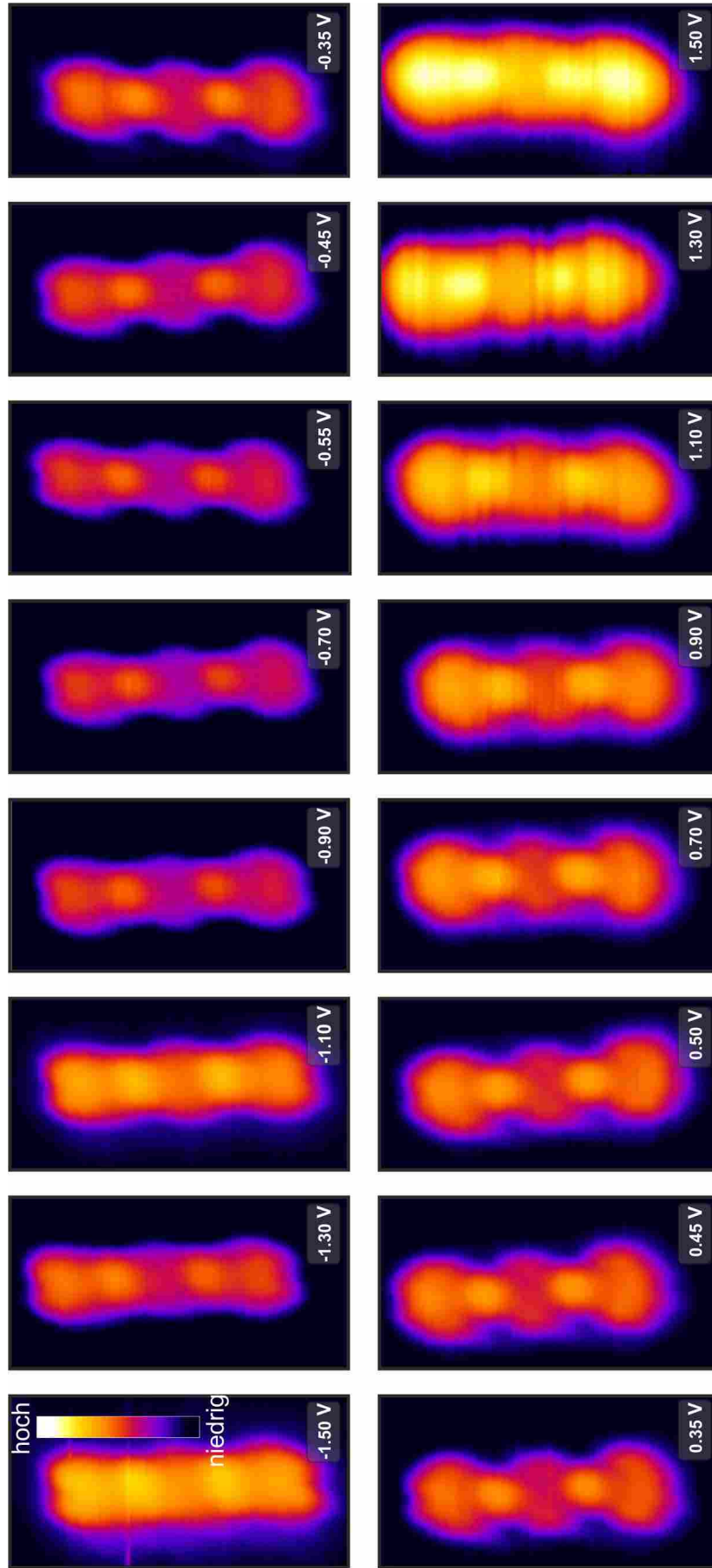


Abbildung 69: Spannungabhängige Serie von STM Bildern ($I = 60 \text{ pA}$, $T = 80 \text{ K}$) der zweiten Kettenstruktur. Die Farbskala ist für alle Aufnahmen identisch. Die punktförmigen Elemente besitzen bei fast allen Energien das höchste Erscheinungsbild. Während das zentrale PTCDA ein einheitliches flaches Erscheinungsbild aufweist, besitzen die Randmoleküle (im Vergleich zum zentralen PTCDA Molekül) ein höheres Erscheinungsbild.

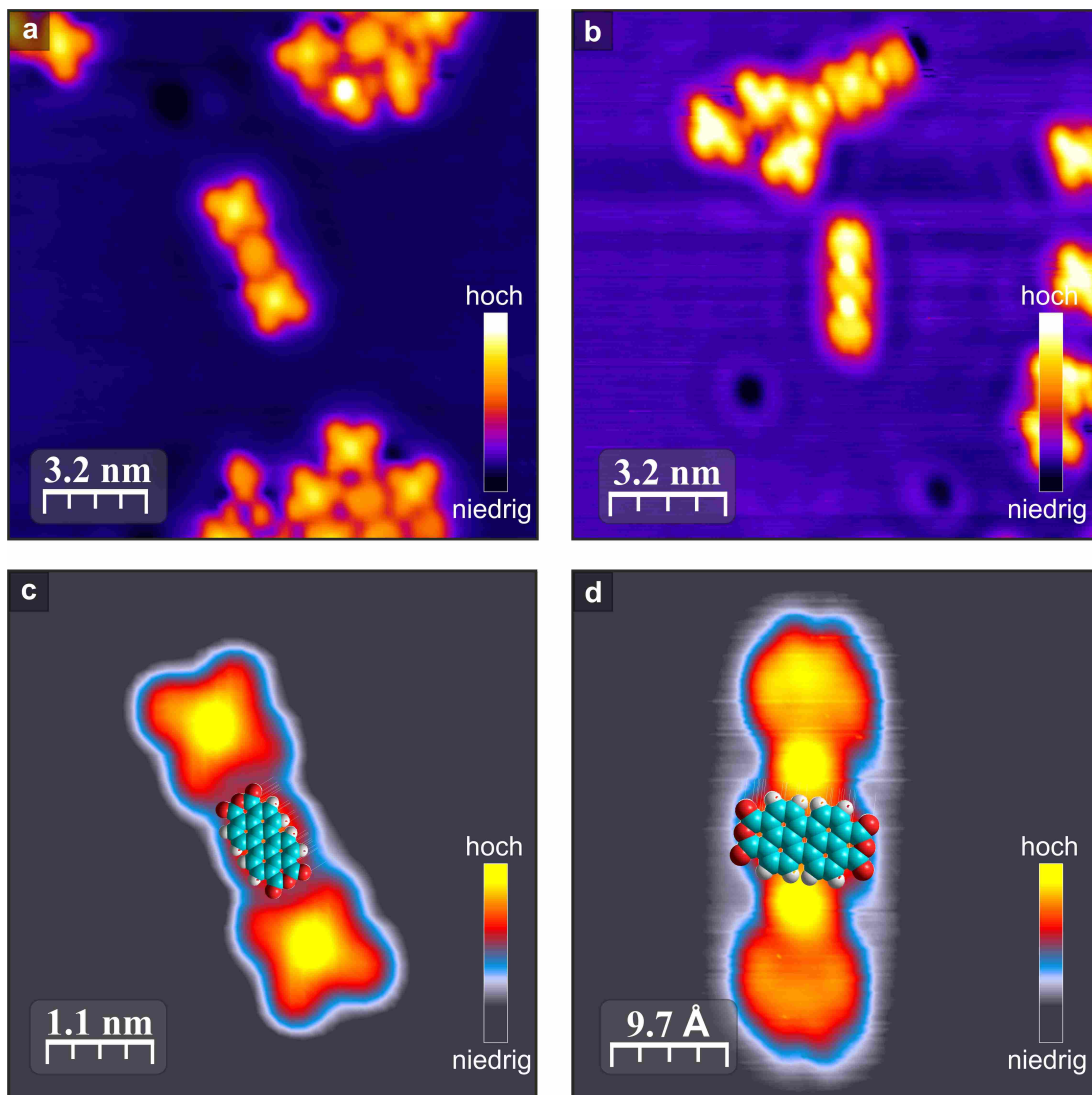


Abbildung 70: STM Bilder ($U = -0.5V, I = 80 \text{ pA}, T = 80 \text{ K}$) der eindimensionalen Kettenstrukturen. (a,c) Die erste Struktur könnte aus zwei FeTBP bestehen, die durch ein PTCDA-Molekül miteinander verbunden werden. Dabei orientieren sich die Anhydridgruppen in Richtung der Peripherie des FeTBPs. (b,d) Die zweite Struktur könnte aus PTCDA Molekülen bestehen, deren positiver Perylenkern - positiv geladene H-Atome - durch ein kugelförmiges Adsorbat verbunden sind. Dieses könnte das dissoziierte Chlor des ehemaligen FeOEP-Cl sein.

Im Zuge der Selbstorganisation können sich ein-, zwei- und drei-Dimensionale Strukturen ausbilden.[215–217] Diese Strukturen werden durch verschiedene Typen der intermolekularen und substratinduzierten Wechselwirkung stabilisiert, wie z.B. H-Bindungen[218–220], koordinierte Metallliganden[221–224] oder sogar kovalente Bindungen[225–230].

Wenn lediglich PTCDA auf Cu(111) adsorbiert ist, streben diese stets nach der Ausbildung einer herringbone Inselstruktur. Dies wurde sowohl theoretisch[231] als auch experimentell[214] intensiv untersucht. Sind weitere Adsorbate oder molekulare Spezies involviert, wird in der Literatur von der Ausbildung ein- oder zwei-

dimensionaler (Ketten-)Strukturen berichtet. Tekiel *et al.* berichteten über die Nanofabrikation einer eindimensionalen PTCDA Kette auf einer Rutil $\text{TiO}_2(001) - (2 \times 1)$ Oberfläche. Das Wachstum wird hierbei u.a. deutlich von der Substratorientierung unterstützt.[232] Mit einer abgewandelten Form, dem PTCDI, konnten Fendrich *et al.* auf $\text{KBr}(001)$ ebenfalls eindimensionale Ketten erzeugen.[233] Für die Situation einer (111) Oberfläche konnten Mendez *et al.* die Herstellung einer eindimensionalen PTCDA Kette auf $\text{Au}(111)$ realisieren. Die Elemente der Kette werden dabei durch zwei Eisenatome durch eine nicht-kovalente Wechselwirkung verbunden.[234] In einem weiteren Beispiel konnten Bjork *et al.* zeigen, dass 1,3,8,10-Tetraaza-Peropyrene (TAPP) auf $\text{Cu}(111)$ ein metallorganisches Netzwerk bildet, in dem die Moleküle durch Cu-Adatome miteinander verbunden werden.[235]

Abbildungen 70(a) zeigt eine STM Aufnahme der ersten Kettenstruktur, in der scheinbar zwei FeTBP mit einem PTCDA verbunden sind. In Abb.70c ist eine mögliche Orientierung des PTCDA Molekül relativ zum FeTBP dargestellt. Dabei orientieren sich die Anhydridgruppen des PTCDA zu der Peripherie des FeTBPs. Sowohl die Methinbrücke als auch die Benzopyrole sind mit Wasserstoffen abgesättigt. Aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten der Sauerstoffe (der Anhydridgruppen) und der Wasserstoffe ist eine Dipol-Dipol-Bindung denkbar. Zum Zeitpunkt des Experimentes war aus technischen Gründen keine dI/dU-Spektroskopie möglich. Dieses in Kombination mit *ab-initio* Rechnungen wäre für die weitere Analyse hilfreich.

In den Abbildungen 70(b,d) ist die zweite Kettenstruktur sowie eine mögliche Orientierung der PTCDA Moleküle dargestellt. In diesem Modell orientiert sich der positive Perylenkern des PTCDA in Richtung des unbekanntem punktförmigen Adsorbats. Eine statistische Analyse der Anzahl von FeOEP-Cl bzw. FeTBP auf der Probe haben ergeben, dass im Zuge der Transformation von FeOEP-Cl nach FeTBP ca. 25% der molekularen Anfangsmenge verloren gegangen ist. Aus Kapitel 7 ist bekannt, dass die Moleküle die Probe nicht intakt verlassen, wenn die Probe geheizt wird. Somit kann davon ausgegangen werden, dass Fragmente, wie z.B. der Fe-Kern, auf der Probe verharren. Ebenso kann angenommen werden, dass das dissoziierte Chlor bei den gegebenen Temperaturen auf der Probe verbleibt. Das „Modell“ suggeriert, dass die positiven Flanken des PTCDA in Richtung des Adsorbats orientiert sind. Eine Wechselwirkung mit Fe-Atomen würde nach Mendez jedoch eine andere Orientierung benötigen. Somit kann die These geäußert werden, dass die kugelförmigen Adsorbate die dissoziierten Cl-Atome sein könnten.

MOLEKULARES REVERSI

In diesem Kapitel wird der Phasenübergang zweier unterschiedlicher Phasen von CO auf Cu(111) bei $T = 80$ K untersucht. Sämtliche hier vorgestellten DFT-Simulationen sind in einer Kooperation mit Dr. R. R. Robles¹, P. Abufager² und Prof. Dr. N. Lorente³ entstanden.

10.1 STRUKTURANALYSE DER CO-ÜBERSTRUKTUREN

Resultate

Wenn CO - bei einem CO-Partialdruck von $7.5 \cdot 10^{-7}$ mbar⁴ - direkt in das gekühlte STM ($T = 80$ K) dosiert wird, wird die Sättigungsbedeckung von ca. 50% innerhalb von 10 Sekunden erreicht. Direkt nach der Präparation kann auf der gesamten Oberfläche die in Abbildung 71a gezeigte CO Überstruktur gefunden werden. Im weiteren Verlauf wird diese Struktur als α -Phase bezeichnet.

Für einen Zeitraum von einigen Tagen (3-5 Tage) kann die Probe ohne eine Manipulierung mit den in dieser Arbeit typischen Tunnelspannungen ($\Delta U \approx \pm 3$ V) untersucht werden. Nach diesem Zeitraum scheint die molekulare Anordnung stabil zu sein, wenn die Oberfläche unter Verwendung einer negativen Tunnelspannung abgebildet wird. Wird eine geeignete positive Spannung angelegt, bilden sich Bereiche mit einer anderen Struktur aus. Diese wachsen kontinuierlich an. Die zweite Struktur ist in Abbildung 71b dargestellt und wird im Weiteren als β -Phase bezeichnet. Mit fortwährender Dauer des Experiments sinkt der benötigte (relative) positive Wert der Tunnelspannung, so dass nach ca. 12 Tagen exklusiv die β -Phase auf der Oberfläche existent ist.

In Abbildung 72a sind zwei Cu(111) Terrassen mit den zwei Phasen von CO gezeigt. Während die linke Terrasse eine vollständige Bedeckung der β -Phase aufweist, ist auf der rechten Terrasse exklusiv die α -Phase vorhanden. In der simultan aufgenommenen dI/dU-Karte (siehe Einschub) kann im verwendeten Energie-Bereich kein signi-

-
- 1 ICN2 - Institut Catala de Nanociencia i Nanotecnologia, Campus UAB, 08193 Bellaterra (Barcelona), Spain; CSIC - Consejo Superior de Investigaciones Cientificas, ICN2 Building, Campus UAB, 08193 Bellaterra (Barcelona), Spain
 - 2 Instituto de Física de Rosario, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) and Universidad Nacional de Rosario, Av. Pellegrini 250 (2000) Rosario, Argentina
 - 3 2 ICN2 - Institut Catala de Nanociencia i Nanotecnologia, Campus UAB, E-08193 Bellaterra (Barcelona), Spain; Centro de Física de Materiales, CFM/MPC (CSIC-UPV/EHU), Paseo Manuel de Lardizabal 5, 20018 Donostia-San Sebastián, Spain; Donostia International Physics Center (DIPC), Paseo Manuel de Lardizabal 4, 20018 Donostia-San Sebastián, Spain
 - 4 Bei einem Basisdruck von $p \leq 2 \cdot 10^{-10}$ mbar

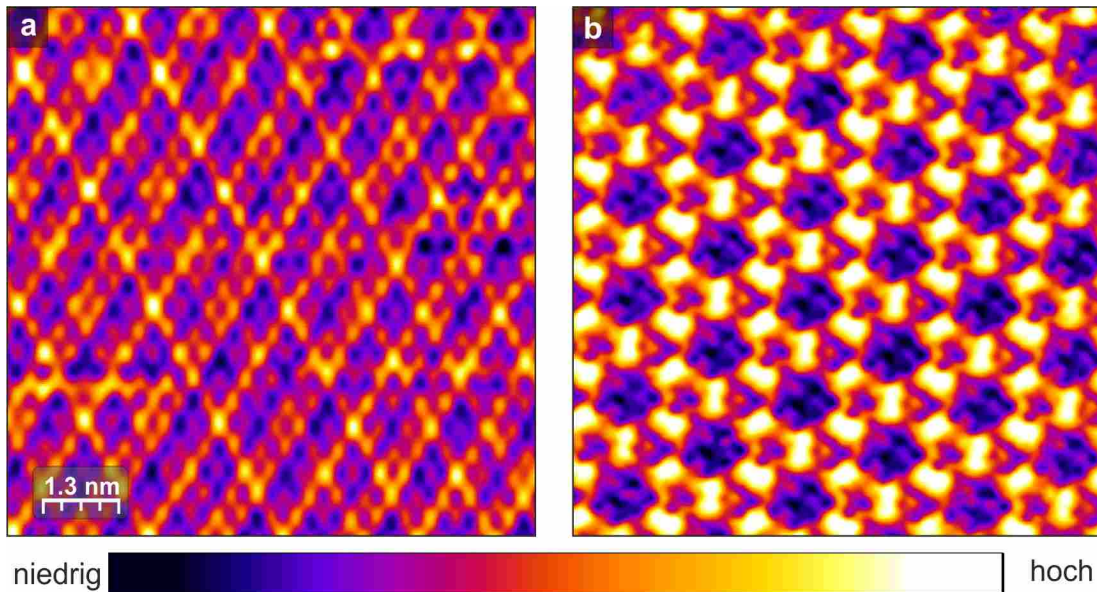


Abbildung 71: STM Bilder ((a):($U = -0.4\text{V}, I = 50\text{ pA}$), (b):($U = 0.5\text{V}, I = 50\text{ pA}$)) unterschiedlicher Phasen von CO auf Cu(111) bei $T = 80\text{ K}$. Direkt nach der Evaporation bei $T = 80\text{K}$ wird die in (a) gezeigte Phase (α -Phase) beobachtet. Nach einem zeitlichen Verlauf von ca 3-4 Tagen kann die in (b) gezeigte Phase (β -Phase) beobachtet werden. Bilder angelehnt an [236].

fikanter Unterschied beider Phasen festgestellt werden. Abbildung 72b zeigt dI/dU -Daten für beide Phasen. Die Kurven wurde entsprechend der Markierung in Abb.72a aufgenommen und basieren auf einem Mittelwert von 20 individuellen Messungen. Beide Kennlinien besitzen einen ähnlichen Verlauf. Im Spannungsintervall von ca. $U = 0.2\text{ V}$ bis $U = 0.5\text{V}$ sowie $U = -0.4\text{ V}$ bis $U = -0.75\text{ V}$ besitzt die dI/dU -Kennlinie keine Steigung, d.h. es liegt keine Änderung der lokalen Zustandsdichte vor.

Für die weitere Analyse der beiden unterschiedlichen Phasen von CO auf Cu(111) wird die lokale Austrittsarbeit untersucht. Unter Verwendung einer reinen STM Technik kann hierfür die Ableitung des Tunnelstroms nach dem Abstand (dI/dz) verwendet werden:

$$\frac{dI}{dz} = -2I\sqrt{\frac{2m}{\hbar}}\sqrt{\Phi}, \quad (56)$$

mit

- m Elektronenmasse
- I Tunnelstrom
- z Abstand zwischen Spitze und Probe.

dI/dz sollte proportional zu der Quadratwurzel der Austrittsarbeit bzw. einer effektiven Tunnelbarriere und dem Tunnelstrom sein. Es ist jedoch zu beachten, dass die in dieser Weise ermittelten Austrittsarbeiten fehlerhaft sind. Dies kann auf Kräfte zwischen der Spitze und Probe zurückgeführt werden, die eine Deformation von Spitze und Probe im Tunnelregime bewirken.[237–240]

Unter Verwendung der Rasterkraftmikroskopie kann die Austrittsarbeit über die elektrostatischen Kräfte bestimmt werden.[241] Die Abstandsabhängigkeit und die

Stärke der elektrostatischen Kräfte werden durch das Coulomb'sche Gesetz bestimmt. Für die elektrostatischen Kräfte zwischen Spitze und Probe gilt:

$$F_{ES} = -\frac{1}{2}\Delta U^2 \frac{\partial C(z)}{\partial z}, \quad (57)$$

mit

ΔU	Potentialdifferenz zwischen Spitze und Probenoberfläche
$dC(z)/dz$	Gradient der Kapazität zwischen Spitze und Probenoberfläche
z	Abstand zwischen Spitze und Probe.

Aus Gleichung 57 folgt, dass die elektrostatischen Kräfte kompensiert werden, wenn die äußere angelegte Spannung gerade der Kontaktpotentialdifferenz entspricht, d.h. $U_{bias} = U_{cpd}$. Für die Bestimmung der Kontaktpotentialdifferenz kann der Kraftgradient verwendet werden:

$$\frac{\partial F}{\partial z} = -\frac{1}{2}\Delta U^2 \frac{\partial^2 C(z)}{\partial z^2}. \quad (58)$$

Abbildung 73a zeigt eine dI/dz -Karte einer Cu(111)/Co(111)/CO Oberfläche bei $U = 150$ mV. Die Kobaltinseln stabilisieren die Phasengrenze zwischen der α - und β -Phase. Beide Phasen können innerhalb der dI/dz -Karte deutlich voneinander unterschieden werden. Abbildung 73b zeigt die Frequenzverschiebung als Funktion der Tunnelspannung. Die jeweiligen Kennlinien basieren auf 20 individuellen alternierenden Messungen, d.h. es wurde abwechselnd auf der α - bzw. β -Phase gemessen. Für die α -Phase kann eine Kontaktpotentialdifferenz von ca. $U_{cpd} = 620$ mV bzw. von ca. $U_{cpd} = 520$ mV für die β -Phase bestimmt werden. Somit ergibt sich ein relativer Unterschied der Austrittsarbeiten zwischen beiden Phasen zu ca. $\Delta\phi = 100$ meV.

Diskussion

Die strukturelle, temperaturabhängige Selbstordnung von CO auf Cu(111) wurde schon in der 1980er Jahren untersucht. Experimente unter der Verwendung von niederenergetischer Elektronenbeugung sowie Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie konnten mehrere unterschiedliche bedeckungsabhängige Phasen feststellen.[171, 242, 243] Abb.74 zeigt STM Bilder der beiden Überstrukturen, deren Fouriertransformierten, die vollständig relaxierten molekularen Anordnungen und die korrespondierenden simulierten STM Bilder basierend auf DFT-Simulationen. Für die α -Phase wurde eine 7×7 Überstruktur vorgeschlagen, welche durch unsere Beobachtung bestätigt wird.[244] Der Vergleich von DFT Simulation und experimentellen Daten zeigt, dass die individuellen Positionen der CO-Moleküle im Vergleich zum Original Modell unterschiedlich sind. Die 7×7 Einheitszelle beinhaltet 25 Moleküle. Dies führt zu einer Bedeckung von $\theta = \frac{25}{49} \approx 0.51$ CO-Molekülen pro Kupferoberflächenatom.

Abb.74b,c zeigt die relaxierten Positionen der CO-Moleküle in einer Einheitszelle, sowie die entsprechenden simulierten STM-Bilder gemäß DFT-Simulationen. In der Einheitszelle befinden sich 25 Moleküle, wobei sich 19 von diesen auf einer „on top site“-Position eines Kupferatoms befinden. Diese sind relativ zur Oberfläche - ausgenommen der Moleküle in den Ecken der Einheitszelle - mehr oder weniger stark geneigt. Die 6 Moleküle (blaue Kreise) befinden sich am wahrscheinlichsten in einer

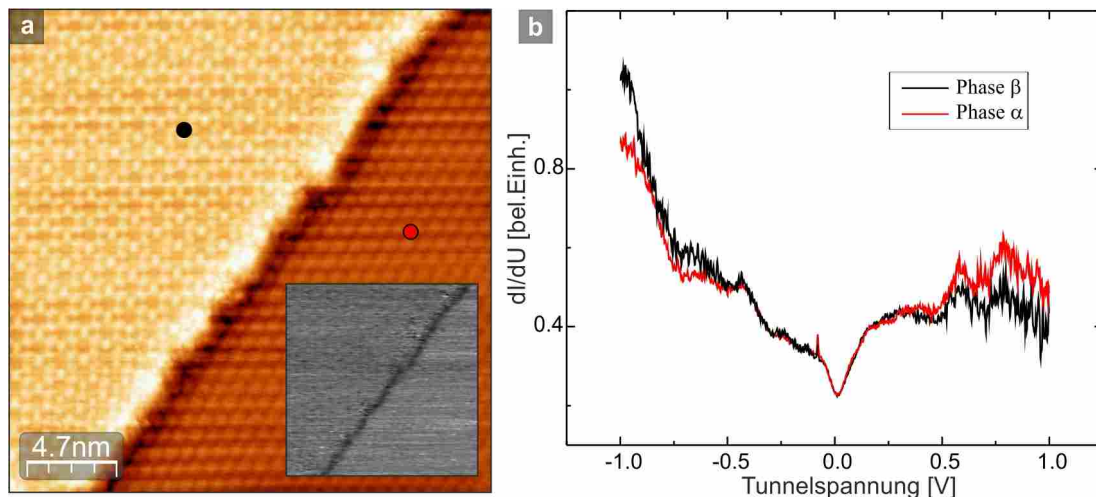


Abbildung 72: (a) STM Bild ($U = 0.4 \text{ V}$, $I = 50 \text{ pA}$, $T = 80 \text{ K}$) einer $\text{Cu}(111)$ -CO-Oberfläche. Auf der linken Terrasse liegt CO in der β -Phase und auf der rechten Terrasse in der α -Phase vor. Der Einschub zeigt eine simultan aufgenommene dI/dU -Karte. Beide Phasen können in dieser nicht voneinander unterschieden werden und weisen keine signifikanten Merkmale auf. (b) dI/dU -Spektroskopie (Mittelwert von 20 aufeinanderfolgenden Einzelmessungen) auf der α - (rot) bzw. β -Phase (schwarz). Für beide Phasen ist ein recht ähnlicher Verlauf festzustellen. Bilder angelehnt an [236].

„threefold hollow-site“ Position. Diese Resultate passen sehr gut zu den Ergebnissen von Infrarotabsorptions- und Elektronenverlustspektroskopie Experimenten. Hayden *et al.* prognostizierten in ihrer Arbeit zwei unterschiedliche Adsorptionsplätze.[245] Dementsprechend ist in den Infrarotabsorptions- und Elektronenverlustspektren der zusätzliche Peak basierend auf der Adsorption in den „threefold hollow-site“- im Vergleich zu den „on top-site“-Positionen schwächer.[171]

Eine genaue Analyse der STM-Daten liefert für die β -Phase eine $3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$ Einheitszelle, die um 30° in Bezug zum Substrat rotiert ist, anstatt der ursprünglichen $(1.5 \times 1.5R)18^\circ$ bzw. $c(4 \times 2)$ vorgestellten Modelle aus den Experimenten mittels Elektronenbeugung.[243] Abb.74f zeigt ein hochaufgelöstes STM-Bild der CO Superstruktur für die β -Phase. In den Teilabbildungen 74e,f sind ein relaxiertes Strukturmodell und ein korrespondierendes, simuliertes STM-Bild gezeigt.

Individuelle CO-Moleküle besitzen auf $\text{Cu}(111)$ in einem STM-Bild ein im Vergleich zum Substrat niedrigeres Erscheinungsbild. Dabei sind die hellen Features in der β -Phase zunächst nicht zu erklären. Heinrich *et al.* konnten durch eine gezielte Manipulation zwei bzw. drei CO-Moleküle auf direkt benachbarte „on top-site“-Positionen platzieren. Im korrespondierenden STM Bild weisen diese ein helles Erscheinungsbild auf.[246] Analog zu diesen Ergebnissen bilden Arrangements aus 4 CO-Molekülen - angedeutet durch blaue Rhomben - ein erhöhtes bzw. helles Signal im STM Bild. Eine Einheitszelle besteht aus drei Rhomben und einem einzelnen CO-Molekül in der Ecke. Dies führt zu einer Bedeckung von 13 CO-Molekülen auf 27 Cu-Atomen, d.h. eine Bedeckung $\theta \approx 0.48$ CO-Moleküle pro Oberflächenatom. Alle 13 Moleküle der Einheitszelle sind auf einer „on top-site“-Position adsorbiert. Alle Moleküle bis auf jenes in der Ecke der Einheitszelle sind relativ zur Oberfläche geneigt. Da die beobachtete Realraumkonfiguration zu einem nahezu identischen Beugungsbild

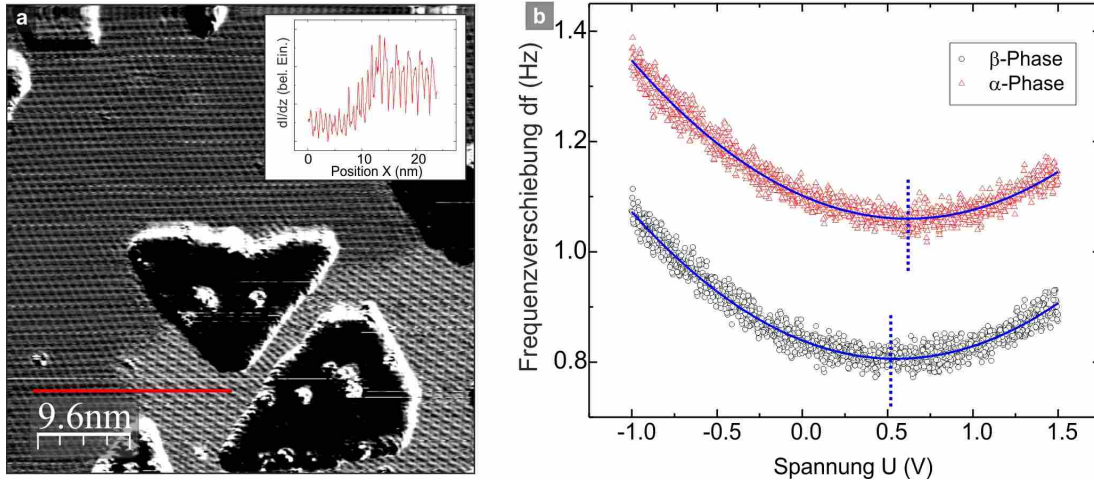


Abbildung 73: (a) dI/dz -Karte einer $\text{Cu}(111)/\text{Co}(111)/\text{CO}$ Oberfläche ($U = 150 \text{ mV}$). Beide Phasen können eindeutig voneinander unterschieden werden. (b) Messung der Kontaktpotentialdifferenz beider Phasen. Die α -Phase besitzt ein Minimum bei ca. 620 mV , die β -Phase bei ca. 520 mV . Bilder angelehnt an [236].

wie bei Hollins *et al.* führt⁵, kann angenommen werden, dass die β -Phase identisch zu der vormals identifizierten $(1.5 \times 1.5)\text{R}18^\circ$ Phase ist. Die hier vorgestellten Beobachtungen weisen eine gute Übereinstimmung zu den experimentellen Resultaten einer STM Untersuchung von Bartels *et al.* auf, obwohl ein deutlich unterschiedliches Modell für die strukturelle Anordnung der Moleküle vorgeschlagen wurde.[186]

Während beide Phasen deutliche Unterschiede in der Topographie ausweisen, zeigen sie in der lokalen Zustandsdichte - in einem Bereich um das Fermi-niveau ($\pm 1 \text{ V}$)-keine substantiellen Unterschiede. In Tunnelbarrieren-Bildern, d.h. in dI/dz -Karten, können Unterschiede zwischen beiden Phasen festgestellt werden. Dies kann u.A. auf eine veränderte Austrittsarbeit deuten. Jedoch können, wie bereits erwähnt, keine quantitativen Aussagen getroffen werden.

Unter Verwendung der AFM-Komponente des verwendeten Mikroskops kann die lokale Austrittsarbeit direkt bestimmt werden. Beide Phasen weisen einen Unterschied von knapp 100 mV auf. Kirstein *et al.* konnten eine bedeckungsabhängige Änderung der Austrittsarbeit des $\text{Cu}(111)$ im Bezug zu Proben-temperatur feststellen. [242] Sie haben einen Unterschied von ca. 100 meV bei einer Temperatur von ca. $T = 104 \text{ K}$ festgestellt. Mit steigender molekularer Bedeckung wird die Austrittsarbeit bis zur β -Phase reduziert. Bei weiterer Zufuhr von CO Molekülen (und dem Entstehen der α -Phase) steigt die Austrittsarbeit wieder an. Dementsprechend kann die Änderung der Austrittsarbeit nicht mit einer dichter gepackten Phase erklärt werden. Vielmehr muss ein anderes mittleres Dipolmoment vorliegen. Dies wird durch andere Adsorptionsplätze erreicht, die jeweils (leicht) andere individuelle Dipolmomente besitzen.

⁵ Es liegen ähnliche experimentelle Rahmenbedingungen, wie z.B. Proben-temperatur und UHV-Bedingungen vor.

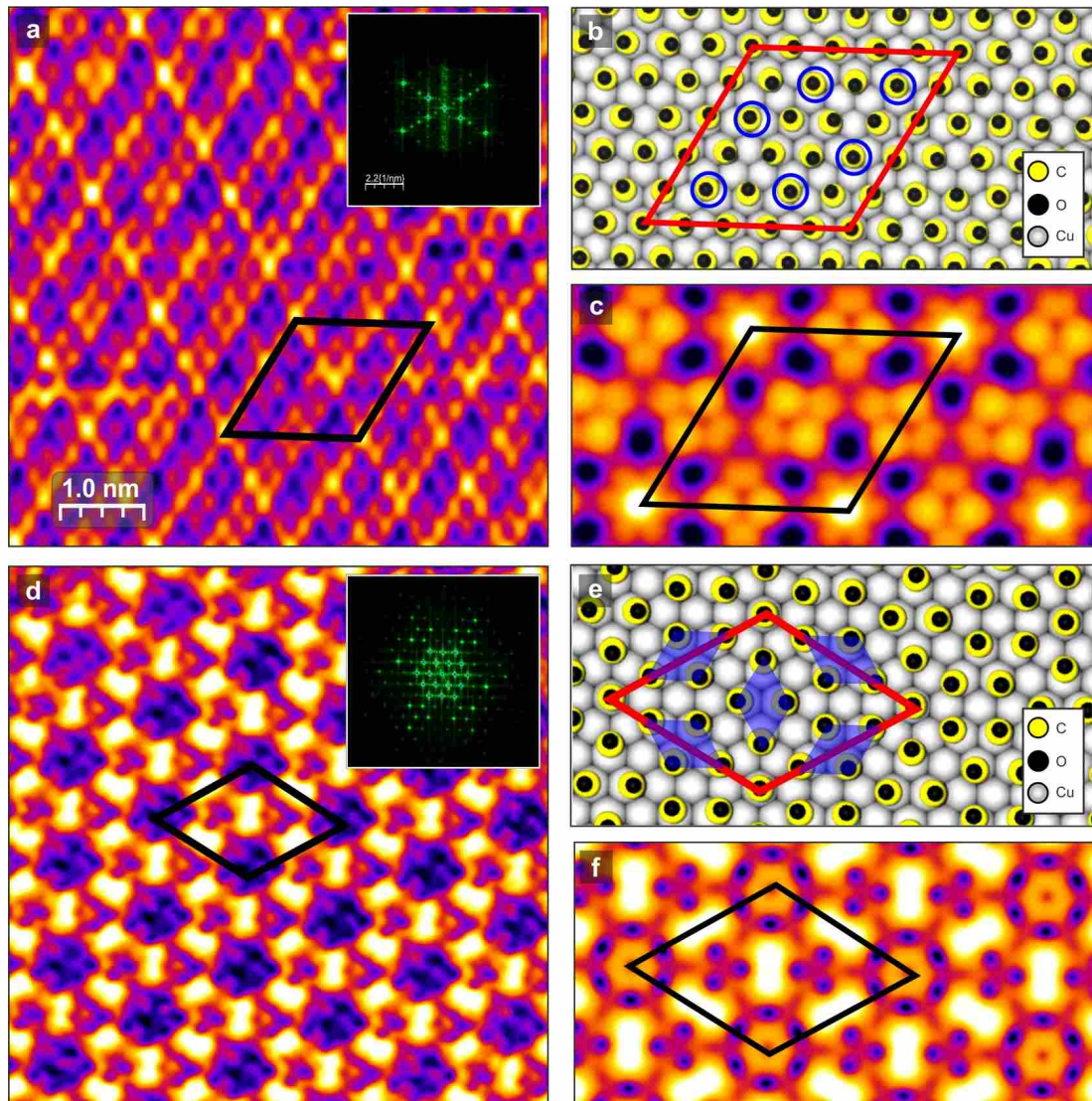


Abbildung 74: (a) STM Bild der α -Phase ($U = -0.4\text{V}$, $I = 50\text{ pA}$) und Fouriertransformierte (Einschub). (b) Relaxiertes Strukturmodell der α -Phase basierend auf einer DFT-Simulation. (c) Simuliertes STM Bild der α -Phase. (d) STM Bild der β -Phase ($U = 0.5\text{V}$, $I = 50\text{ pA}$) und Fouriertransformierte (Einschub). (e-f) Strukturmodell und simuliertes STM Bild der β -Phase. Bilder angelehnt an [236].

10.2 MOLEKULARES REVERSI

Resultate

Abbildung 75 zeigt STM Bilder einer $\text{Cu}(111)/\text{Co}/\text{CO}$ Probe ($T = 80\text{ K}$) mit einer Koexistenz von α - und β -Phase bei einer Spannung von $U = 0.4\text{ V}$. In diesem Fall garantiert diese Spannung, dass beide Phase koexistieren und nicht zu einem Phasenübergang getrieben werden. Zwischen beiden Phasen existieren Domänengrenzen. Die Co-Inseln dienen als geometrische Grenze, die im Rahmen der Energieminimierung dem System helfen, die Domänengrenze zu verkleinern. Zwischen den Teilabbildungen (a) und (b) wurde die Spannung für $t = 10\text{ s}$ auf $U = -1\text{ V}$ geändert.

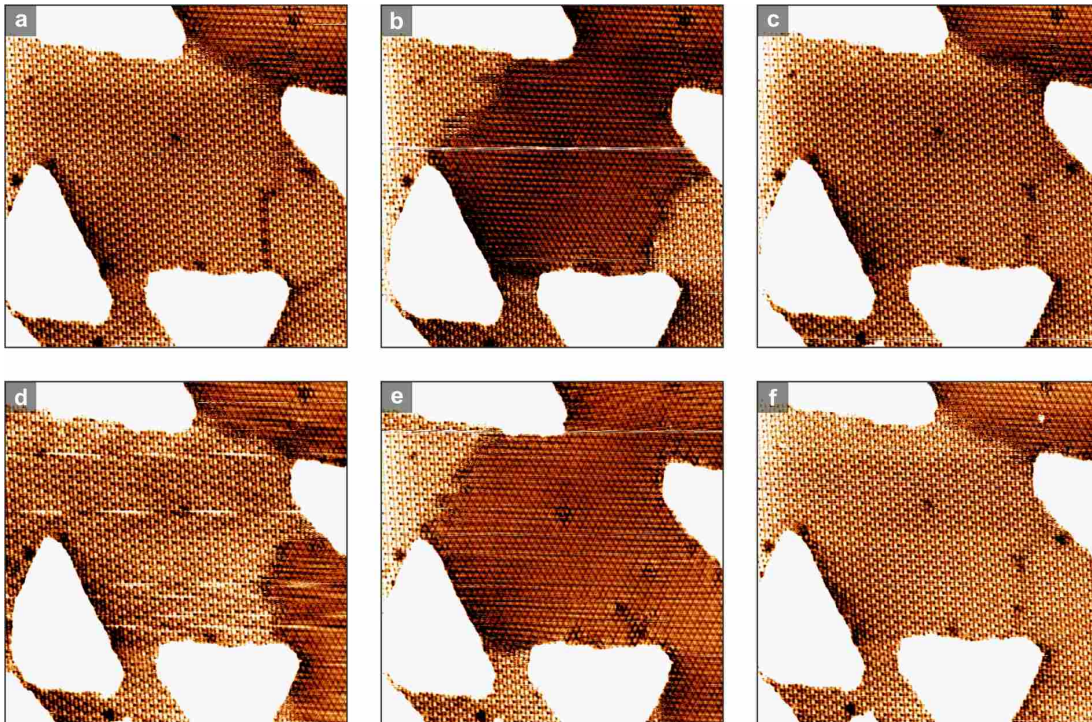


Abbildung 75: Molekulares Reversi: STM Bilder einer Cu(111)-Co-CO Probe bei $T = 80 \text{ K}$ ($U = 0.4 \text{ V}$, $I = 50 \text{ pA}$). Eine Änderung der Tunnelspannung bzw. des elektrischen Feldes über einem Gebiet bewirkt einen Phasenübergang. Zwischen (a) und (b) wurde die Tunnelspannung auf $U = -1 \text{ V}$ reduziert, zwischen (b-c) auf $U = +1 \text{ V}$ erhöht. (d-f) Der Phasenübergang kann auch bei Spitzen-Probenabständen von ca. 30 nm induziert werden. Zwischen (d-e) bzw. (e-f) wurde die STM-Spitze zunächst zurückgezogen bevor die Tunnelspannung auf $U = -2 \text{ V}$ reduziert bzw. $U = +2 \text{ V}$ erhöht wurde. Während im Tunnelkontakt eine Spannungsänderung von einigen wenigen Sekunde für einen Phasenübergang ausgereicht haben, so war im zweiten Fall eine Zeit von $t \approx 2 \text{ min}$ nötig.

Das anschließende Bild bei $U = 0.4 \text{ V}$ zeigt eine lokale Änderung von der β - in die α -Phase. Zwischen den Teilabbildungen (b) und (c) wurde die Tunnelspannung für die gleiche Zeitspanne auf $U = 1 \text{ V}$ erhöht, was erneut zu einem Phasenübergang führt.

In den Abbildungen 75(d-f) wurden ähnliche Experimente durchgeführt. Hier wurde jedoch die STM-Spitze ca. 30 nm von der Oberfläche entfernt. Für einen Zeitraum von $t = 2 \text{ min}$ wurde die Spannung auf $U = -2 \text{ V}$ (zwischen Abb.75(d-e)) bzw. $U = 2 \text{ V}$ (zwischen Abb.75(e-f)) geändert. Anschließend wurde bei $U = 0.4 \text{ V}$ die STM Spitze erneut in den Tunnelkontakt überführt und die jeweiligen STM Aufnahmen wurden erstellt.

Abbildung 76a zeigt eine Fläche von $34 \text{ nm} \times 34 \text{ nm}$ die mit der β -Phase bedeckt ist. Sämtliche STM Daten wurden bei einer Spannung von $U = -0.5 \text{ V}$ aufgenommen, die keinen Phasenübergang induziert. Die STM Spitze wurde im Zentrum des Rahmens (gelber Punkt) positioniert und die Tunnelspannung wurde von $U = -0.5 \text{ V}$ auf $U = +1 \text{ V}$ durchgeföhren, um einen Phasenübergang in die β -Phase zu erreichen (vgl. Abb.76(c,e)). Wenn die Tunnelspannung sukzessive von $U = -0.5 \text{ V}$ auf $U =$

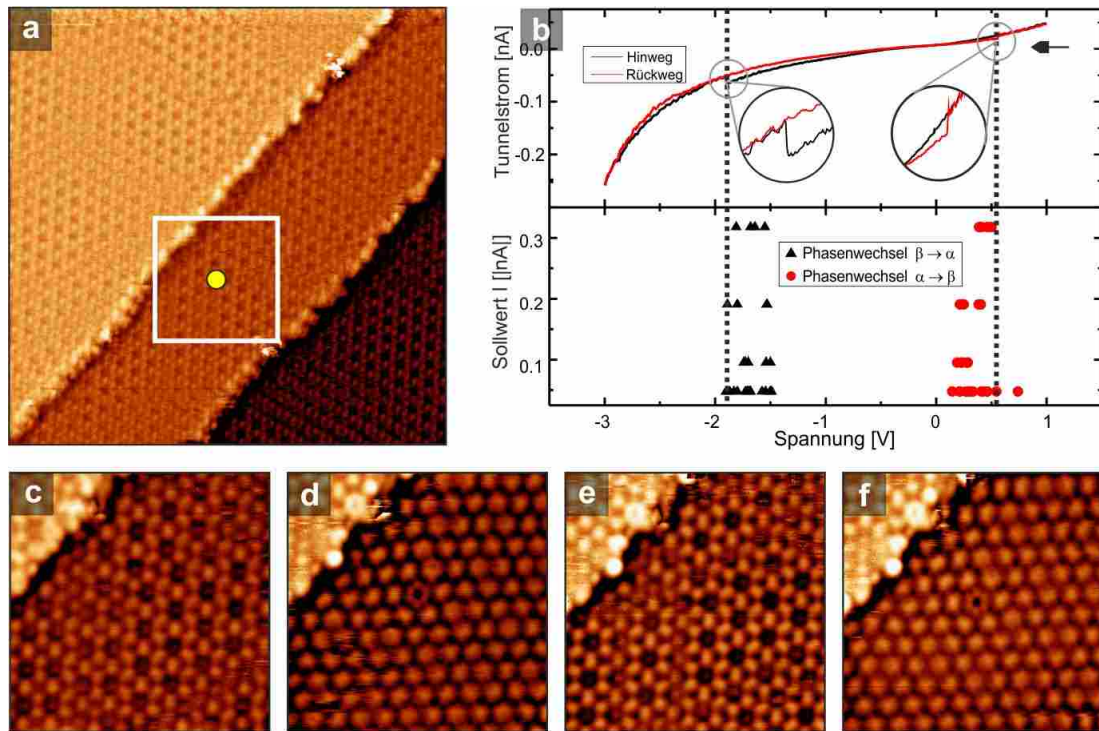


Abbildung 76: (a) STM-Bild ($U = -0.5$ V, $I = 50$ pA, $T = 80$ K) einer Cu(111)-CO-Oberfläche. Der gelbe Punkt markiert die Position der Spitze während der Variation der Spannung. (b) Tunnelstrom als Funktion der Tunnelspannung (I-U-Kennlinie). Kinken in der Kurve deuten auf einen Phasenübergang. Eine Erhöhung des Schwellwertes des Tunnelstroms bewirkt keine Verschiebung der energetischen Position des Phasenübergangs. (c-e) zeigen einen induzierten Phasenübergang in dem in (a) gezeigten Rahmen. Bilder angelehnt an [236].

-3 V verändert wird, kann dementsprechend ein Übergang von der β - in die α -Phase (wie in Abb.76(d,f) dargestellt) erreicht werden. Dieser Vorgang wurde mehr als fünfzigmal wiederholt.

Abbildung 76b zeigt die Dynamik des Prozesses durch die Messung des Tunnelstroms, während die Spannung variiert wird. Die Initiierung des Phasenübergangs kann durch einen Sprung im Tunnelstrom identifiziert werden. Um den Schwellwert des elektrischen Feldes zu bestimmen, der für einen Phasenübergang nötig ist, wurde eine STS-Studie durchgeführt. Dabei wurde die Spannung mit einer konstanten Rate von 0.2 V/s von $U = 1$ V nach $U = -3$ V und anschließend wieder nach $U = 1$ V zurück variiert. Der obere Teil der Abbildung zeigt eine I-U-Kennlinie zwischen $U = 1$ V und $U = -3$ V. In den Inset sind jeweilige Vergrößerungen der Kinken der I-U-Kennlinie zu sehen, die ein Anzeichen für einen Phasenübergang sind. Es ist eindeutig eine Hysterese zwischen den Grenzwerten für die Ausbildung der α -Phase im Hinweg (schwarz) und der β -Phase im Rückweg (rot) zu erkennen. Dies weist auf Phasenübergang erster Ordnung hin, der eine Aktivierungsenergie benötigt.

In dem unteren Bereich der Abb.76b sind die ermittelten Schwellwerte von mehr als 20 Messungen zusammengefasst. Die Daten wurden für unterschiedliche Schwellwerte des Tunnelstroms aufgenommen, so dass auch leicht unterschiedliche Spitzen-Proben-Abstände vorliegen.

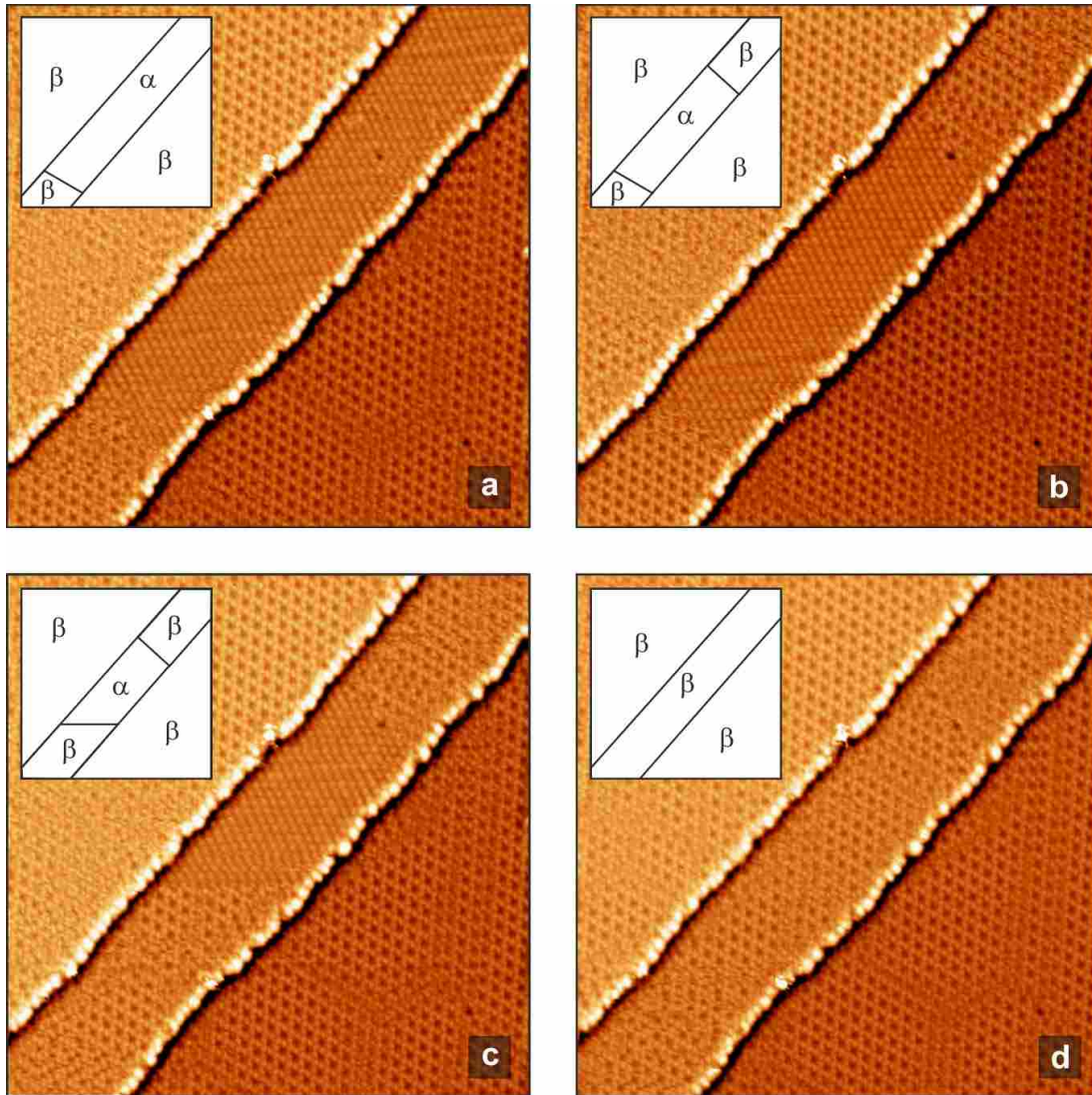


Abbildung 77: STM-Bilder ($U = -0.5 \text{ V}$, $I = 50 \text{ pA}$): Lokaler zeitlicher Verlauf des Phasenübergangs auf einer kleinen Terrasse. Auf der mittleren Terrasse wurde die α -Phase durch eine I-U-Kennlinie induziert. Anschließend wurde eine Serie von Bildern mit einem Zeitintervall von $t = 3 \text{ min}$ aufgenommen. Die erzeugte α -Phase weist eine relativ geringe lokale Ausdehnung auf. Im Verlauf von vier aufeinanderfolgenden STM Bildern wird der geschaltete Bereich in seine Ausgangsphase zurückgeschaltet. Bilder angelehnt an [236].

Während die Experimente über einen Zeitraum von einigen Stunden beliebig wiederholt werden können, liegt eine zeitliche Entwicklung (innerhalb einiger Tage) durch eine nicht komplett zu vernachlässigende Desorption von CO-Molekülen bei $T = 80 \text{ K}$ für die Ausbildung bzw. Bevorzugung der β -Phase vor.

In Abbildung 77 ist der zeitliche Verlauf für die Assimilierung der α - durch die umgebene β -Phase dargestellt. Sämtliche STM-Bilder wurden bei einer innerhalb der Hysterese liegenden Tunnelspannung von $U = 0.5 \text{ V}$ aufgenommen. Die Aufnahmedauer für die aufeinanderfolgenden STM Bilder betrug $t = 3 \text{ min}$ pro Bild. Es ist eine Verschiebung der Domänengrenzen zwischen beiden Phasen zu erkennen. Eine

genauere Untersuchung zeigt, dass lokale Defekte auf der Oberfläche die Domänen-
grenze (obere Grenze) zeitweise stabilisiert.

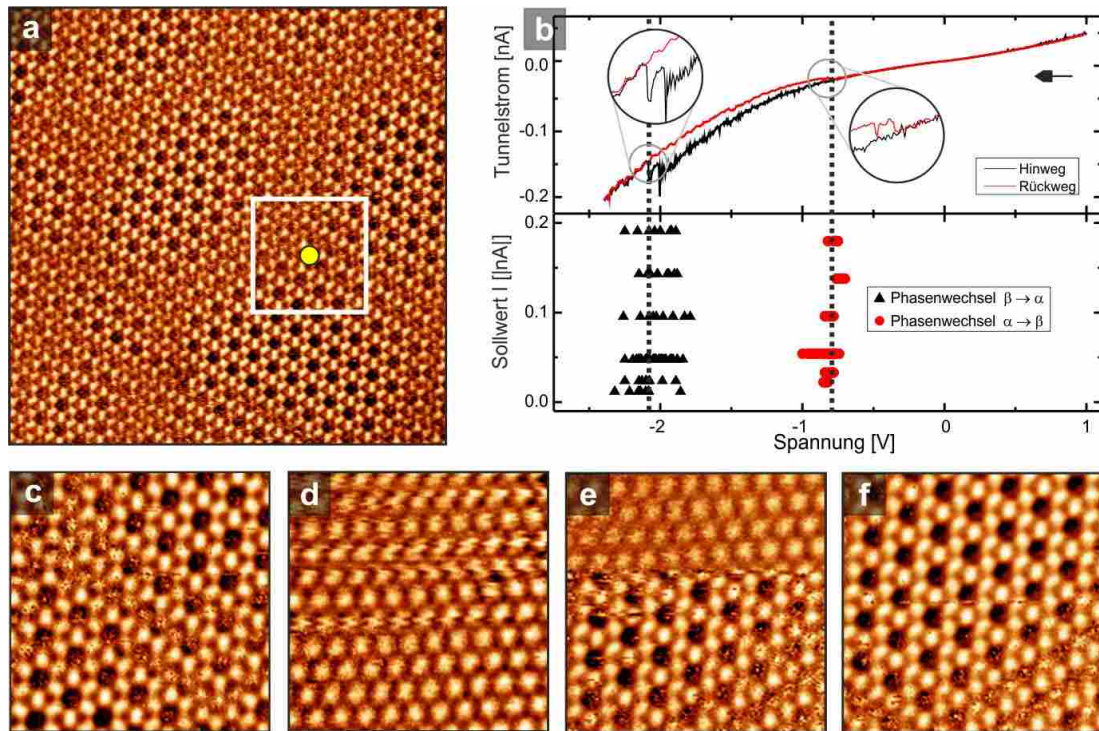


Abbildung 78: (a) STM-Bild ($U = -1.2$ V, $I = 50$ pA, $T = 80$ K) einer Cu(111)-CO Oberfläche. Der gelbe Punkt markiert die Position der Spitze während der Variation der Spannung. (b) Tunnelstrom als Funktion der Tunnelspannung (I-U-Kennlinie). Kinken in der Kurve deuten auf einen Phasenübergang. Eine Erhöhung des Sollwertes des Tunnelstroms bewirkt keine Verschiebung der energetischen Position des Phasenübergangs. (c-e) zeigen einen induzierten Phasenübergang in dem in (a) gezeigten Rahmen.

In Abbildung 78 ist ein zu Abb.76 analoges Experiment gezeigt. Beide Experimente wurden direkt nacheinander durchgeführt. Hier wird eine große Terrasse (≥ 150 nm) ohne definierte Defekte untersucht, d.h. ohne monoatomare Stufenkanten oder Inseln eines Fremdadorbates. Alle STM Bilder wurden bei einer innerhalb der Hysterese liegenden Tunnelspannung von $U = -1.2$ V aufgenommen. Für die in den Abb.78(c-f) gezeigten STM Bilder wurde eine Aufnahmedauer von $t = 48$ s benötigt. Analog zum vorherigen Experiment sind die Kinken ein Indiz für einen Phasenübergang. Der Sollwert des Tunnelstroms hat auch hier keinen signifikanten Einfluss auf den Schwellwert der Phasenübergänge. Die Schwellwerte für einen Übergang verschieben sich insgesamt zu negativeren Werten. Während sich der Schwellwert für den Übergang in die α -Phase von zuvor $\bar{U}_{kT,\alpha} \approx -1.8$ V auf $\bar{U}_{gT,\alpha} \approx -2.1$ V geändert hat, liegt für den Schwellwert der β -Phase eine Änderung von $\bar{U}_{kT,\beta} \approx 0.4$ V auf $\bar{U}_{gT,\beta} \approx -0.8$ V vor. Neben der Veränderung der Schwellwerte für einen Schaltprozess wird eine deutlich andere zeitliche Stabilität beobachtet. Schon während einer Kontrollmessung ist häufig ein Phasenübergang, wie in Abb.78e gezeigt, zu beobachten.

Diskussion

In dem hier vorgestellten Experiment kann ein Phasenübergang zwischen zwei CO-Phasen für einen lokalen Bereich forciert werden. Die STS Experimente haben gezeigt, dass der Tunnelstrom keinen signifikanten Einfluss auf die Schwelle des Übergangs besitzt. Zusätzlich konnte ein Phasenübergang induziert werden, wenn die Spitze 30 nm von der Oberfläche entfernt wurde. Die Schwellwerte des Phasenübergangs sind hier zwar deutlich größer, jedoch kann der Phasenübergang weiterhin initiiert werden. Da der Tunnelstrom in diesem Abstandsregime komplett zu vernachlässigen ist bzw. verschwindet⁶, kommen wir zu dem Schluss, dass der Phasenübergang nicht durch den Tunnelstrom getrieben wird. Dies steht im Gegensatz zu anderen Experimenten, die eine Änderung der Oberflächenstruktur beobachtet haben, wenn bei einem mittleren konstanten Tunnelabstand die Tunnelspannung zu großen Werten (in Verbindung mit ansteigenden Tunnelströmen) verändert wird.[247] Bei Abständen von 30 nm können chemische kurzreichweitige Kräfte vernachlässigt werden. Für das vorliegende Experiment sind somit lediglich die durch das elektrische Feld erzeugten Coulomb Kräfte übrig.

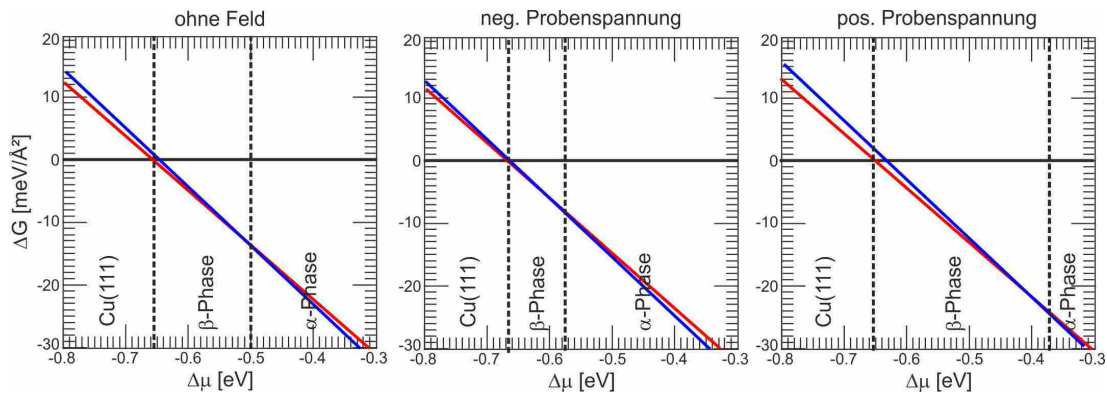


Abbildung 79: Änderung der Gibbs'schen freien Energie für die Bildung einer Monolage von Adsorbaten. Die beiden Linien (blau, rot) zeigen die Resultate für α und β -Phase. Die kleinste Gibbs'sche freie Energie korrespondiert zu der stabilen Phase. Die beiden gestrichelten Linien markieren den Phasenübergang als Funktion des chemischen Potentials $\Delta\mu(T, P)$. Wird ein kleines elektrisches Feld (0.3 V/\AA) angelegt, dass die molekularen Dipole stabilisiert werden, so wird die Domäne für eine stabile β -Phase deutlich vergrößert. Sobald das Feld reduziert wird, wird die α -Phase favorisiert. Bilder angelehnt an [236].

DFT-Simulationen bestätigten die Beobachtung der Vibrationsspektroskopie über die Adsorptionsgeometrie der Moleküle: Im Falle der β -Phase adsorbierten alle Moleküle auf „on top-site“-Positionen, während für die α -Phase zusätzlich „bridge-site“- und „threefold hollow-site“-Positionen besetzt sind. Obwohl die α -Phase, wie bereits erwähnt, eine größere Bedeckungsdichte ($\Theta = 0.51$) als die β -Phase ($\Theta = 0.48$) besitzt, so besitzt die α -Phase eine um 0.1 eV größere Austrittsarbeit. Dies lässt sich nur durch eine nicht-triviale Dipolverteilung aufgrund der unterschiedlichen Adsorptionsplätze sowie Neigungen der α -Phase relativ zur Oberfläche erklären, so dass sich die Dipole benachbarter Moleküle gegenseitig beeinflussen.

⁶ Der Tunnelstrom wird ungefähr um den Faktor 10 pro Nanometer reduziert.

In Abbildung 79 ist ein Phasendiagramm basierend auf den Ergebnissen der DFT-Simulationen in Abhängigkeit vom externen elektrischen Feld dargestellt. Beide Phasen weisen nur geringfügige Unterschiede in der mittleren Adsorptionsenergie pro Molekül und in der molekularen Dichte auf. Dementsprechend liegen die Gibb'schen freien Energien für die jeweiligen Phasen für ein weites Spektrum von CO Gasphasen Temperaturen und Drücken nahe beieinander. Eine kleine Störung kann die stabile Phase leicht beeinflussen. In Übereinstimmung mit einer größeren Austrittsarbeit sind die Dipole der α -Phase etwas größer. Bei positiven Probenspannungen bewirkt dies eine Stabilisierung der molekularen Dipole um ca. 10 meV. In Abb. 79 kann dies durch die Differenz der Adsorptionsenergie betrachtet werden. Sie ist ausreichend um die Domänen der β -Phase zu stabilisieren, so dass diese die vorherrschende Phase wird. Wird das Feld invertiert, wird die α -Phase aufgrund der leicht erhöhten molekularen Dichte favorisiert bzw. stabilisiert.

Sobald beide Phasen auf einem Gebiet der Oberfläche vorhanden sind, kann die Größe der Domänengrenze für die $\alpha(\beta)$ -Phase durch eine negative (positive) Probenspannung nahe dem Schwellwert für den Phasenübergang vergrößert werden. Wie bei einem „molekularen Reversi“ können Reihen von geordneten Molekülen in benachbarten Gebiete von der einen in die andere Phase umgewandelt werden. Dabei hat sich gezeigt, dass Defekte auf der Oberfläche temporär eine Domänengrenze fixieren können.

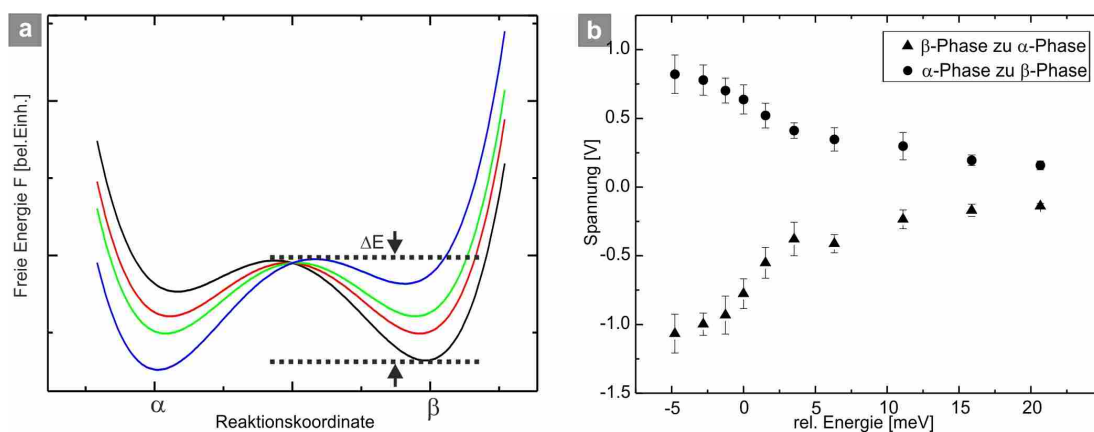


Abbildung 80: Schema der energetischen Landschaft für die Initiierung eines Phasenübergangs. Die gestrichelten Linien deuten die Energiebarriere für den Übergang von β nach α an. (b) Relative Änderung der Aktivierungsenergie als Funktion der angelegten Spannung. Bilder angelehnt an [236].

Die in der STS beobachtete Hysterese zwischen Hin- und Rückweg einer I-U-Kennlinie suggeriert eine Aktivierungsenergie, die überwunden werden muss, um den Phasenübergang zu initiieren. Der relativ konstante Schwellwert deutet an, dass diese Energie als Aktivierung einer Kettenreaktion dient, welche solange andauert, bis die Reaktion durch einen Defekt oder eine Grenze, z.B. durch eine monoatomare Stufenkante, gestoppt wird. Die Hysterese hängt von der Geschwindigkeit mit der die Spannung variiert wird ab, d.h. der Schwellwert ist abhängig von der Verweilzeit. Dementsprechend wird die Barriere durch einen thermisch aktivierten Prozess überwunden. Die Breite der Hysterese schrumpft mit sinkender Anstiegsrate der Spannung. Dies kann in Teilabbildung 80b gesehen werden. Hier wird der Schwellwert

für den Phasenübergang als Funktion der Anstiegsrate dargestellt. Die Hysterese zwischen den beiden Prozessen wird vergrößert, wenn das elektrische Feld schneller variiert wird.

Unter der Annahme, dass die Rate R zum Überwinden der Barriere durch eine thermische Aktivierung mit dem Gesetz von Arrhenius beschrieben werden kann:

$$R = \nu e^{-\frac{E_B}{k_B T}}, \quad (59)$$

mit

- ν Versuchsfrequenz
- E_B Aktivierungsenergie
- k_B Boltzmannkonstante
- T Temperatur.

Die durchschnittliche Zeit, um die Barriere zu überwinden ist:

$$\tilde{t} = \frac{1}{R}. \quad (60)$$

Während einer linearen Spannungsrampe ist die verbrachte Zeit in einem definierten Energieintervall invers proportional zur Anstiegsrate:

$$s = \frac{\partial U}{\partial t}, \quad (61)$$

mit

- U Tunnelspannung.

Unterschiedliche Anstiegsraten gehören zu unterschiedlichen Aktivierungsenergien. Wenn zwei unterschiedliche Anstiegsraten miteinander verglichen werden, gilt:

$$\frac{s_2}{s_1} = \frac{\tilde{t}_1}{\tilde{t}_2} = e^{-\frac{E_1 - E_2}{k_B T}}, \quad (62)$$

mit

- E_1, E_2 Aktivierungsenergien.

Folglich gilt für die Differenz der Aktivierungsenergien:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = k_B T \ln [\ln(t_1) - \ln(t_2)]. \quad (63)$$

Im Bereich zwischen $s = 0.4$ V/s und $s = 2$ V/s scheint der Schwellwert linear mit der Änderung der Aktivierungsbarriere zu variieren, d.h. das externe elektrische Feld verursacht eine proportionale Änderung der Aktivierungsbarriere. Abbildung 80a zeigt eine Potentiallandschaft für die Initiation des Phasenübergangs. Die gestrichelte Linie beschreibt die Höhe der Energiebarriere für einen Übergang von der α - in die β -Phase. Die unterschiedlichen Farben repräsentieren verschiedene elektrische Felder.

Sämtliche Experimente wurde mit verschiedenen Spitzengeometrien und Spitzenmaterialien⁷ mehrfach wiederholt. Für alle experimentellen Parameter wurde der

⁷ Als Material wurden Wolfram, Chrom und Platin-Iridium verwendet.

Phasenübergang durch das elektrische Feld induziert. Es zeigt sich jedoch, dass die Schwellwerte der benötigten Spannung für den Phasenübergang von Spitze zu Spitze variieren. Ferner sind die Schwellwerte für einen Phasenübergang von einem zeitlichen Verlauf abhängig, d.h. mit der Zeit wird das benötigte elektrische Feld (aufgrund der nicht zu vernachlässigen Desorption von CO) für einen Phasenübergang stetig kleiner.

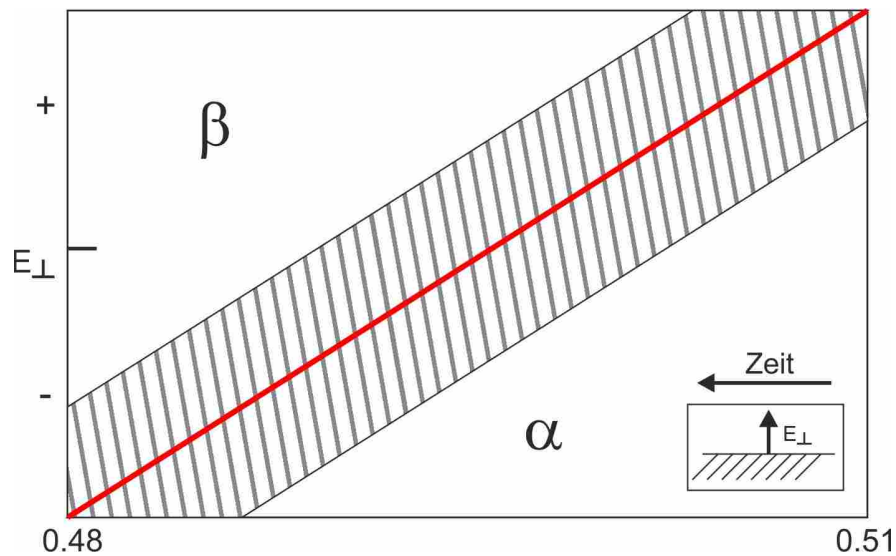


Abbildung 81: Unverbindliches Phasendiagramm bei $T = 80\text{ K}$ als Funktion des elektrischen Feldes und der Bedeckungsdichte. Bei einer Sättigungsbedeckung von $\theta = 0,51$ ist lediglich die α -Phase vorhanden und bei $\theta = 0,48$ exklusiv die β -Phase. In dem dazwischenliegenden Regime können beide Phase koexistieren und das elektrische Feld kann benutzt werden, um zwischen beiden reversibel zu wechseln. Bild angelehnt an [236].

In Abbildung 81 ist ein unverbindliches Phasendiagramm für $T = 80\text{ K}$ als Funktion des elektrischen Feldes und der Bedeckungsdichte dargestellt. Bei einer Sättigungsbedeckung von 0,51 ist exklusiv die α -Phase präsent und bei 0,48 die β -Phase. Die rote Linie deutet die Situation für eine unendlich lange Zeit an. Der gestrichelte Bereich beschreibt eine metastabile Konfiguration mit einer Koexistenz beider Phasen. Unter den vorliegenden UHV-Bedingungen herrscht eine niedrige aber nicht zu vernachlässigende Desorptionsrate der CO-Moleküle vor, so dass nach einigen Tagen der Zustand des Systems von der rechten Seite der Abbildung in die Mitte der Abbildung wandert.

Bleibt die Frage nach dem Verbleib der „überschüssigen“ CO-Moleküle beim Phasenübergang von α nach β . Beide Phasen besitzen eine um $\theta = 0,03$ verschiedene Bedeckungsdichte auf der Oberfläche. Nach einem großflächigen Übergang von der α - in die β -Phase sind auf der Oberfläche unterschiedlich große Bereiche mit einer eindeutigen β -Phase zu erkennen. Diese Bereiche werden durch um 120° versetzte „Grenzen“ voneinander getrennt (s. Abb. 82). Diese Grenzen weisen ein erhöhtes Rauschen im Tunnelstrom auf (s. Linienprofil). Wird zwischen beiden Phasen mehrfach geschaltet, befinden sich die Grenzen nicht an derselben Position.

In Abbildung 82(b,c) sind für einen vergrößerten Bereich Einheitszellen der β -Phase im STM Bild bzw. der korrespondierenden Cu(111) Oberfläche dargestellt. In den Grenzgebieten überlappen die Einheitszellen. Das legt die Vermutung nahe, dass die überschüssigen CO-Moleküle in den Grenzgebieten zwischengelagert werden. Grundsätzlich ist es denkbar, dass einige CO-Moleküle an die STM Spitze übergehen. Jedoch könnte damit keine großflächige Umwandlung erklärt werden. Ferner kann ein Phasenübergang auch außerhalb eines Tunnelkontaktes geschaltet werden.

Ein weiteres Indiz ist in der zeitlichen Entwicklung der Probe zu finden. Wird genügend lange gewartet bzw. moderat geheizt, so dass exklusiv die β -Phase auf der Oberfläche existent ist, können keine Domänengrenzen in der β -Phase mehr beobachtet werden. Konsequenterweise kann dann auch keine stabile großflächige α -Phase erzeugt werden.

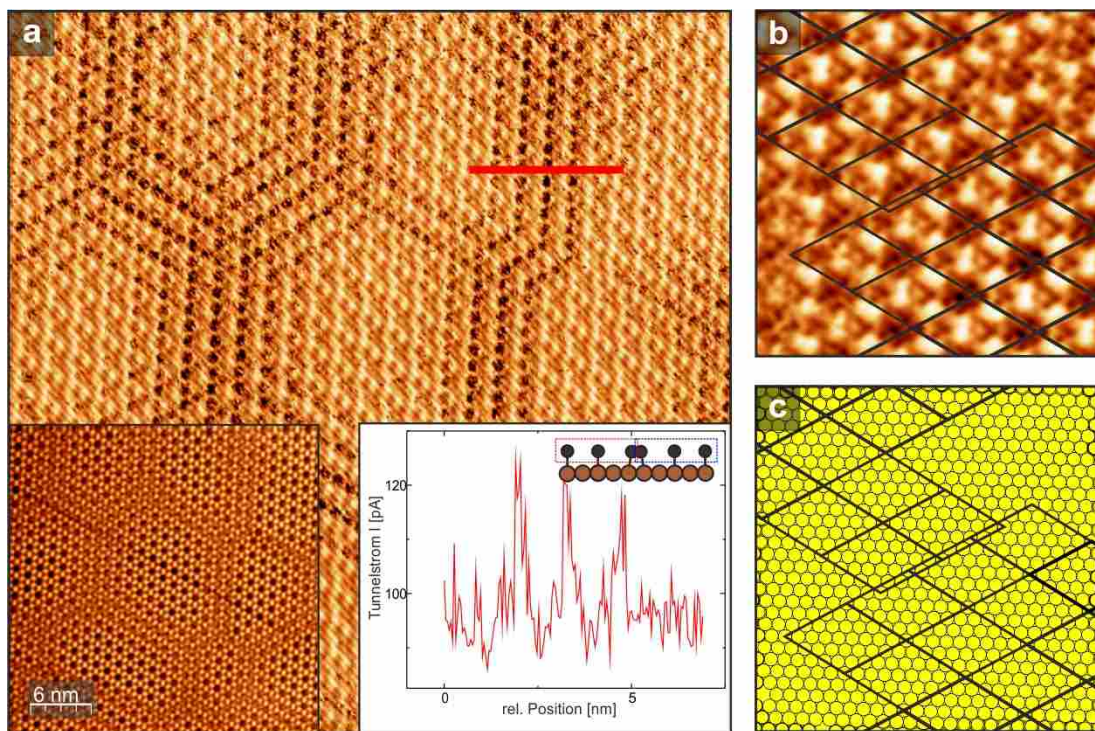


Abbildung 82: (a) Tunnelstrombild ($U = 0.5 \text{ V}, I = 100 \text{ pA}$) der β -Phase bei $T = 80 \text{ K}$. In der linken unteren Ecke ist das korrespondierende STM Bild gezeigt; in der unteren rechten Ecke das zu (a) korrespondierende Linienprofil. Sowohl im STM-Bild als auch im Tunnelstrombild sind Grenzen zwischen den Flächen der β -Phase zu erkennen. Aus dem Linienprofil ist zu entnehmen, dass der Tunnelstrom dort stark anwächst. (b) Vergrößertes STM Bild. In dem Bild sind die Einheitszellen der β -Phase für die ungestörten Bereiche eingezeichnet. In den Grenzen ergibt sich ein Überlapp der Einheitszellen. (c) Einheitszellenanalyse auf dem korrespondierenden Cu(111) Substrat. Die Einheitszellenanalyse wurde von Ben Wortmann durchgeführt.

10.3 ZUSAMMENFASSUNG

Die Experimente haben einen strukturellen zweidimensionalen Phasenübergang erster Ordnung zwischen zwei verschiedenen molekularen Anordnungen von CO auf Cu(111) gezeigt. Der Phasenübergang kann durch das elektrische Feld zwischen Spitze und Probe induziert werden. Im Gegensatz zu thermisch induzierten Phasenübergängen, können hier lokalisierte Bereiche reversibel durch das elektrische Feld der STM-Spitze (in einem Spannungsregime von $U = \pm 3 \text{ V}$) transformiert werden. Durch eine geschickte Positionierung von Defekten bzw. Nukleationspunkten können komplexe Muster auf der Nanometerskala geschrieben werden. Da sich beide Phasen in ihrem elektrischen Oberflächenpotential unterscheiden, d.h. beide Phasen besitzen unterschiedliche Dipolmomente (und Austrittsarbeiten), kann eine wohldefinierte Struktur, wie in Abb.83 angedeutet, im elektrischen Potential bzw. Feld oberhalb der Probe erzeugt werden.

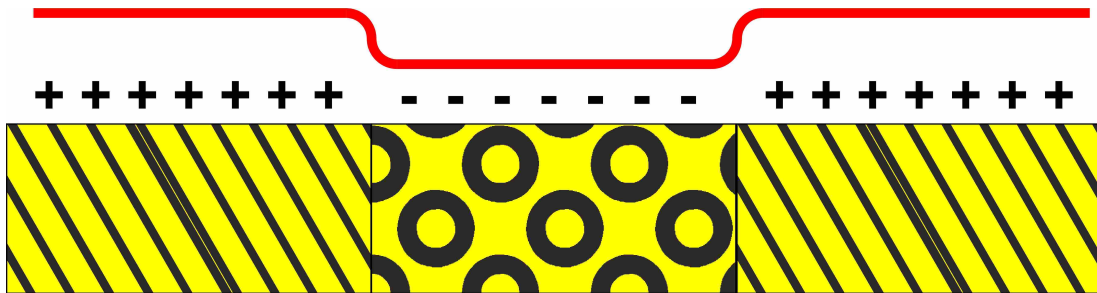


Abbildung 83: Schema für die Erzeugung einer wohldefinierten Struktur im elektrischen Feld oberhalb der Probe durch die unterschiedlichen elektrischen Oberflächenpotentiale der beiden Phasen.

Die benötigte Zeit für einen Phasenübergang kann durch eine höhere Spannung enorm reduziert werden. Im Gegensatz zu gängigen beobachteten Phasenübergängen können nicht nur makroskopische Eigenschaften von großen Ensembles untersucht werden, sondern auch die Positionen eines jeden einzelnen Elements des Systems sind direkt zugänglich.

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

11.1 ZUSAMMENFASSUNG

Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt auf der Untersuchung der grundlegenden Eigenschaften von oberflächenadsorbierten 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrin-Fe(III)-Chlorid (FeOEP-Cl) unter der Verwendung der Rastertunnelmikroskopie.

ADSORPTION VON FEOEP-CL AUF CU(111) UND AU(111)

Nach der Sublimation von FeOEP-Cl auf Cu(111) bzw. Au(111) Oberflächen werden zwei verschiedene molekulare Spezies gefunden. Die eine Spezies besitzt eine Erhöhung im Zentrum, während die andere Spezies dort eine Vertiefung aufweist. Durch Vergleich mit einer van-der-Waals-korrigierten DFT Simulation konnte die Spezies mit der Erhöhung im Zentrum dem FeOEP-Cl zugeordnet werden. Die zweite Spezies konnte als das dechlorierte FeOEP identifiziert werden.

Anhand der Resultate einer DFT Simulation sowie dem Vergleich mit den experimentellen Daten konnten zwei verschiedene Adsorptionskonfigurationen für die Moleküle bestimmt werden. In der ersten Adsorptionskonfiguration sind alle acht Ethylgruppen und der Chlorligand von der Oberfläche weggeneigt. Das Molekül richtet sich in dieser Konfiguration an einer Substratachse aus. Die zweite Adsorptionskonfiguration kann exklusiv bei Molekülen beobachtet werden, die bei $T_{\text{Präp.}} = 80$ K auf die Oberfläche aufgebracht worden sind. In dieser sind benachbarte Ethylgruppen paarweise alternierend der Oberfläche zu- bzw. abgewandt. Zusätzlich ist diese Konfiguration in der Substratebene um 15% gegenüber der Substratachse gedreht. Für FeOEP wird diese Konfiguration auf Cu(111) nicht beobachtet. FeOEP-Cl tendieren auf den Cu(111) Terrassen zu einer individuellen Adsorption, während FeOEP bei $T = 80$ K im Vergleich zum intakten Molekül ein erhöhtes Diffusionsverhalten besitzen und in gemischten Clustern adsorbieren. Auf den Terrassen der Cu(111) Oberfläche können hauptsächlich FeOEP-Cl beobachtet werden, während die monoatomaren Stufenkanten von FeOEP dominiert werden.

Mit Hilfe einer massenspektroskopischen Untersuchung der Molekülquelle und einer statistischen Auswertung der Verteilung beider Spezies auf Cu(111) sowie Au(111) kann eine oberflächeninduzierte Dechlorierung bedingt durch die Adsorption festgestellt werden. Während auf Cu(111) bei $T_{\text{Präp.}} = 300$ K unter 50% der Moleküle vom Typ FeOEP-Cl sind, so sind dies über 80% auf Au(111). Zudem können auf Cu(111) abhängig von der Proben temperatur bei der Sublimation deutlich unterschiedliche Verteilungen von FeOEP-Cl zu FeOEP gefunden werden. So sind bei $T_{\text{Präp.}} = 80$ K deutlich mehr als 50% der Moleküle noch chloriert. Sämtliche STM-

Experimente wurden bei $T = 80$ K durchgeführt. Bei diesen Temperaturen sind die molekularen Bewegungen mehr oder weniger unterdrückt. Bei höheren Temperaturen diffundieren beide Spezies auf der Oberfläche. Damit lässt sich die unterschiedliche Verteilung beider Spezies für die Präparation bei $T = 300$ K und $T = 80$ K möglicherweise durch einen weiteren oberflächeninduzierten Dechlorierungsprozess erklären, der durch eine Diffusion induziert wird. Ferner kann beobachtet werden, dass bei $T_{\text{Präp.}} = 80$ K Moleküle - hauptsächlich FeOEP ($\leq 90\%$) - vorzugsweise an der unteren Seite einer monoatomaren Stufenkante adsorbieren. Bei Raumtemperatur ist eine Bevorzugung der oberen Seite monoatomarer Stufenkanten zu beobachten. An dieser Adsorptionsposition besitzen die Moleküle im Vergleich zu den Cu(111) Terrassen ein anderes Erscheinungsbild, d.h. zwei Ethylgruppen erscheinen entlang der Stufenkante im STM-Bild niedriger, während auf den Terrassen alle acht Ethylgruppen gleich hoch erscheinen.

DYNAMISCHE PROZESSE VON FEOEP-CL/FEOEP AUF CU(111)

Basierend auf einer Untersuchung der Diffusionseigenschaften beider molekularer Spezies im Temperaturintervall zwischen $T = 80$ K und $T = 300$ K konnte ein Modell der energetischen Potentiallandschaft erstellt werden. In diesem werden die Cu(111) Terrassen durch eine Ehrlich-Schwoebel-Barriere voneinander getrennt. Auf beiden Seiten der Barriere befindet sich eine Potentialmulde. Während die Mulde für die untere Seite einer monoatomaren Stufenkante (links von der Barriere) ohne eine weitere Barriere in die Potentiallandschaft der Cu(111) Terrasse übergeht, befindet sich an der oberen Seite (rechts von der Barriere) eine zusätzliche Barriere. Diese kann erst bei $T = 90$ K von den Molekülen überwunden werden. Temperaturen größer als 150 K stellen den Molekülen genügend thermische Energie zu Verfügung, um die Mulde links von der Ehrlich-Schwoebel-Barriere zu verlassen. Um die Mulde rechts von der Barriere zu verlassen, sind Raumtemperaturen nötig.

Ferner finden wir Indizien, dass ein zweiter oberflächeninduzierten Dechlorierungsprozess durch Adsorption an der oberen Seite einer monoatomaren Stufenkante stattfindet. Dazu wurde ein sich wiederholendes Depositions- und Diffusionsexperiment mit mehr als 60.000 Molekülen statistisch ausgewertet. Als Ursache für die Dissoziation des Chlorliganden kann die deutlich geänderte Adsorptionsgeometrie an diesem elektronisch speziellen Adsorptionsplatz vermutet werden.

OBERFLÄCHENUNTERSTÜTZTE TRANSFORMATION VON FEOEP-CL ZU FETBP

Wird dem FeOEP-Cl genügend thermische Energie zugefügt, wird das Molekül durch eine schrittweise Dehydrogenisierung der acht Ethylgruppen und einer resultierenden Ausbildung von vier Benzolringen (bzw. Benzopyrrolen) in ein FeTBP transformiert. Anhand einer statistischen Analyse von STM Daten schlussfolgern wir, dass zunächst eine Dehydrogenisierung zweier benachbarter Ethylgruppen stattfindet. In dieser werden pro Gruppe zwei Wasserstoffatome entfernt, d.h. eine Ethyl- wird in eine Vinylgruppe umgewandelt. Anschließend wird sehr wahrscheinlich durch eine konzertierte konrotatorische elektrocyclische Reaktion sowie einem zweiten Dehydrogenisierungsprozess (-2 H-Atome) aus zwei Vinylgruppen ein Benzol-

ring geformt. Es ist zu beachten, dass in den Experimenten nie zwei Vinylgruppen nebeneinander beobachtet wurden, sondern stets ein Benzolring. Durch eine statistische Auswertung mit mehr als 10.000 Molekülen kann eine mittlere Aktivierungsenergie von $E_A = 1.4 \text{ eV} \pm 0.05 \text{ eV}$ für die drei Prozesse von Dechlorierung, Dehydrogenisierung und elektrocyclischem Ringschluss bestimmt werden.

In einer weiteren Studie konnte der Reaktionspfad von FeOEP-Cl zu FeTBP mit 16 Zwischenzuständen, die in bis zu vier unterschiedlichen Adsorptionskonfigurationen vorliegen können, durch einen Vergleich von experimentellen Daten und einer analytischen Beschreibung durch eine kinetische Monte Carlo Simulation bestimmt werden. Im Rahmen der Simulation wurden einige Annahmen getroffen mit denen die Population der verschiedenen Zustände hinreichend genau beschrieben werden kann. Sobald eine Ethyl- in eine Vinylgruppe umgewandelt worden ist, wird mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit die benachbarte Ethylgruppe transformiert. Die Prozesse der Dechlorierung und Dehydrogenisierung sind unabhängig vom Grad der Dehydrogenisierung, d.h. von der Anzahl bereits ausgebildeter Benzolringe an demselben Molekül. Sobald jedoch das Molekül dechloriert ist, ergibt sich eine erhöhte Rate für die Dehydrogenisierung sehr wahrscheinlich aufgrund einer erhöhten Wechselwirkung mit dem unterstützenden Substrat. Ferner deutet die statistische Verteilung der Moleküle auf eine energetisch günstigere Adsorptionskonfiguration wenn Vinylgruppen bzw. Benzolringe senkrecht zu einer Substratachse orientiert sind.

STM-INDUZIERTE MANIPULATION VON FEOEP-CL

Sowohl Chlorligand als auch Ethylgruppen konnten mit einer Erfolgsquote von ca. 40% durch eine lokale Manipulation unter Verwendung des STM entfernt werden. Während eine Dechlorierung nur unter Verwendung einer W-Spitze erreicht werden konnte, konnte die Manipulation einer Ethylgruppen sowohl durch eine W- als auch durch eine PtIr-Spitze erfolgreich vollzogen werden.

BINÄRE MISCHSICHT VON FETBP UND PTCDA

Auf Cu(111) konnte keine globale binäre Mischschicht aus PTCDA und FeTBP erzeugt werden. Nach unterschiedlichen Heizphasen konnten jedoch zwei eindimensionale Kettenstrukturen auf der Oberfläche gefunden werden. Die erste Struktur besteht wahrscheinlich alternierend aus FeTBP- und PTCDA-Molekülen. In einem möglichen Modell ist eine Dipol-Dipol-Bindung der Anhydridgruppen des PTCDA mit den Wasserstoffen der Benzopyrole des FeTBP vorstellbar. Die zweite Struktur besteht aus verschiedenen individuellen PTCDA Molekülen, die durch kugelförmige Adsorbate miteinander verbunden sind. Diese Adsorbate könnten möglicherweise auf der Oberfläche befindliche Cl-Atome (die ehemaligen Liganden) sein.

MOLEKULARES REVERSI

Zwischen zwei unterschiedlichen Phasen von CO auf Cu(111) konnte bei $T = 80 \text{ K}$ ein zweidimensionaler, struktureller, reversibler Phasenübergang 1. Ordnung beobachtet werden. Die Strukturen beider unterschiedlich dicht-gepackter Phasen konnten sowohl experimentell als auch theoretisch (mittels DFT Simulationen) ermittelt werden.

Während bei thermisch induzierten Phasenwechseln in der Regel keine lokalisierten Bereiche transformiert werden können, ist in dem vorliegenden System eine lokale Manipulation der Phasen durch Anlegen eines externen elektrischen Feldes (mittels des STM-Systems) möglich. Aufgrund der experimentellen Einfachheit kann dieses System als ein Modellsystem für die Untersuchung fundamentaler Eigenschaften eines Phasenübergangs dienen.

11.2 AUSBLICK

Viele der hier vorgestellten Experimente besitzen Aspekte, die im Speziellen unter der Verwendung der AFM-Komponente (oder einem kombinierten STM/AFM Modi) des verwendeten Mikroskops untersucht werden könnten. Eine gezielte Manipulation der Ethylgruppen bzw. des Chlorligandens unter dem Kraftaspekt könnte interessante Informationen beinhalten. In der sog. Kraftspektroskopie (Kraft-Abstandskurven) wird der Abstand zwischen dem harmonisch schwingenden Sensor (mit einer konstanten Amplitude und einer Resonanzfrequenz) und einer Probenoberfläche reduziert. Dabei wird die Frequenzverschiebung aufgrund einer Kraftwechselwirkung zwischen Spitze und Probenoberfläche in Bezug zu der Resonanzfrequenz detektiert. Aus diesen Frequenz-Abstandskurven können Informationen über die involvierten Kräfte gewonnen werden. Neben den Kraft-Abstandskurven kann ebenfalls der Dissipationskanal untersucht werden. In diesem Kanal wird die Energie pro Schwingungszyklus des Sensors in Bezug auf den Spitzen-Proben-Abstand gemessen, die für eine konstante Schwingungsamplitude nötig ist. Lange *et al.* konnten für das System PTCDA auf einer Ag/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion die dissipierte Energie für das Eingehen und Aufbrechen einer Bindung von Spitze und einem organischen Molekül im Rahmen einer Kraftspektroskopie bestimmen.[248] Ähnliches ist für FeOEP-Cl/Cu(111) denkbar, so dass z.B. die Energie für das Aufbrechen der Bindung vom Chlorliganden bestimmt werden könnte.

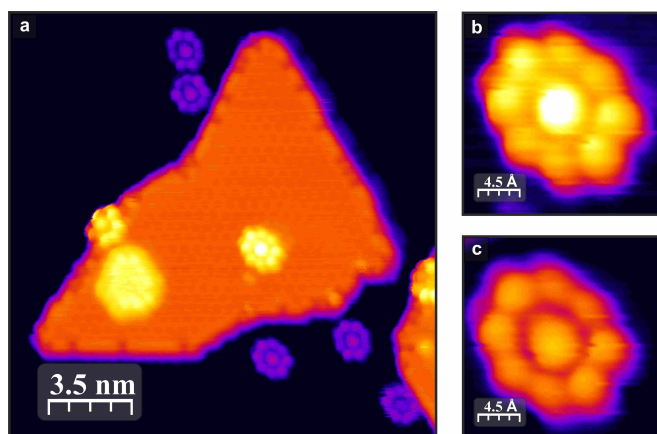


Abbildung 84: STM Bilder ($U = -0.4$ V, $I = 66$ pA, $T = 80$ K) einer Cu(111)/Co/FeOEP-Cl Probe. Der Chlorligand (b) der auf den Co-Inseln adsorbierten Moleküle weist ein höheres Erscheinungsbild als Moleküle auf der Cu(111) Oberfläche (c) auf.

Da PTCDA bereits intensiv untersucht wurde und auch industrielle Anwendungen besitzt, bietet sich eine weitere Untersuchung der eindimensionalen Kettenstrukturen in Bezug auf deren mechanischen und elektrischen Eigenschaften an. Unter Verwen-

dung einer atomaren Chlorquelle könnte versucht werden die zweite eindimensionale Kettenstruktur gezielt zu erzeugen.

Neben diesen experimentellen Erweiterungen gibt es ein weiteres interessantes System: Cu(111)/Co/FeOEP-Cl. Cobalt bildet auf Cu(111) Inseln mit einer Höhe von drei Monolagen, wobei die erste Lage in das Kupfersubstrat eingegraben ist. Die Inseln weisen dabei zwei unterschiedliche Magnetisierungen auf. Werden magnetische Moleküle auf diese Oberfläche aufgebracht, könnten die Moleküle unterschiedliche Eigenschaften aufgrund der magnetischen Wechselwirkung besitzen.

So konnten Schmaus *et al.* für H₂Pc auf Cu(111)/Co sowie Brede und Wiesendanger für CoPc auf Cu(111)/Co bzw. Iacovita *et al.* für CoPc auf Ir(111)/Co unterschiedliche Eigenschaften und Erscheinungsformen von magnetischen Moleküle auf den Cobaltinseln aufgrund einer Molekül-Substrat bzw. Molekül-Substrat-Sensorspitzen-Wechselwirkung beobachten.[249–251]

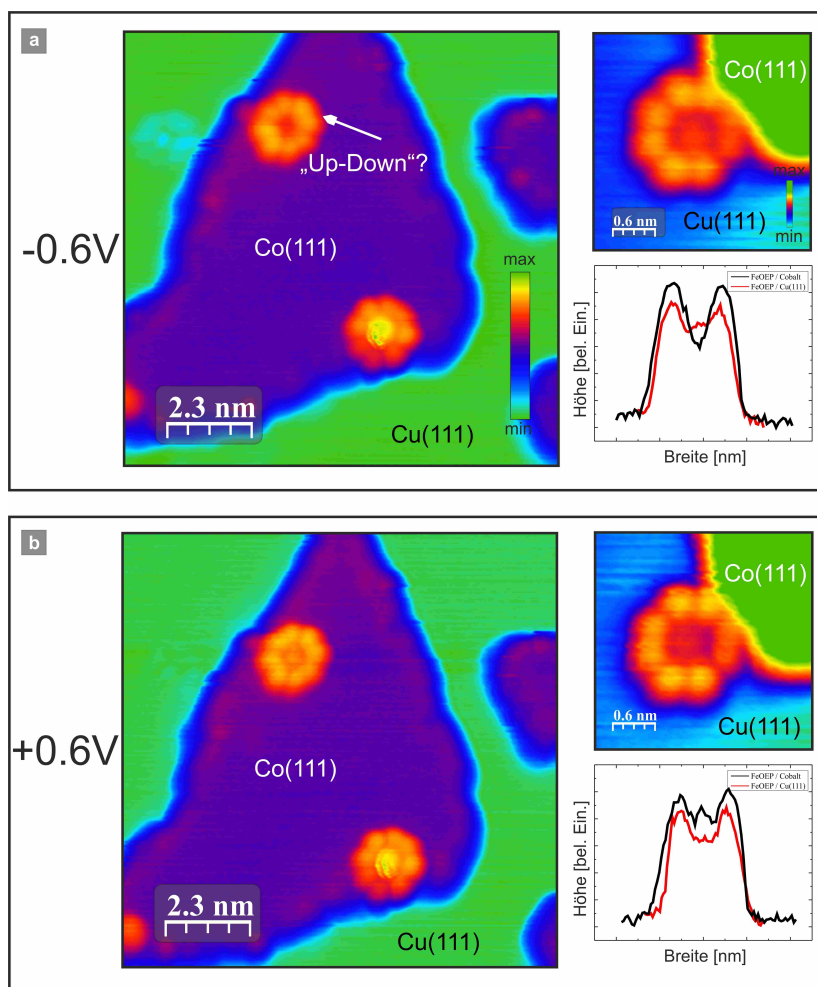


Abbildung 85: STM Bilder ($U = -0.6$ V bzw. $+0.6$ V, $I = 66$ pA, $T = 80$ K). Auf den Co-Inseln kann die exklusiv bei tiefen Temperaturen gefundene „Up-Down“-Konfiguration für ein FeOEP gefunden werden. Während die Polarität der Spannung keinen (signifikanten) Einfluss auf die scheinbare Höhe des Fe-Kerns eine FeOEP auf Cu(111) besitzt, ist dies für auf Co adsorbierte Moleküle nicht der Fall. Der Kern weist für positive Spannungen (an der Probe) relativ zur Co-Oberfläche eine unterschiedliche scheinbare Höhe auf.

In Abbildung 84 sind STM Bilder einer Cu(111)/Co/FeOEP-Cl Probe bei $T = 80$ K. Die ersten Vorabexperimente haben gezeigt, dass das Erscheinungsbild (im STM-Bild) des Chlorliganden auf den Cobalt Inseln im Vergleich zu Molekülen auf der Cu(111)-Oberfläche erhöht erscheint. Dies könnte auf eine Wechselwirkung mit dem Fe-Kern und dem magnetischen Co-Inseln zurückgeführt werden. Abbildung 85 zeigt STM Bilder derselben Oberfläche für unterschiedliche Polaritäten. Während für beide Polaritäten der molekulare Kern für FeOEP auf Cu(111) (mehr oder weniger) identisch erscheint, so zeigen FeOEP auf Co-Inseln in Abhängigkeit von der Polarität einen deutlichen Unterschied in der scheinbaren Höhe. Ferner können auf den Co-Inseln FeOEP in der exklusiv bei tiefen Temperaturen gefundenen „Up-Down“-Konfiguration gefunden werden. Die veränderte Molekül-Substrat-Wechselwirkung scheint das Molekül zu stabilisieren. Spektroskopische Untersuchungen der LDOS würden hier helfen. Die Verwendung einer magnetischen Sensorspitze kann möglicherweise weitere Informationen über die magnetischen Wechselwirkungen offenbaren. Wird Cr als Spitzenmaterial verwendet, können auch ohne ein externes magnetisches Feld im STM- bzw. AFM-Modus die magnetischen Eigenschaften der Probe untersucht werden.

Teil III

ANHANG

≈ ၵာနာဂ်သုဘာတုလုက်. ၵာနာဂ်သုဂိမ္ဘာတုလု
ၵာနာဂ်သုထရကာတုလု. ၵာနာဂ်သုထရကာတုလု

Herr der Ringe - Gravur des einen Ringes

Ash nazg durbatulúk,
ash nazg gimbatul,
ash nazg thrakatulúk
agh burzum-ishi krimpatul

*Herr der Ringe - Gravur des einen Ringes
in der dunklen Sprache Mordors*

Ein Ring sie zu knechten,
sie alle zu finden,
ins Dunkel zu treiben
und ewig zu binden.

*Herr der Ringe - Gravur des einen Ringes
Deutsche Übersetzung*

 FEDERKONSTANTE DES QPLUS SENSORS

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Bestimmung von Federkonstanten der in dieser Arbeit verwendeten qPlus-ähnlichen Sensoren RM2011 und RM2013 (s. Kap.3.2). Dabei werden sowohl *in-situ*, *ex-situ* Methoden als auch Finite Elemente Simulationen angewandt.¹

In einfacher Näherung kann die Bewegung des Kraftsensors durch einen harmonischen Oszillator beschrieben werden. Aus der Messung der Frequenzverschiebung kann im Fall kleiner Amplituden ($A_{Osc} < 1 \text{ nm}$) der durchschnittliche Kraftgradient, der durch eine Wechselwirkung zwischen Spitze und Probenoberfläche induziert wird, bestimmt werden zu:[254, 255]

$$\langle k_{TS}(z) \rangle = 2k \frac{\Delta f}{f_0}, \quad (64)$$

mit

$\langle k_{TS}(z) \rangle$	durchschnittlicher Kraftgradient zwischen Spitze und Probe
Δf	Frequenzverschiebung
k	Federkonstante des Sensors
f_0	Resonanzfrequenz des Sensors ohne Wechselwirkung mit der Probe.

Während die Resonanzfrequenz experimentell äußerst präzise ermittelt werden kann, gestaltet sich dies bei der Federkonstanten erheblich schwieriger.

A.1 RESULTATE

A.1.1 Kraftsensor des Typs: RM2011

A.1.1.1 Geometrische Methode

In einer einfachen Näherung, ohne Berücksichtigung des verwendeten Klebematerials, kann die geometrische Struktur des Sensors auf einen geklemmten rechteckigen Balken reduziert werden. Dabei wird, wie in Abbildung 86 gezeigt, lediglich die unte-

¹ Einige der in diesem Kapitel präsentierten Resultate wurden bereits veröffentlicht und teilweise in der Bachelorarbeit von Nico Schmidt vorgestellt.[252, 253]

re freie Zinke ohne Berücksichtigung der Verspannungszone betrachtet. Die Formel, die die Federkonstante k bei dieser Geometrie beschreibt, lautet:

$$k = \frac{E \cdot w \cdot \tau^3}{4 \cdot L^3}, \quad (65)$$

mit

- E Elastizitätsmodul
- τ Dicke des Balkens
- w Breite des Balkens
- L Länge des Balkens.



Abbildung 86: Bild eines qPlus-Sensors vom Typ RM2011 oberhalb einer Ag(111) Oberfläche. Der rot markierte Bereich wurde in der geometrischen Methode berücksichtigt. Abbildung aus [252].

Mit den experimentell ermittelten Werten: $t = 0.41 \text{ mm} \pm 0.003 \text{ mm}$, $w = 0.24 \text{ mm} \pm 0.003 \text{ mm}$, $L = 2.94 \text{ mm} \pm 0.003 \text{ mm}$ und dem Elastizitätsmodul von Quarz $E = 78.7 \text{ GPa}$ ergibt sich eine Federkonstante von:

$$k = 12840 \text{ N/m} \pm 410 \text{ N/m}.$$

A.1.1.2 Auslenkung als Funktion der angreifenden Kraft - Hook'sches Gesetz

In guter Näherung kann die für die Auslenkung der freien Zinke benötigte Kraft F mit dem Hook'schen Gesetz beschrieben werden:

$$F = -kz, \quad (66)$$

mit

- k Federkonstante
- z Auslenkung.

Für eine statistische Aussagekraft wurden insgesamt 40 Tuning Forks analog zu dem RM2011-Modell an einen Marcorblock montiert. Um den Einfluss des verwendeten Klebematerials zu untersuchen, wurden zwei verschiedene Typen verwendet: *TorrSeal*[71] und *UHU-Endfest*[256]. Beide Klebstoffe wurden nach der entsprechenden Anleitung präpariert und einheitlich dosiert. Zwei unterschiedliche Massen ($m_1 = 14.5 \text{ g}$, $m_2 = 19.3 \text{ g}$) wurden mit einer dünnen Drahtschleife am äußersten Ende der freien Zinke positioniert (s. Einschub aus Abb.87). Die resultierende

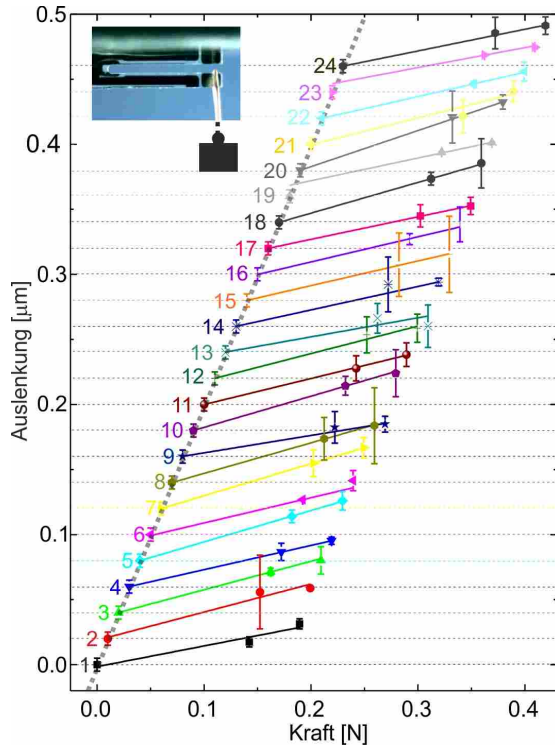


Abbildung 87: Auslenkung als Funktion der angreifenden Kraft für 24 mit *TorrSeal* präparierte TF. Die Werte basieren auf einem Mittelwert von 3 Messungen. Anhand der Steigung der jeweiligen Geraden kann k ermittelt werden. Die Auslenkung wird durch Vergleich von belasteten und unbelasteten Bildern bestimmt. Abb. angelehnt an [252].

Auslenkung wurde mit einer Kamera bestehend aus einem CCD-Chip² und einem Objektiv³ mit einem Auflösungsvermögen von ca. $7 \mu\text{m}$ aufgenommen. Für alle TF wurden für beide Massen drei Zyklen von Bildern bei Belastung und ohne Belastung aufgenommen. Die Bilder wurden pixelgenau durch einen Maßstab kalibriert. Ein Vergleich der jeweiligen Endpunkte der freien Zinke von belastetem und unbelastetem Zustand liefert die Auslenkung. Für die Vermessung wurden die Programme WSxM[257] sowie Corel Draw X5[258] verwendet.

Von den 40 untersuchten TF wurden 24 mit *TorrSeal* und 16 mit *UHU-Endfest* am Träger befestigt. In Abbildung 87 ist die jeweilige Auslenkung als Funktion der angreifenden Kraft für die 24 mit *TorrSeal* präparierten TF aufgetragen. Die Resultate beider Klebmaterialien sind in der linken Spalte von Tabelle 12 zusammengefasst. Die mit *TorrSeal* fixierten TF weisen eine fast 25% größere Federkonstante und eine knapp 35% kleinere Streuung gegenüber den mit *UHU-Endfest* Fixierten auf.

	k [N/m]	k_{Ende} [N/m]
<i>Torr Seal</i> TM	9280 ± 960	8190 ± 960
<i>UHU - Endfest</i> TM	7500 ± 1520	6590 ± 1520

Tabelle 12: Federkonstante ermittelt nach dem Hooke'schen Gesetz. Hierbei bezieht sich k auf die Federkonstante der experimentell bestimmten Position, also dem Ort an dem die Masse angehängt wurde. Die Federkonstante k_{Ende} beschreibt durch Extrapolation das freie Ende der Zinke.

Es ist zu beachten, dass der experimentelle Aufbau die Situation des RM2011 nicht korrekt beschreibt. Die Kraft greift ca. 0.3 mm vom Ende der freien Zinke entfernt an. Entsprechend der Ergebnisse einer numerischen Simulation (s. Kap.A.1.1.4) können

² Cosmicar Pentax TV lens, f : 16 mm, 1 : 1.4

³ Sony ICD098BQ Color: 640×480 , 4.5 mm diagonal, $5.6 \mu\text{m} \times 5.6 \mu\text{m}$

die Werte für das Ende der freien Zinke extrapoliert werden. Dies führt zu einer Reduktion der Federkonstanten um 1090 N/m für *TorrSeal* bzw. 910 N/m für *UHU-Endfest*. Die extrapolierten Werte sind in der rechten Spalte der Tabelle 12 zu finden.

A.1.1.3 Thermischer Peak

Nach dem Gleichverteilungsgesetz wird eine thermische Energie von $\frac{1}{2}k_B T$ in jedem energetischen Freiheitsgrad dissipiert. Bei beiden verwendeten Sensoren ist nur ein Freiheitsgrad (z-Richtung) vorhanden:

$$\frac{1}{2}k \langle A_{\text{therm}}^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T \Leftrightarrow k = \frac{k_B T}{\langle A_{\text{therm}}^2 \rangle}, \quad (67)$$

mit

k	Federkonstante
k_B	Boltzmann-Konstante
T	Temperatur (in Kelvin)
A_{therm}	thermisch induzierte Amplitude der freien Zinke.

Zunächst wurde die Sensitivität der TF inklusive der verwendeten Elektronik in mehreren Einzelschritten kalibriert. Der z-Piezo der Scan-Einheit wurde durch Abbildung definierter monoatomarer Stufen verschiedener Einkristalle ($\text{Ag}(111)$, $\text{Cu}(111)$) kalibriert. Im nächsten Schritt wurde die Amplitude der TF Oszillation kalibriert, indem bei konstantem Tunnelstrom die Schwingungszosillation variiert und zeitgleich die Änderung der z-Position, sowie das elektrische Signal der TF detektiert wurden. Der Einschub in Abbildung 88 zeigt den gemessenen Effektivwert der Amplitude in Volt (gemessen mit einem Fourieranalysator⁴) in Bezug zum eingestellten Effektivwert der Sensorschwingung bzw. TF Oszillation. Hier ist für alle (verwendeten) Amplituden der TF Oszillation ein lineares Verhalten für die mit dem FFT gemessenen Amplituden zu erkennen. Somit kann bei deaktivierter Anregung der Sensorschwingung die gemessene Amplitude der thermischen Anregung zugeordnet werden. Diese Messung wurde separat für Raumtemperatur und für $T = 80$ K durchgeführt.

Abbildung 88 zeigt die spektrale Leistungsdichte der thermischen Fluktuation einer TF bei Raumtemperatur und bei $T = 80$ K. Neben einer signifikanten Reduktion der spektralen Leistungsdichte bei $T = 80$ K, ist auch eine Abnahme der Halbwertsbreite und eine leichte Verschiebung der Resonanzfrequenz zu erkennen. Um aus diesen Daten die Amplitude zu ermitteln, wurde ein Lorentzfit durchgeführt:

$$\frac{\langle A_{\text{therm}}^2 \rangle}{2\pi} \frac{\Gamma}{(f - f_0)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2} + C, \quad (68)$$

mit

Γ	Halbwertsbreite
f	Frequenz
f_0	Resonanzfrequenz
C	Offset.

⁴ Fourieranalysator vom Typ SR 760.

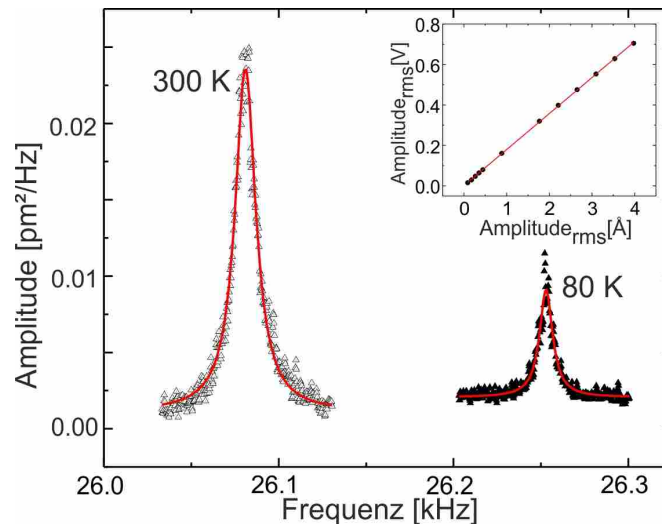


Abbildung 88: Spektrale Leistungsdichte der thermischen Fluktuation einer TF bei $T = 300$ K und $T = 80$ K. Der Einschub zeigt die Kalibrierung der Sensitivität der TF. Hier ist der Effektivwert der Amplitude in Volt als Funktion der eingestellten Sensorschwingung gezeigt. Es ist ein insgesamt linearer Verlauf zu erkennen, so dass bei deaktivierter Sensorschwingung die gemessene Oszillation der thermischen Anregung zugeordnet werden kann. Abbildung angelehnt an [252].

Entsprechend Gleichung 67 können für die Federkonstante Werte von $k = 8000 \pm 500$ N/m bei Raumtemperatur und $k = 11200 \pm 500$ N/m bei $T = 80$ K ermittelt werden.

A.1.1.4 Finite Elemente Methode

Um den direkten Einfluss verschiedener Parameter, wie z.B. die Dicke der Klebeschicht zu bestimmen, wurden Finite Elemente Simulationen durchgeführt. Zunächst wurde ein Gitternetzmodell für die TF entwickelt (s. Abb.89a). Damit die experimentelle Konfiguration des RM2011 simuliert werden kann, wurde die obere Zinke in eine rechteckige Schicht des Klebers (inklusive Gittermodell) eingesetzt.

Für eine möglichst exakte Modellierung des experimentellen Aufbaus wurde eine Vielzahl lichtmikroskopischer Aufnahmen analysiert. Es hat sich gezeigt, dass fünf Parameter für eine hinreichend genaue Beschreibung ausreichen: die Dicke der Klebeschicht t , der Überlapp der Klebeschicht o , die Breite der Klebeschicht w , sowie Verkippungen entlang der z -(θ) und y -Achse (ϕ). Das Modell ist in Abbildung 89b dargestellt. Im Mittel wurde eine Klebeschichtdicke von $t = 0.04$ mm, ein Überlapp $o = 0.15$ mm und eine Breite der Klebeschicht zu beiden Seiten von $w = 0.1$ mm bestimmt.

Sämtliche Simulationen wurden mit dem kommerziellen FEM-Programm Comsol Multiphysics - Structural Mechanics Module durchgeführt.[259, 260] Das Modell wurde mit dem 3D-Modell Solid, Stress-Strain und einer statistischen Analyse des Moduls Structural Mechanics simuliert. Die Materialien der TF (Quarz) und des Klebers werden als isotrop betrachtet. Die Software verwendet vier materialspezifische Parameter: das Elastizitätsmodul, die Poissonzahl ν , den linearen Ausdehnungskoeffizienten α und die Dichte ρ . Die in der Simulation verwendeten Werte sind in Tabelle 13 aufgelistet. In den Herstellerangaben war lediglich die Shore D Härte und nicht das

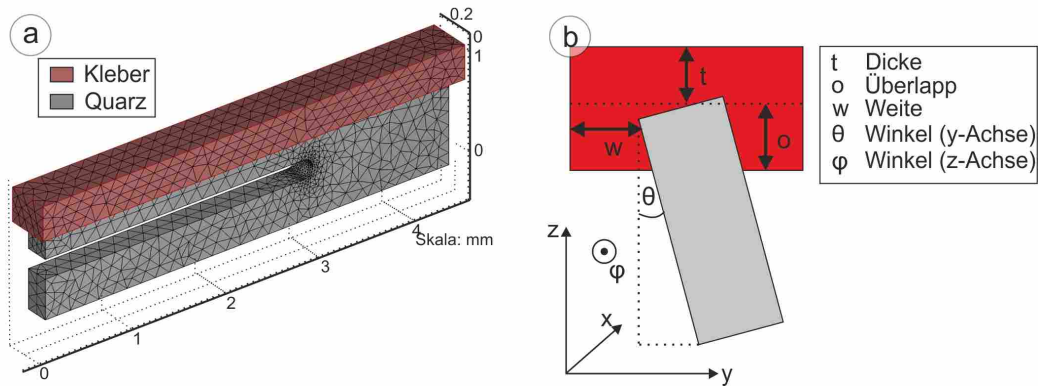


Abbildung 89: (a) Gitternetz Modell einer Tuning Fork inklusive der Klebeschicht für die FEM Simulationen. (b) Verschiedene Parameter des Klebmodells. Es können der Einfluss der Dicke der Klebeschicht t , der Überlapp der Klebeschicht o , der Breite der Klebeschicht w , sowie von Verkippungen entlang der z - und y -Achse untersucht werden. Abbildung angelehnt an [252].

Elastizitätsmodul angegeben. Eine Umrechnung, die sich auf empirische Ergebnisse stützt, ist jedoch möglich.[261] Für die Poissonzahl konnten in der Literatur keine exakten Werte gefunden werden. Daher beruhen die verwendeten Werte auf nicht bestätigten und unveröffentlichten Vermutungen der jeweiligen Hersteller.

Im Modell greift die Kraft ($F = 817.5 \text{ N/m}$) alternierend am unteren und am oberen freien Ende der Tuning Fork an und zieht diese in z -Richtung nach unten. In einem iterativen Prozess wird nach jedem Rechenschritt ein engeres Netz im Bereich hoher Deformationen generiert, solange bis der Unterschied zwischen zwei Schritten marginal ist. Anschließend wird die z -Verschiebung der oberen beiden Eckpunkte der freien Zinke bestimmt. Aus dem Mittelwert der Verschiebung wird nach Gleichung 66 die Federkonstante ermittelt.

Eine erste Simulation ohne Berücksichtigung des Klebematerials liefert eine Federkonstante von $k = 10100 \text{ N/m}$. Danach (unter Berücksichtigung des Klebematerials) wurde die Parameter für die Dicke (t), den Überlapp (o) die Weite (w), sowie beide Verkippungswinkel (θ , φ) einzeln variiert, während für die anderen Parameter ihre experimentell ermittelten Durchschnittswerte eingesetzt wurden.

Die Resultate der Simulation sind in Abbildung 90 zusammengefasst. Abbildung 90a zeigt die Federkonstante k als Funktion der Klebeschichtdicke t für *TorrSeal*(schwarz) und *UHU-Endfest*(rot). Mit steigender Dicke der Klebeschicht ist die Abnahme der Federkonstante für beide Klebematerialien zu erkennen. Da das Elastizitätsmoduls einen linearen Einfluss auf die Federkonstante besitzt, sorgt der größere Wert bei *TorrSeal* für wesentlich größere absolute Werte. Aus der Simulation ergeben sich für beide Klebematerialien im Vergleich zum Experiment kleinere Absolutwerte.

Der Einfluss des Überlapps o sowie die Weite w des Klebematerials auf die Federkonstante sind in Abbildung 89b dargestellt. Die Federkonstante nimmt zunächst bis zu einer Weite von $w = 50 \mu\text{m}$ stark zu. Eine weitere Vergrößerung der Weite bewirkt keinen signifikanten Anstieg von k . Ein ähnliches Verhalten für k ist als Funktion des Überlapps vom Klebematerial festzustellen.

Eine optimale (parallele) Ausrichtung der TF zum Sensorhalter bzw. Substrat ist beim RM2011-Modell nur schwer zu realisieren. Der Einfluss auf die Federkonstante

durch eine Verkipfung der TF relativ zum Substrat ist in Abbildung 89c dargestellt. Eine Verkipfung um eine Achse parallel zur langen Seite einer Zinke (ϕ) resultiert in einer für beide Seiten symmetrischen Abnahme der Federkonstanten. Wird die TF um eine Achse senkrecht zur Ausrichtung verkippt (θ), ergibt sich eine asymmetrische Vergrößerung von k .

Bei der experimentellen Bestimmung der Federkonstanten mittels des Hooke'schen Gesetzes, konnte die Masse nicht am äußersten Ende der freien Zinke, also der Spitzenposition im RM2011 Modell, montiert werden. Dies führt zu einer Zunahme der Federkonstante, da der relevante Teil der Zinke kleiner ist. Wird diese Verschiebung des Angriffspunktes in der Simulation berücksichtigt, zeigen experimentelle und simulierte Werte für beide Kleber eine gute Übereinstimmung (s. Tab.14).

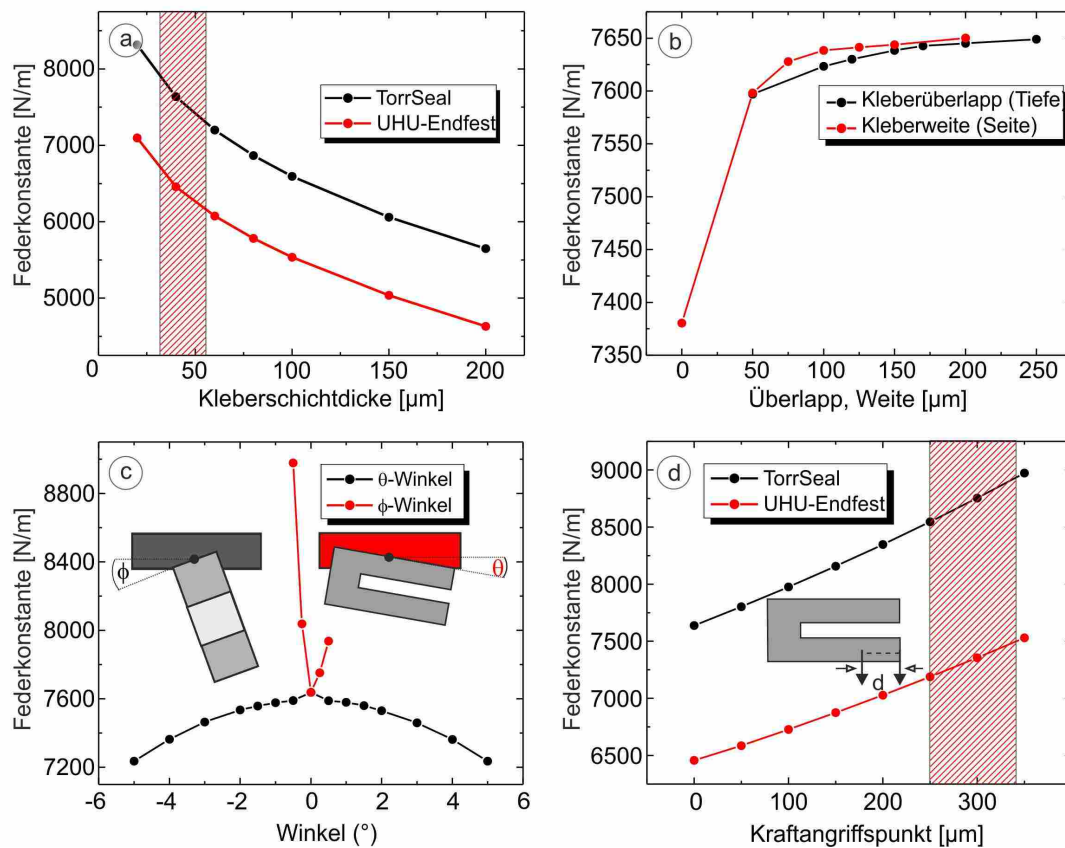


Abbildung 90: Ergebnisse der FEM-Simulationen (a) Federkonstante als Funktion der Kleberschichtdicke für *TorrSeal* (schwarz) und *UHU-Endfest* (rot). Der schraffierte Bereich entspricht den durchschnittlich experimentell ermittelten Werten für die Kleberschichtdicke. (b) Federkonstante als Funktion des Überlapps und der Weite des Klebmaterials. (c) Federkonstante als Funktion der Auslenkung in z- (ϕ , (rot)) und y-Achse (θ , (schwarz)). Während $k(\phi)$ eine symmetrische Funktion ist, so ist $k(\theta)$ asymmetrisch. (d) Federkonstante als Funktion des Ortes der angreifenden Kraft für *TorrSeal* (schwarz) und *UHU-Endfest* (rot). Der schraffierte Bereich beschreibt auch hier die experimentellen Werte. Abbildung angelehnt an [252].

	SiO ₂	TorrSeal	Uhu-Endfest
Shore D Härte	-	80	70
Elastizitätsmodul [MPa]	78700	9.39	5.54
Poissonzahl	0.17	0.45	0.35
linearer Ausdehnungskoeffizient [$10^{-6}/K$]	0.5	30.3	90
Dichte [kg/m^3]	2200	1600	1054

Tabelle 13: Für die Simulation relevante Materialkonstanten. Die Werte für Quarz entstammen der Materialbibliothek von Comsol sowie [262]. Sämtliche Werte des Klebmaterials ausgenommen der Poissonzahl stammen aus [71, 263, 264]. Die Umrechnung der Shore D Härte in das Elastizitätsmodul erfolgt mit der in [261] beschriebenen empirischen Formel. Die Poissonzahlen des Klebmaterials basieren auf privaten Auskünften der jeweiligen Hersteller.

A.1.1.5 Diskussion

Die verschiedenen Methoden für die Bestimmung der Federkonstanten des RM2011-Sensors zeigen die Relevanz einer äußerst präzisen Montage des Sensors. Auch der ausgeprägte Einfluss des verwendeten Klebmaterials wird deutlich. Die Resultate der Verfahren sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

Eine einfache Abschätzung der Federkonstanten mittels der geometrischen Methode ($k = 12450 \text{ N/m}$) kann lediglich eine obere Grenze der Federkonstanten des Sensors festlegen. In dieser Methode werden der Einfluss der Verspannungszone sowie des verwendeten Klebmaterials vollständig vernachlässigt.

Experimente und Simulationen zur Bestimmung der Federkonstanten haben gezeigt, dass der Angriffspunkt der Kraft von entscheidender Bedeutung ist. Im Experiment war dieser Punkt 0.2 bis 0.3 mm vom freien Ende der Zinke entfernt. Dies führt nach den numerischen Simulationen zu einer Zunahme der Federkonstante von ungefähr 1000 N/m. Die Streuung der Werte kann somit durch die experimentelle Ungenauigkeit erklärt werden. Werden die experimentell ermittelten Werte der Hooke'schen Methode zum äußersten Ende der freien Zinke extrapoliert, so erhält man eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Simulationen. Die beiden Klebmaterialien besitzen deutlich voneinander verschiedene Federkonstanten. Somit kann in diesem Sensormodell die Federkonstante durch eine geschickte Wahl des Klebmaterials gesteuert werden.

Während die experimentelle Methode nach dem Hooke'schen Gesetz ausschließlich *ex-situ* angewandt werden kann, kann durch Messen der thermisch angeregten Schwingungsamplitude die Federkonstante *in-situ* bestimmt werden. Ferner kann mit dieser Methode der Einfluss der Temperatur auf die Federkonstante ermittelt werden. Der deutlich größere Wert von k bei tiefen Temperaturen (s. Tab.14) könnte durch ein Erhärten des Klebmaterials und einer damit verbundenen Zunahme des Elastizitätsmoduls erklärt werden. Der für Raumtemperatur ermittelte Wert der Federkonstanten zeigt eine gute Übereinstimmung mit denen der experimentellen *ex-situ* Methode.

Um den Einfluss des verwendeten Klebmaterials im Detail zu untersuchen, wurde eine Finite Elemente Simulation durchgeführt. Diese Methode zeigt im Vergleich einige Schwächen der geometrischen Methode. Falls das Klebmaterial nicht berück-

Methode	T[K]	k [N/m]	
		UHU - Endfest TM	Torr Seal TM
Geometrische Methode	-	12840 ± 410	12840 ± 410
Hooke'sche Gesetz	300	6590 ± 1520	8190 ± 960
Thermische Fluktuation	300		8080 ± 300
Thermische Fluktuation	80		10950 ± 500
Finite Elemente Methode	300	6490	7650
Finite Elemente Methode (ohne Kleber)	300	10100	10100

Tabelle 14: Vergleich der ermittelten Werte für die Federkonstante durch die verschiedenen Methoden.

sichtigt wird, so findet man eine Federkonstante von $k = 10150 \text{ N/m}$. Diese ist im Vergleich zur geometrischen Methode um $k = 2450 \text{ N/m}$ kleiner. Während der Oszillation treten in diesem Bereich starke Deformationsprozesse auf. Dies sind Indizien dafür, dass die Verspannungszone für die Federkonstante sehr wichtig ist. Die Verspannungszone zeigt nicht nur einen großen Einfluss auf die Federkonstante, sondern auch auf dissipative Prozesse einer TF. Befindet sich Klebematerial in dieser Verspannungszone, so zeigt sich eine deutliche Abnahme der Güte des Sensors.

Sowohl das verwendete Klebematerial als auch verschiedene Montageparameter, wie z.B. die Schichtdicke des Klebematerials oder eine Verkippung der TF relativ zum Substrat, haben einen großen Einfluss auf die Federkonstante des Sensors. Durch Variation eines Parameters bei zeitgleichem Fixieren der anderen Parameter konnte der jeweilige Einfluss untersucht werden.

Wir finden, dass die TF in einer möglichst dünnen Schicht eines Klebematerials eingebettet sein sollte. Eine Verkippung relativ zum Sensorhalter in y- oder z-Richtung sollte dabei vermieden werden. In y-Richtung wird lediglich eine Reduktion der Federkonstanten erzielt. Das asymmetrische Verhalten der Federkonstanten bei einer z-Verkippung lässt sich durch eine inhomogene Schichtdicke und somit einer inhomogenen Ankopplung erklären.

A.1.2 Typ RM2013

A.1.2.1 Geometrische Methode

Mit Gleichung 65 und $t = 0.219 \text{ mm} \pm 0.003 \text{ mm}$, $w = 0.15 \text{ mm} \pm 0.003 \text{ mm}$, $L = 2.28 \text{ mm} \pm 0.005 \text{ mm}$ (s. Abb.91a) sowie dem Elastizitätsmodul von Quarz $E = 78.7 \text{ GPa}$ ergibt sich für den Sensor vom Typ RM2013 eine Federkonstante von:

$$k = 2615 \text{ N/m} \pm 60 \text{ N/m}. \quad (69)$$

A.1.2.2 Thermischer Peak

Analog zum RM2011 kann die Federkonstante des Sensors durch Bestimmung der spektralen Leistungsdichte ermittelt werden. Dabei ergibt sich für $T = 300 \text{ K}$ ein Wert für die Federkonstante von $k \approx 2100 \pm 200 \text{ N/m}$ und bei $T = 80 \text{ K}$ ein Wert von $k \approx 2400 \pm 200 \text{ N/m}$.

A.1.2.3 Finite Elemente Methode

Für den Sensor vom Typ RM2013 wurden ebenfalls Finite Elemente Simulationen durchgeführt. Das verwendete Modell ist in Abbildung 92b dargestellt. Es wurde analog zur vorherigen Simulation ein Parameter variiert, während alle anderen Parameter konstant gehalten wurden. Durch Auswertung einer Vielzahl lichtmikroskopischer Aufnahmen konnten erneut Standardparameter für die Schichtdicke ($t = 0.04 \text{ mm}$), den Überlapp ($o = 0.01 \text{ mm}$) und die Weite ($w = 0.04 \text{ mm}$) des Klebematerials ermittelt werden.

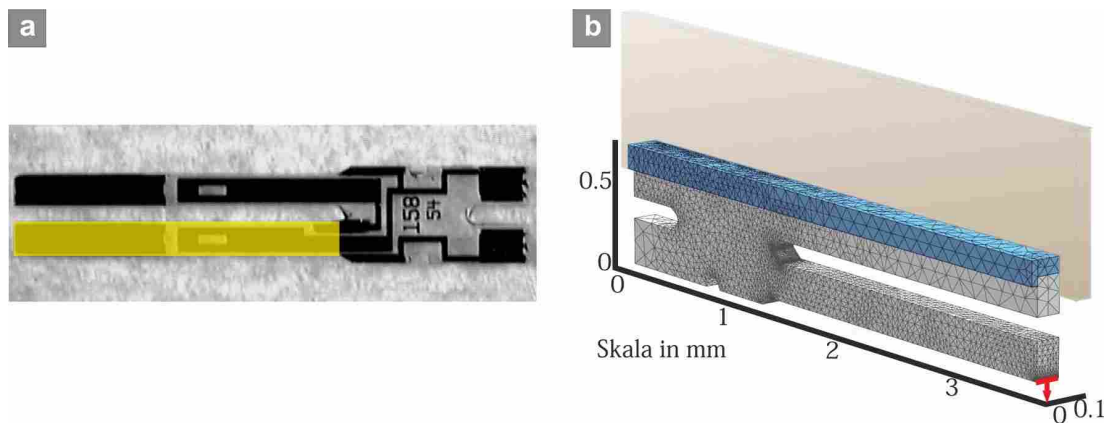


Abbildung 91: (a) Bild einer Tuning Fork vom Typ Micro Crystal DS26, welche im Sensor RM2013 verwendet wird. Der gelb markierte Bereich wird für die geometrische Methode verwendet. (b) Gittermodell des RM2013 für die Finite Elemente Simulation. Der rote Pfeil zeigt die Angriffslinie der Kraft. Der blau markierte Bereich symbolisiert das Klebematerial, welches seitlich an den Sensor bzw. dem Substrat befestigt ist. Abbildung angelehnt an [130].

Die Ergebnisse sind in Abbildung 92b gezeigt. Die drei Parameter Schichtdicke, Überlapp und Weite des Klebematerials haben keinen signifikanten Einfluss auf die Federkonstante des Sensors. Im Zuge der Montage des RM2013 ist die Ausbildung eines Keils des Klebematerials denkbar. Um den Einfluss zu berücksichtigen, wurde in den Simulationen ein Keil konstanter Breite ($a_{\text{Start}} = 0.005 \text{ mm}$) unterhalb der Auflagefläche der TF angenommen. Mit steigender Länge des Keils wächst die Federkonstante um 1 – 2%.

Abbildung 92a zeigt die Federkonstante als Funktion der Verkippung gegenüber der Klebeschicht (β) sowie als Funktion einer winkelabhängigen angreifenden Kraft (α)⁵. Während β einen marginalen Einfluss auf die Federkonstante besitzt, hat α größere Auswirkungen. Mit steigendem Winkel ergibt sich ein symmetrischer Anstieg der Federkonstanten 1 – 2%.

A.1.2.4 Diskussion

Die Werte der Federkonstanten durch die verschiedenen Methoden sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

Der Sensor RM2013 weist zwei signifikante Unterschiede zum RM2011 auf. Zum einen besitzt der neue Sensor eine deutlich geringere absolute Federkonstante von

⁵ Dies kann in der Realität durch einen nicht perfekt anliegenden Spitzendraht realisiert werden.

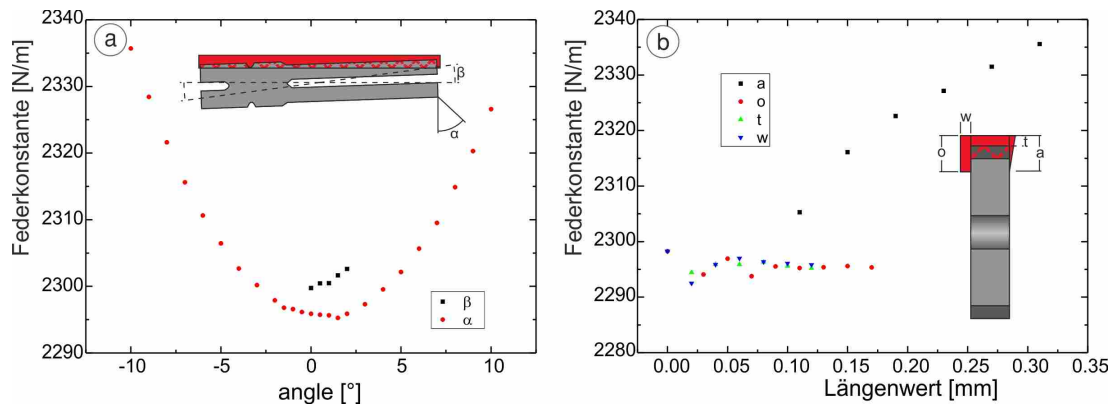


Abbildung 92: Ergebnisse der FEM-Simulationen (a) Federkonstante als Funktion der angreifenden Kraft α und als Funktion einer Verkippung längs der Auflageachse β . (b) Federkonstante in Abhängigkeit von der Schichtdicke (t), dem Überlapp (o), der Weite (w) und der Länge eines definierten Keils (a) des verwendeten Klebematerials (TorrSeal).

	T[K]	k [N/m]
Geometrische Methode	-	2615 ± 60
Thermische Fluktuation	300	2100 ± 200
Thermische Fluktuation	80	2400 ± 200
Finite Elemente Methode	300	2300 ± 10

Tabelle 15: Vergleich der ermittelten Werte für die Federkonstante des RM2013 durch die verschiedenen Methoden.

ca. $k_{RM2013} = 2300 \text{ N/m}$ im Vergleich zu $k_{RM2011} \approx 8000 \text{ N/m}$. Zum anderen hat das verwendete Klebematerial einen signifikant geringeren Einfluss auf die Federkonstante des Sensors. Der geringere Absolutwert lässt sich mit den Dimensionen der TF erklären. Den geringen Einfluss der Parameter ist durch eine bessere Anbindung (von zwei Seiten) an die Trägereinheit und somit einen geringeren Einfluss des verwendeten Klebers begründen.

Finite Elemente Simulationen haben gezeigt, dass Schichtdicke, Überlapp und Weite des Klebematerials keinen nennenswerten Einfluss auf die Federkonstante besitzen. Lediglich die Ausbildung eines Keils aus dem Klebematerial unterhalb der TF hat einen (wenn auch relativ geringen) Effekt auf die Federkonstante. Eine intensive Studie einer Vielzahl lichtmikroskopischer Aufnahmen zeigt jedoch, dass dieser Keil eine äußerst geringe Ausdehnung besitzt. Unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen würde dieser Parameter eine Vergrößerung der Federkonstante von $\leq 1\%$ bewirken.

Anhand der Simulation ergibt sich ein gemittelter Wert von $k \approx 2300 \text{ N/m}$. Dieser weicht um knapp 14% von dem mit der geometrischen Methode ermittelten ab. Im Vergleich dazu beträgt die Abweichung beim RM2011 in diesem Fall knapp 68%. Dies zeigt, dass bei diesem Modell der Einfluss des Klebematerials deutlich geringer ist. Während beim RM2011 tiefe Temperaturen einen Anstieg der Federkonstante um 35% bewirken, liegt dieser beim RM2013 bei lediglich 15%.

A.2 ZUSAMMENFASSUNG

Die Kombination von experimentellen und numerischen Methoden gibt einen Eindruck vom Einfluss verschiedener Parameter auf die Federkonstante, wie dem verwendeten Klebematerial oder der Art der Montage des Sensors.

Während beim RM2011 das Klebematerial und dessen Parameter einen äußerst starken Einfluss auf die Federkonstante besitzen, so zeigt sich dies beim RM2013 nicht. Sämtliche Parameter haben nur noch einen marginalen Einfluss auf den absoluten Wert der Federkonstante, da die TF von zwei Seiten fixiert wird und der Einfluss des Klebers somit minimiert wird.

Dies zeigt deutlich, dass für jeden individuellen oder modifizierten Sensor die Federkonstante bestimmt werden muss, sobald quantitative Werte wie der Kraftgradient, die Kraft oder dissipierte Energie bestimmt werden sollen. Bei Instrumenten mit variabler Temperatur bietet sich die Methode der thermisch angeregten Amplitude an. Somit kann vor jeder Messung für den jeweiligen verwendeten Sensor die Federkonstante in Abhängigkeit der Temperatur ermittelt werden.

B

OPTIONALE AFM REGELUNG

Während der innere Piezo im STM Betrieb exklusiv für die Bewegung in x -, y - und z -Richtung dient, wird dieser im AFM-Modus zusätzlich für die Schwingungsanregung der Sensoren verwendet. Dabei wird eine dither¹-Frequenz von $f \approx 30$ kHz zusätzlich auf den z -Piezo Kanal gemischt. Die benötigte Leistung für die Sensorschwingung wird durch eine Energie von einigen wenigen meV erreicht. Somit ist gewährleistet, dass sich beide Signale nicht beeinflussen.²

Beim AFM Regelkreis werden die Messsignale³ extern mit einem in der AG Möller entwickelten Strom-Spannungswandler (IVC) gemessen. Im Detail werden zunächst beide Einzelsignale der TF durch einen IVC gemessen. Anschließend werden die beiden Signale addiert. Da beide Signale um 180° zueinander phasenverschoben sind, werden die Signale im Prinzip subtrahiert. Dies führt auf der einen Seite zu einer Vergrößerung des Messsignals um den Faktor 2, während die Fehlersignale nivelliert werden, da diese unabhängig von der Phase sind.

Im nächsten Schritt wird das verstärkte Signal an eine PLL⁴ der Firma *Nanonis* übermittelt, wo Frequenz und Amplitude der Schwingung erfasst werden. Um eine Frequenzverschiebung df messen zu können, muss die PLL zunächst auf die Resonanzfrequenz f_0 der ungestörten Sensorschwingung eingestellt werden. Dazu wird in einem Frequenzintervall ein Anregungssignal auf den Sensor gegeben. Der Ort der maximalen Schwingungsamplitude wird als Sollwert bzw. Referenz der Resonanzfrequenz gesetzt. Ein um -90° zu der Sensorschwingung phasenverschobenes Signal wird mittels der PLL an den Sensor übermittelt. Somit wird der Sensor zu einer resonanten Schwingung angeregt.

Im Messbetrieb bewirken Wechselwirkungskräfte zwischen Messsensor und Probe eine Frequenzverschiebung relativ zu der Resonanzfrequenz. Diese wird kontinuierlich durch den Phasenregelkreis (s. Abb.12, blau) nachgeregelt. Neben dem Phasenregelkreis gibt es einen weiteren Regelkreis: den Amplitudenregelkreis (s. Abb.12, rot). Die Aufgabe des Amplitudenregelkreises ist eine konstante Schwingungsamplitude zu gewährleisten. Dissipative Prozesse können zu einer Dämpfung der Schwingungsamplitude führen. Aus der zusätzlich benötigten Energie für die Aufrechterhaltung einer konstanten Schwingungsamplitude ist ein direkter Zugriff auf dissipative Prozesse möglich.

Sämtlich Signale werden wie beim STM Regelkreis durch die Signal-Ranger Karte digitalisiert und an die Messsoftware (GxSM) weitergeleitet. Diese bietet neben der

¹ engl. zittern

² Für die Bewegung in den drei Raumdimensionen werden Spannungen bis zu 150 V benutzt.

³ Wie in Kap.3 beschrieben, werden für die Schwingung zwei Signale der TF gemessen.

⁴ Phase-locked loop engl. für Phasenregelkreis

jeweiligen reinen STM- bzw. AFM-Regelung auch die Möglichkeit einer Mischung beider Signale zu realisieren, so dass ein kontinuierlicher Wechsel der Betriebsmodi möglich ist, ohne den Messvorgang zu unterbrechen.

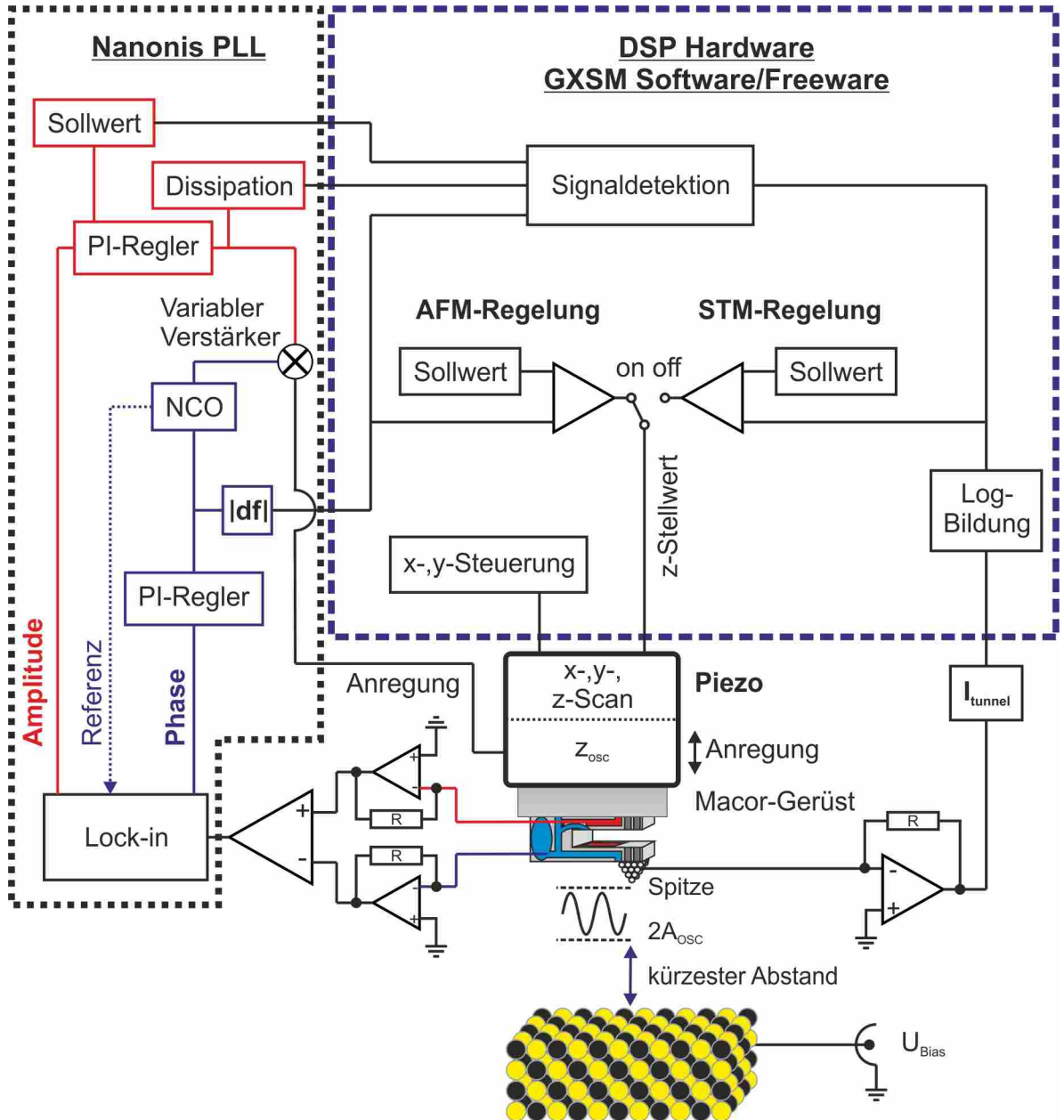


Abbildung 93: Schematische Darstellung des Regelkreises.

 CU(111)/CO

Resultate

d_c Die ist ein test $d_c = v_f \cdot \tau$.

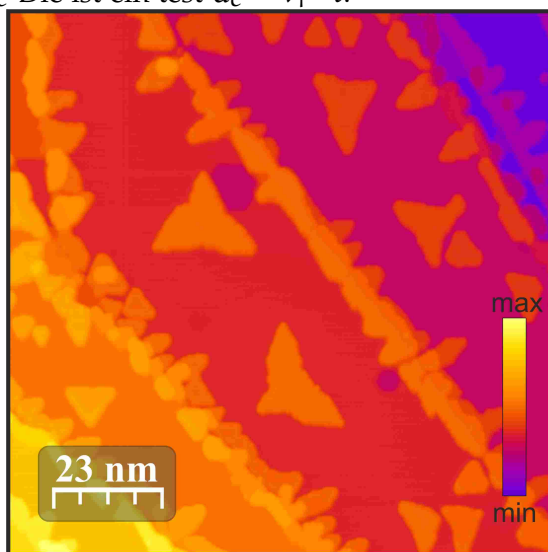


Abbildung 94: STM Bilder einer Cu(111)/Co Probe bei $T = 80$ K ($U = -1$ V, $I = 100$ pA) unter Verwendung einer Cr-Sensorspitze. Auf den Terrassen und den monoatomaren Stufenkanten des Cu(111) Substrates befinden sich Co-Inseln.

Abbildung 94 zeigt ein STM Bild ($T = 80$ K) einer bei Raumtemperatur präparierten Cu(111)/Co Probe. Auf den Terrassen und an den monoatomaren Stufenkanten sind Co-Inseln zu erkennen. In diesem Experiment wurde ein neuer Sensortyp verwendet. Die Sensorspitze besteht aus Chrom (Reinheit: 99.95%). Das Spitzenmaterial wurde aus einem Chromblech herausgebrochen, so dass ein Splitter als Messspitze verwendet wird. Dieser Sensor wurde durch die typischen *in-situ* Präparationen modifiziert, d.h. der Spitzenapex wurde u.a. durch Feldemission geformt.

Vergrößerte STM Aufnahmen (s. Abb.95a) zeigen auf den Co-Inseln Adsorbate, die eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Überstruktur bilden. Die Überstruktur besitzt im STM Bild eine relative Größe von ca. $1/10$ der Inselhöhe des Co.

Die Ränder der Überstruktur weisen bei $T = 80$ K ein diffusives Verhalten auf, d.h. einerseits werden die Randelemente nicht eindeutig abgebildet und andererseits ändert sich in einer Serie von aufeinanderfolgenden STM Bilder die Positionen einiger Randelemente. Ferner konnte über längeren Zeitraum ein Wandern der gesamten Adsorbatstruktur beobachtet werden. Die absolute Fläche der Struktur auf einer Insel blieb jedoch stets erhalten.

Während in den STM Bildern eine deutliche Korrugation des Adsorbats zu erkennen ist, findet sich diese in einer simultan gemessenen dI/dU -Karte nicht wieder. Das Adsorbat besitzt im Intervall von $U = \pm 2$ V stets einen deutlich größeren Absolutwert für die gemessene LDOS.

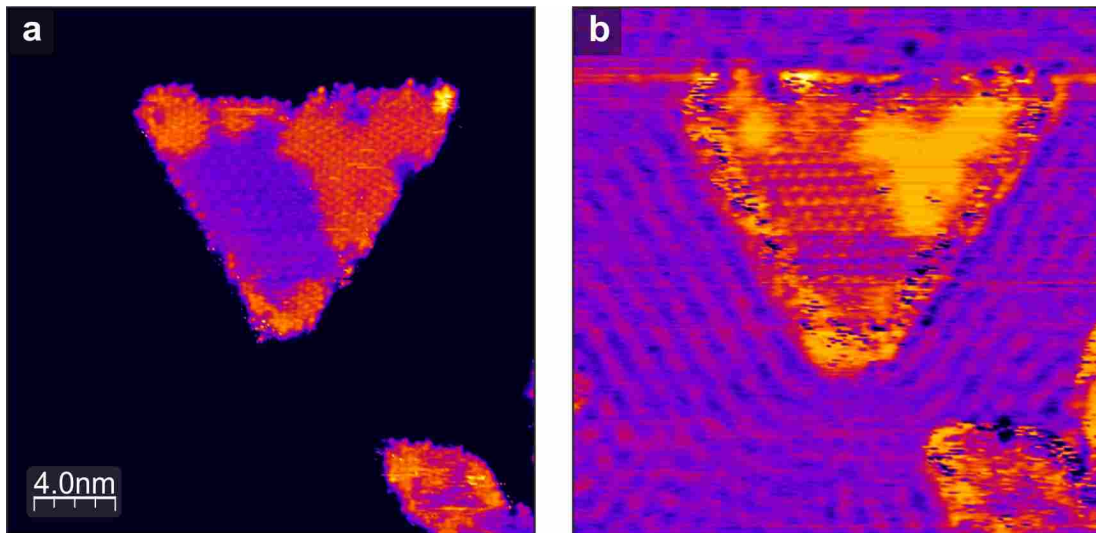


Abbildung 95: (a) STM Bild einer Cobalt Insel auf Cu(111) ($U = -0.4 \text{ V}$, $I = 100 \text{ pA}$, $T = 80 \text{ K}$). Auf der Cobalt Insel befinden sich Inseln eines punktförmigen Adsorbates. (b) dI/dU -Karte der Oberfläche. Auf dem Cu(111) Substrat können die stehenden Wellen des Oberflächenzustandes beobachtet werden. Auf der Cobalt Insel ist eine Korrugation auf den vermeintlich freien Flächen zu erkennen. Die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Überstruktur besitzt in der dI/dU -Karte keine Struktur, zeigt aber ein insgesamt erhöhtes Signal.

Im Weiteren wurde STS auf Cu(111), den Co-Inseln, sowie dem unbekanntem Adsorbat durchgeführt. Abbildung 96(a,c) zeigt ein STM Bild von verschiedenen Co-Inseln mit dem unbekanntem Adsorbat. Die Buchstaben in den Bildern markieren Positionen, an denen STS durchgeführt wurde. Die korrespondierenden dI/dU -Spektren sind in Abb.96(b) bzw. (d) dargestellt. Während STS auf Cu(111) (A) den zu erwartenden Oberflächenzustand bei $U \approx -400 \text{ mV}$ zeigt, zeigen die Spektren (C,H,J) einen jeweils identischen Verlauf für eine freie Co-Insel. Bei $U \approx -0.6 \text{ V}$ bzw. $U \approx 0.2 \text{ V}$ können Features in der LDOS beobachtet werden. Spektrum (F) weicht von diesem Verhalten ab. Dieses Spektrum wurde direkt am Randgebiet zwischen dem unbekanntem Adsorbat und der Co-Inseln aufgenommen.¹ Die STS-Kennlinien (B,D,E,G) zeigen einen identischen Verlauf. Die Kennlinien besitzt zwei deutliche Maxima bei $U \approx \pm 0.1 \text{ V}$.

Für eine detaillierte Untersuchung wurde STS des unbekanntem Adsorbats in Abhängigkeit der Modulationsspannung sowie des Tunnelstromes durchgeführt. Dies ist in Abbildung 97(a,b) gezeigt. Die Position der Maxima ist dabei energiefest. STS entlang des in Abb.97c gezeigten Pfades zeigt auf dem Adsorbat zunächst identische Absolutwerte der beiden Maxima. Mit Voranschreiten des Pfades bildet sich eine Asymmetrie der Maxima aus, d.h. das Maximum bei $U = -0.1 \text{ V}$ ist kleiner. Zudem sinken die Absolutwerte beider Maxima. Auf der „freien“ Fläche der Co-Insel verschwinden die Maxima vollständig.

¹ Drift-Effekte können hier vernachlässigt werden, da eine Drift von ca. 1 nm/h vorlag.

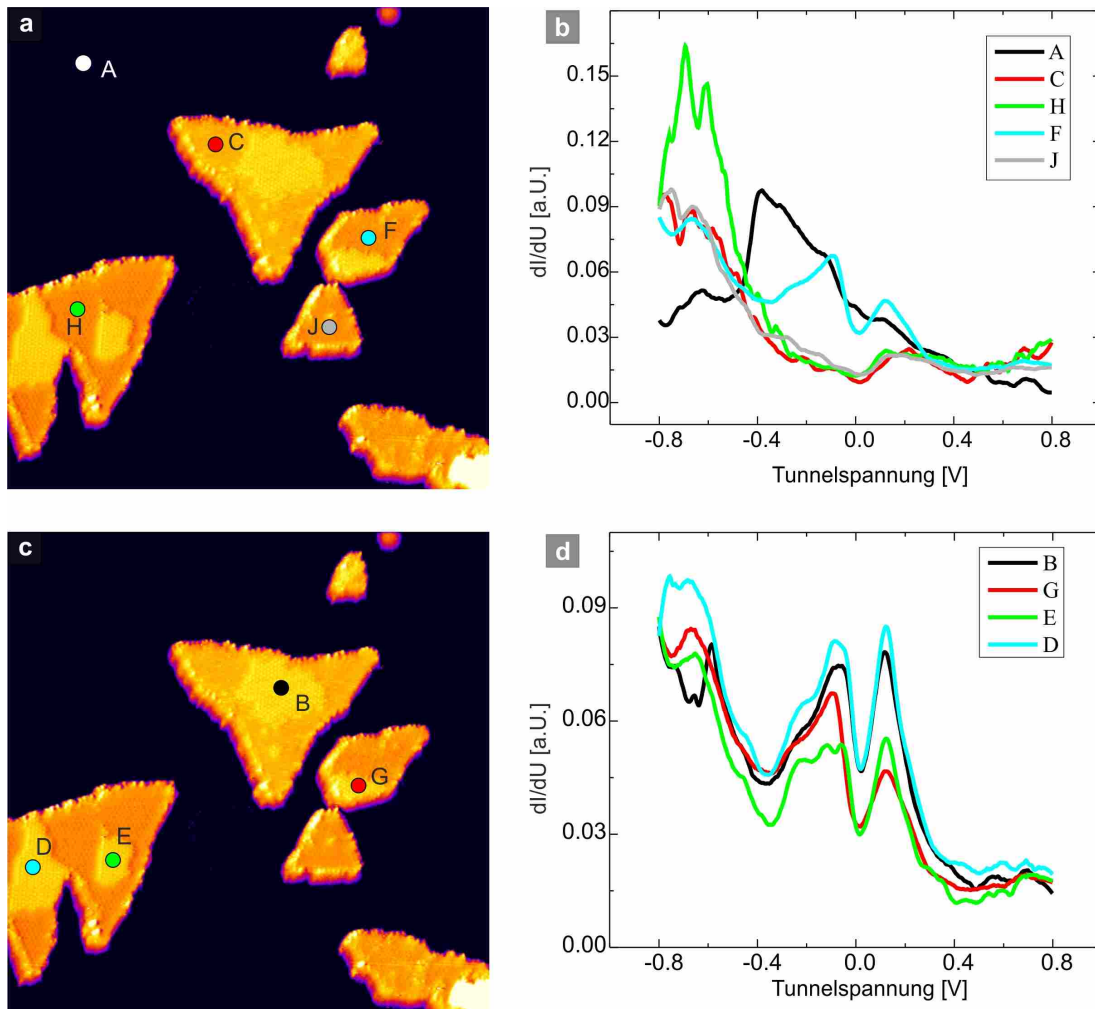


Abbildung 96: STM Bild(er) einer Cu(111)/Co/-Oberfläche und einem unbekanntem Adsorbat bei $T = 80$ K ($U = -1$ V, $I = 60$ pA) sowie korrespondierende STS-Spektren. (A): STS auf der Cu(111) Oberfläche. Der Oberflächenzustand kann bei ca. $U = -400$ mV erkannt werden. (C,H,F,J): STS auf den „freien“ Flächen der Co-Inseln. Die Kurven (C,H,J) zeigen einen identischen Verlauf mit Peaks in der LDOS bei $U \approx -0.6$ V bzw. $U \approx 0.2$ V. Das Spektrum (F) wurde in der Nähe des Inselrandes der unbekanntes Spezies durchgeführt. (B,D,E,G): Kennlinien auf dem unbekanntem Adsorbat zeigen einen identischen Verlauf mit zwei Maxima bei $U \approx \pm 0.1$ V.

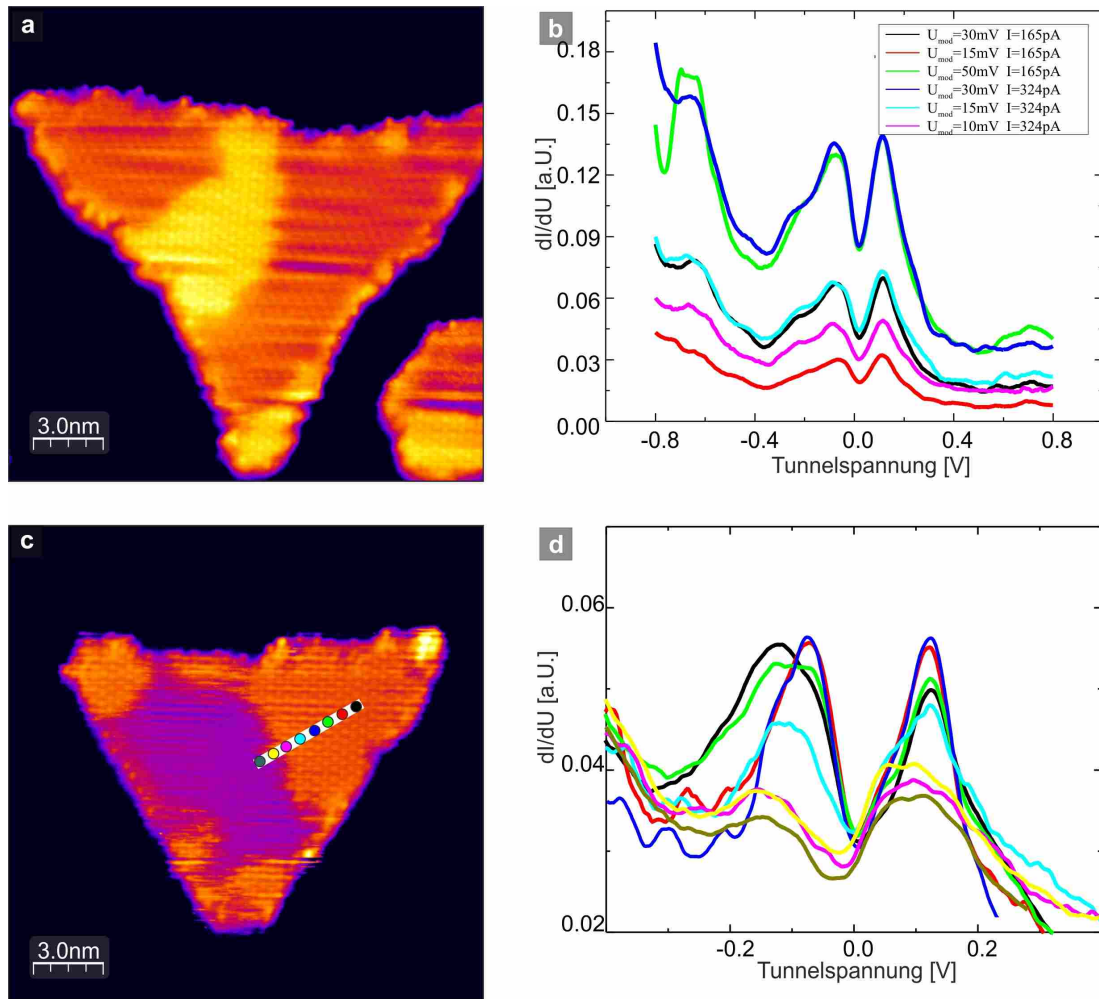


Abbildung 97: STM Bild(er) einer Cu(111)/Co-Oberfläche und einem unbekanntem Adsorbat bei $T = 80$ K ($U = -1$ V, $I = 60$ pA) sowie STS-Spektren. (a,b) STS-Kennlinien des unbekanntem Adsorbats in Abhängigkeit der Modulationsspannung sowie des Tunnelstromes. Die Position der Maxima bzw. des Minimums wird durch die Parameter nicht beeinflusst. (c,d) STS entlang der in (c) gezeigten Pfades. Auf dem Adsorbat besitzen beide Maxima einen ähnlichen absoluten Wert. Mit Voranschreiten des Pfades bildet sich eine Asymmetrie der Maxima in Bezug auf die Signalthöhe und der relativen Position zueinander aus. Außerdem sinken die Absolutwerte.

DISKUSSION

Das zu erwartende Inselwachstum von Cobalt auf Cu(111) wurde hier bestätigt. STS Spektren auf den Co-Inseln und der Cu(111) Oberfläche unter Verwendung einer Cr-Spitze, weisen den von Pietsch *et al.* gezeigten Verlauf auf.[84] Daher kann angenommen werden, dass eine nicht-kontaminierte Cr-Spitze vorliegt. Nachdem sich die Probe für ca. $t = 1$ h außerhalb des Mikroskops bei Raumtemperatur befand, konnte auf den Co-Inseln eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Überstruktur einer unbekanntem Spezies beobachtet werden.

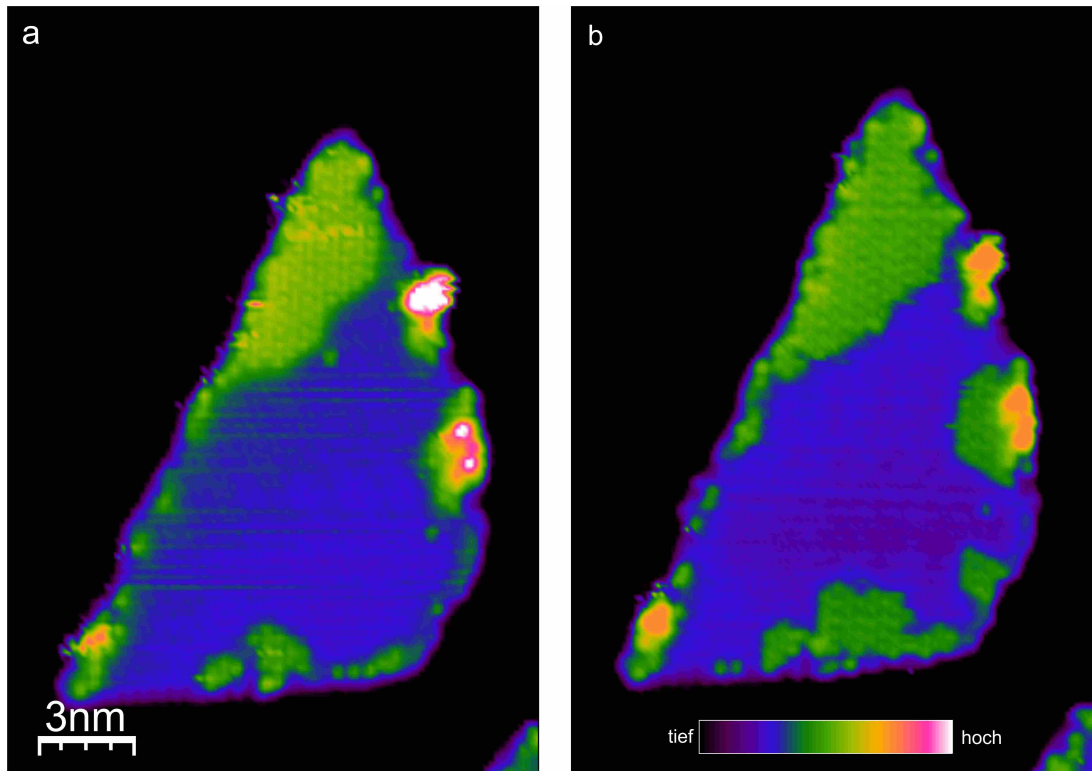


Abbildung 98: STM Bilder vor (a) und nach (b) der Dosierung von 0.1 ML CO bei $T = 80$ K. Nach der Dosierung ist ein Zuwachs der Struktur zu erkennen.

Rabe *et al.* berichten von einer Instabilität von Co auf Cu(111) bei Raumtemperatur.[265] Sie beobachteten eine Migration von Kupfersubstratomen auf die Co-Inseln. Sie konnten zeigen, dass schon nach einer Stunde relativ große Mengen von Cu-Atomen auf den Co-Inseln anzufinden sind. Die scheinbare Höhe im STM-Bild von $1/10$ der Inselhöhe, d.h. eine Höhe von ca. 0.4 \AA , spricht tendenziell gegen Cu-Atome als Adsorbat.

Als weitere Kandidaten für die unbekannte Spezies können CO und O_2 in Frage kommen, da dies typische Verunreinigungen im UHV sind. Besonders im Fall von CO ist ein erhöhter Grad der Verunreinigung aufgrund der Vielzahl von CO-Experimenten (s. Kap. 10) zu erwarten. Daher liegt die Vermutung nahe, dass das unbekannte Adsorbat CO sein könnte. Für eine experimentelle Bestätigung könnte unter Verwendung ähnlicher Rahmenbedingungen zusätzlich 0.1 ML CO auf die Probe dosiert werden. Bei dem gegebenen experimentellen Aufbau kann exakt die gleiche Position auf der Probe vor und nach einer weiteren Präparation untersucht werden. Ein vorläufiges Experiment ist in Abb.98 gezeigt. In dem STM Bild ist dieselbe Co-Insel vor und nach der zusätzlichen Deposition von 0.05 ML CO dargestellt. Ein eindeutiger Zuwachs der Struktur ist zu erkennen.

D

KINETISCHE MONTE CARLO SIMULATION

Im folgenden ist der Quellcode für die kinetische Monte Carlo Simulation aus Kapitel 7 zu finden:

Listing 1: Quellcode für die kinetische Monte Carlo Simulation

```
    compilieren mit: cc KMC.c -o KMC -Wall -lm
    starten mit: ./KMC
*/

#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>

#define N 18                /* Zahl der möglichen Zustände */

/* Modell:
   Zustand i=0,..8: Cl vorhanden, 8-i H vorhanden
   Zustand i=9,..17: Cl fehlt, 8-(i-9) H vorhanden
   Verlust von Atomen ist irreversibel (Rate=0).

   nicht verschwindende Raten:
   nu_gu1: Verlust eines H bei gerader Anzahl H und vorhandenem Cl
   nu_ug1: Verlust eines H bei ungerader Anzahl H und vorhandenem Cl
   nu_gu0: Verlust eines H bei gerader Anzahl H und fehlendem Cl
   nu_ug0: Verlust eines H bei ungerader Anzahl H und fehlendem Cl
   nu_dc0: Verlust des Cl bei n vorhandenen H (b<1)
*/

int main() {
    int i,j,n_tot=0,n[N]={0},outcnt=0;

    /* Anfangszustand: */
    n[0] = 6430;           /* mit Cl */
    n[9] = 3570;          /* ohne Cl */

    /* Modellparameter: Raten */
    double nu_gu1=0.5,nu_ug1=1.0,nu_gu0=1.0,nu_ug0=2.0,
           nu_dc0=1.0,b=0.5;

    /* Ratenmatrix aufstellen: */
    double nu[N][N]={
#ifdef DIRECT
```

```

    {0,0.06,0,0,0,0,0,0, 0.02,0,0,0,0,0,0,0},
    {0,0,0.09,0,0,0,0,0, 0,0.02,0,0,0,0,0,0},
    {0,0,0,0.045,0,0,0,0, 0,0,0.02,0,0,0,0,0},
    {0,0,0,0,0.09,0,0,0, 0,0,0,0.02,0,0,0,0},
    {0,0,0,0,0,0.03,0,0,0, 0,0,0,0,0.02,0,0,0},
    {0,0,0,0,0,0,0.09,0,0, 0,0,0,0,0,0.02,0,0},
    {0,0,0,0,0,0,0,0.015,0, 0,0,0,0,0,0,0.02,0,0},
    {0,0,0,0,0,0,0,0,0.09, 0,0,0,0,0,0,0,0.02,0},
    {0,0,0,0,0,0,0,0,0, 0,0,0,0,0,0,0,0.02},

    {0,0,0,0,0,0,0,0,0, 0,0.06,0,0,0,0,0,0},
    {0,0,0,0,0,0,0,0,0, 0,0,0.09,0,0,0,0,0},
    {0,0,0,0,0,0,0,0,0, 0,0,0,0.045,0,0,0,0},
    {0,0,0,0,0,0,0,0,0, 0,0,0,0,0.09,0,0,0},
    {0,0,0,0,0,0,0,0,0, 0,0,0,0,0,0.03,0,0},
    {0,0,0,0,0,0,0,0,0, 0,0,0,0,0,0,0.09,0,0},
    {0,0,0,0,0,0,0,0,0, 0,0,0,0,0,0,0,0.015,0},
    {0,0,0,0,0,0,0,0,0, 0,0,0,0,0,0,0,0.09},
    {0,0,0,0,0,0,0,0,0, 0,0,0,0,0,0,0,0,0}

#else
    {0,nu_gu1,0,0,0,0,0,0, nu_dc0,0,0,0,0,0,0,0},
    {0,0,nu_ug1,0,0,0,0,0, 0,nu_dc0,0,0,0,0,0,0,0},
    {0,0,0,nu_gu1,0,0,0,0, 0,0,nu_dc0,0,0,0,0,0,0},
    {0,0,0,0,nu_ug1,0,0,0, 0,0,0,nu_dc0,0,0,0,0,0},
    {0,0,0,0,0,nu_gu1,0,0, 0,0,0,0,nu_dc0,0,0,0,0},
    {0,0,0,0,0,0,nu_ug1,0, 0,0,0,0,0,nu_dc0,0,0,0},
    {0,0,0,0,0,0,0,nu_gu1, 0,0,0,0,0,0,nu_dc0,0,0},
    {0,0,0,0,0,0,0,0,nu_ug1, 0,0,0,0,0,0,0,nu_dc0,0},
    {0,0,0,0,0,0,0,0,0, 0, 0,0,0,0,0,0,0,nu_dc0},

    {0,0,0,0,0,0,0,0,0, 0,nu_gu0,0,0,0,0,0,0,0},
    {0,0,0,0,0,0,0,0,0, 0,0,nu_ug0,0,0,0,0,0,0,0},
    {0,0,0,0,0,0,0,0,0, 0,0,0,nu_gu0,0,0,0,0,0,0},
    {0,0,0,0,0,0,0,0,0, 0,0,0,0,nu_ug0,0,0,0,0,0},
    {0,0,0,0,0,0,0,0,0, 0,0,0,0,0,nu_gu0,0,0,0,0},
    {0,0,0,0,0,0,0,0,0, 0,0,0,0,0,0,nu_ug0,0,0,0},
    {0,0,0,0,0,0,0,0,0, 0,0,0,0,0,0,0,nu_gu0,0},
    {0,0,0,0,0,0,0,0,0, 0,0,0,0,0,0,0,0,nu_ug0},
    {0,0,0,0,0,0,0,0,0, 0,0,0,0,0,0,0,0,0} /* Zeilensumme 0: no exit
    (#) */
#endif
};

/* Vorbereitung: */
double nui[N], /* Zeilensumme: Rate für irgendeine Änderung von
                Zustand i */
nu_tot=0, /* Gesamtrate aller Moleküle zusammen */
t=0;
for (i=0; i<N; i++) {
    nui[i] = 0;
    for (j=0; j<N; j++) nui[i] += nu[i][j];
    nu_tot += n[i]*nui[i];
    n_tot += n[i]; /* Gesamtzahl der Moleküle */
}

```



```
}

/* KMC-Schleife: */
while (n[N-1]<n_tot) {          /* N-1 ist einziger absorbierende Zustand (#) */
  if ((outcnt++)%100==0) {
    /* relative Besetzung der Zustände ausgeben: */
    printf("%g",t);
    for (i=0; i<N; i++) printf("\t%g", (double)n[i]/n_tot);
    printf("\n");
  }

  /* KMC-Schritt: */
  double zuf=rand()/(RAND_MAX+1.0)*nu_tot,s=0;
  for (i=0; s<zuf; i++) s += n[i]*nui[i];
  i--;
  /* gewählter alter Zustand ist jetzt i */
  zuf=rand()/(RAND_MAX+1.0)*nui[i];
  s=0;
  for (j=0; s<zuf; j++) s += nu[i][j];
  j--;
  /* gewählter neuer Zustand ist jetzt j */

  if (i>=N || j>=N) {
    fprintf(stderr,"Fehler: i=%i, j=%i, aber N=%i\n",i,j,N);
    return 1;                /* Programmabbruch */
  }

  /* jetzt Übergang i -> j */
  t += 1/nu_tot;
  n[i]--; nu_tot -= nui[i];
  n[j]++; nu_tot += nui[j];
}

return 0;
}
```

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] WATZLAWICK, P.; BEAVIN, J. H.; JACKSON, D. D. ; WATZLAWICK, P. (Hrsg.); BEAVIN, J. H. (Hrsg.); JACKSON, D. D. (Hrsg.): *Menschliche Kommunikation. Formen, Störungen, Paradoxien*. Bern, Huber, 1969 (Cited on page 3.)
- [2] ROUILLARD, J.: The Pervasive Fridge. A smart computer system against uneaten food loss. In: *ICONS 2012, The Seventh International Conference on Systems*, 2012, S. 135–140 (Cited on page 3.)
- [3] <https://www.google.com/glass/start/> (Cited on page 3.)
- [4] <https://www.apple.com/de/watch/> (Cited on page 3.)
- [5] MOORE, G. E.: *Cramming more components onto integrated circuits*. In: *Electronics* 38 (1965), S. 114–117 (Cited on page 3.)
- [6] http://download.intel.com/newsroom/kits/22nm/pdfs/22nm-details_presentation.pdf (Cited on pages 3 und 4.)
- [7] RONSE, K.: *Optical lithography - a historical perspective*. In: *C. R. Phys.* 7 (2006), Nr. 8, S. 844–857 (Cited on page 3.)
- [8] <http://www.asml.com/asml/show.do?lang=KR&ctx=28145&rid=44709&modus=pdf> (Cited on page 3.)
- [9] <http://www.asml.com/asml/show.do?lang=KR&ctx=28145&rid=44709&modus=pdf> (Cited on page 3.)
- [10] GRILL, L.: *Functionalized molecules studied by STM: motion, switching and reactivity*. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008), Nr. 5, 053001–. <http://stacks.iop.org/0953-8984/20/i=5/a=053001>. – ISSN 0953–8984 (Cited on page 4.)
- [11] MANNINI, M.; PINEIDER, F.; SAINCTAVIT, P.; DANIELI, C.; OTERO, E.; SCIANCALEPORE, C.; TALARICO, A. M.; ARRIO, M.-A.; CORNIA, A.; GATTESCHI, D.; SESSOLI, R.: *Magnetic memory of a single-molecule quantum magnet wired to a gold surface*. In: *Nat. Mater.* 8 (2009), März, Nr. 3, 194–197. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2374>. – ISSN 1476–1122
- [12] KAY, E. R.; LEIGH, D. A.; ZERBETTO, F.: *Synthetic molecular motors and mechanical machines*. In: *Angew. Chem.* 46 (2007), S. 72–191
- [13] JOACHIM, C.; GIMZEWSKI, J. K.; AVIRAM, A.: *Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices*. In: *Nature* 408 (2000), November, Nr. 6812, 541–548. <http://dx.doi.org/10.1038/35046000>. – ISSN 0028–0836 (Cited on page 4.)
- [14] BARTH, J. V.; COSTANTINI, G.; KERN, K.: *Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces*. In: *Nature* 437 (2005), September, Nr. 7059, 671–679. <http://dx.doi.org/10.1038/nature04166>. – ISSN 0028–0836
- [15] AUWÄRTER, W.; WEBER-BARGIONI, A.; RIEMANN, A.; SCHIFFRIN, A.; GRONING, O.; FASEL, R.; BARTH, J. V.: *Self-assembly and conformation of tetrapyrrolyl-porphyrin molecules on Ag(111)*. In: *J. Chem. Phys.* 124 (2006), Mai, Nr. 19, 194708–6. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2194541> (Cited on page 4.)
- [16] STIPE, B. C.; REZAEI, M. A.; HO, W.: *Inducing and Viewing the Rotational Motion of a Single Molecule*. In: *Science* 279 (1998), März, Nr. 5358, 1907–1909. <http://www.sciencemag.org/content/279/5358/1907.abstract> (Cited on pages 4 und 107.)

- [17] GIMZEWSKI, J. K.; JOACHIM, C.; SCHLITTLER, R. R.; LANGLAIS, V.; TANG, H.; JOHANNSEN, I.: *Rotation of a Single Molecule Within a Supramolecular Bearing*. In: *Science* 281 (1998), Juli, Nr. 5376, 531–533. <http://www.sciencemag.org/content/281/5376/531.abstract>
- [18] GAO, L.; LIU, Q.; ZHANG, Y. Y.; JIANG, N.; ZHANG, H. G.; CHENG, Z. H.; QIU, W. F.; DU, S. X.; LIU, Y. Q.; HOFER, W. A.; GAO, H.-J.: *Constructing an Array of Anchored Single-Molecule Rotors on Gold Surfaces*. In: *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008), November, Nr. 19, 197209–. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.197209> (Cited on pages 57 und 107.)
- [19] STÖHR, M.; WAGNER, T.; GABRIEL, M.; WEYERS, B.; MÖLLER, R.: *Direct observation of hindered eccentric rotation of an individual molecule: Cu-phthalocyanine on C₆₀*. In: *Phys. Rev. B* 65 (2001), Dezember, Nr. 3, 033404–. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.033404> (Cited on pages 4 und 57.)
- [20] SCHAFFERT, J.; COTTIN, M. C.; SONNTAG, A.; KARACUBAN, H.; BOBISCH, C. A.; LORENTE, N.; GAUYACQ, J.-P.; MÖLLER, R.: *Imaging the dynamics of individually adsorbed molecules*. In: *Nat. Mater.* 12 (2012), Dezember, 223–227. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3527>. – ISSN 1476–4660 (Cited on pages 4, 15, 62, 83 und 107.)
- [21] QIU, X. H.; NAZIN, G. V.; HO, W.: *Mechanisms of Reversible Conformational Transitions in a Single Molecule*. In: *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004), November, Nr. 19, 196806–. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.93.196806>
- [22] AUWÄRTER, W.; SEUFERT, K.; BISCHOFF, F.; ECIJA, D.; VIJAYARAGHAVAN, S.; JOSHI, S.; KLAPPENBERGER, F.; SAMUDRALA, N.; BARTH, J. V.: *A surface-anchored molecular four-level conductance switch based on single proton transfer*. In: *Nat. Nanotechnol.* 7 (2012), Januar, Nr. 1, 41–46. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2011.211>. – ISSN 1748–3387 (Cited on page 4.)
- [23] HOWARD, W. E.: *Better displays with organic films*. In: *Sci. Amer.* 290 (2004), Nr. 2, S. 76 (Cited on page 4.)
- [24] BRABEC, C. J.; SARICIFTCI, N. S.; HUMMELEN, J. C.: *Plastic solar cells*. In: *Adv. Funct. Mater.* 11 (2001), Nr. 1, S. 15–26 (Cited on page 4.)
- [25] NARAYANASWAMI, C.; RAQHUNATH, M.: *Flexible displays as an input device*. 2005 (Cited on page 4.)
- [26] LI, W.-J.; GAO, S.-Y.; LIU, T.-F.; HAN, L.-W.; LIN, Z.-J.; CAO, R.: *In Situ Growth of Metal-Organic Framework Thin Films with Gas Sensing and Molecule Storage Properties*. In: *Langmuir* 29 (2013), Nr. 27, S. 8657–8664 (Cited on page 4.)
- [27] WENDE, H.; BERNIEN, M.; LUO, J.; SORG, C.; PONPANDIAN, N.; KURDE, J.; MIGUEL, J.; PIANTEK, M.; XU, X.; ECKHOLD, P.; KUCH, W.; BABERSCHKE, K.; PANCHMATIA, P. M.; SANYAL, B.; OPPENEER, P. M.; ERIKSSON, O.: *Substrate-induced magnetic ordering and switching of iron porphyrin molecules*. In: *Nat. Mater.* 6 (2007), Juli, Nr. 7, 516–520. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1932>. – ISSN 1476–1122 (Cited on pages 5 und 46.)
- [28] HERPER, H. C.; BERNIEN, M.; BHANDARY, S.; HERMANN, C. F.; KRÖGER, A.; MIGUEL, J.; WEIS, C.; SCHMITZ-ANTONIAK, C.; KRUMME, B.; BOVENSCHEN, D.; TIEG, C.; SANYAL, B.; WESCHKE, E.; CZEKELIUS, C.; KUCH, W.; WENDE, H.; ERIKSSON, O.: *Iron porphyrin molecules on Cu(001): Influence of adlayers and ligands on the magnetic properties*. In: *Phys. Rev. B* 87 (2013), Mai, Nr. 17, 174425–. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.174425> (Cited on page 5.)
- [29] LANGE, M.: *Kombinierte Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen an organischen Molekülen*, Universität Duisburg-Essen, Diss., 2014 (Cited on pages 8, 19, 25, 26, 28, 32 und 33.)
- [30] BINNIG, G.; ROHRER, H.; GERBER, C.; WEIBEL, E.: *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*. In: *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982), Juli, Nr. 1, 57. <http://link.aps.org/abstract/PRL/v49/p57> (Cited on page 8.)
- [31] BINNIG, G.; ROHRER, H.; GERBER, C.; WEIBEL, E.: *7 x 7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space*. In: *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983), Januar, Nr. 2, 120. <http://link.aps.org/abstract/PRL/v50/p120> (Cited on page 9.)

- [32] PERLMAN, I.; RASMUSSEN, J.: Alpha radioactivity. In: *Kernreaktionen III/Nuclear Reactions III*. Springer, 1957, S. 109–204 (Cited on page 9.)
- [33] WOLSCHIN, G.: *Thermonuclear Processes in Stars and Stellar Neutrinos*. Springer, 2003 (Cited on page 9.)
- [34] NOLTING, W.: *Grundkurs Theoretische Physik 5/2*. Springer-Verlag, 2004 (Cited on pages 9 und 10.)
- [35] NOLTING, W.: *Grundkurs Theoretische Physik 5/1*. Springer-Verlag, 2004 (Cited on page 9.)
- [36] SCHMUCK, M.: *Oberflächenprozesse bei der Adsorption von Eisen(III)-Oktäethylporphyrin auf einer Kupfer(111)-Oberfläche*, Universität Duisburg-Essen, Diplomarbeit, 2013 (Cited on pages 10 und 43.)
- [37] BARDEEN, J.: *Tunnelling from a Many-Particle Point of View*. In: *Phys. Rev. Lett.* 6 (1961), Jan, 57–59. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.6.57>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.6.57 (Cited on page 11.)
- [38] TERSOFF, J.; HAMANN, D. R.: *Theory of the scanning tunneling microscope*. In: *Phys. Rev. B* 31 (1985), Jan, 805–813. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.31.805>. – DOI 10.1103/PhysRevB.31.805 (Cited on pages 12 und 46.)
- [39] TERSOFF, J.; HAMANN, D. R.: *Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope*. In: *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983), Jun, 1998–2001. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.1998>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.50.1998 (Cited on pages 12 und 46.)
- [40] CHEN, C. J.: *Origin of atomic resolution on metal surfaces in scanning tunneling microscopy*. In: *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990), Jul, 448–451. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.65.448>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.65.448 (Cited on page 14.)
- [41] CHEN, C. J.: *Theory of scanning tunneling spectroscopy*. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 6 (1988), Nr. 2, 319–322. <http://dx.doi.org/10.1116/1.575444>. – DOI 10.1116/1.575444 (Cited on page 14.)
- [42] WINTERLIN, J.; SCHUSTER, R.; ERTL, G.: *Existence of a „Hot“ Atom Mechanism for the Dissociation of O₂ on Pt(111)*. In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), Juli, Nr. 1, 123–126. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.123> (Cited on page 14.)
- [43] ZAMBELLI, T.; BARTH, J. V.; WINTERLIN, J.; ERTL, G.: *Complex pathways in dissociative adsorption of oxygen on platinum*. In: *Nature* 390 (1997), Dezember, Nr. 6659, 495–497. <http://dx.doi.org/10.1038/37329>. – ISSN 0028–0836 (Cited on page 14.)
- [44] PEDERSEN, M. A.; OSTERLUND, L.; MORTENSEN, J. J.; MAVRIKAKIS, M.; HANSEN, L. B.; STENSGAARD, I.; LOGSGAARD, E.; NORSKOV, J. K.; BESENBACHER, F.: *Diffusion of N Adatoms on the Fe(100) Surface*. In: *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000), Mai, Nr. 21, 4898–4901. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.84.4898> (Cited on page 14.)
- [45] BARTELS, L.; MEYER, G.; RIEDER, K. H.: *Controlled vertical manipulation of single CO molecules with the scanning tunneling microscope: A route to chemical contrast*. In: *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997), Nr. 2, S. 213–215. – ISSN 0003–6951 (Cited on pages 14, 64 und 107.)
- [46] LUNDQVIST, B. I.; GUNNARSSON, O.; HJELMBERG, H.; NORSKOV, J. K.: *Theoretical description of molecule-metal interaction and surface reactions*. In: *Surf. Sci.* 89 (1979), 196–225. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602879906083>. – ISSN 0039–6028 (Cited on page 15.)
- [47] HAMMER, B.; NORSKOV, J.: *Theoretical surface science and catalysis - calculations and concepts*. Version: 2000. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360056402450134>. In: BRUCE C. GATES, H. K. (Hrsg.): *Impact of Surface Science on Catalysis* Bd. Volume 45. Academic Press, 2000. – ISSN 0360–0564, 71–129 (Cited on page 15.)
- [48] MAGONOV, S. N.; WHANGBO, M.-H.: *Surface analysis with STM and AFM: experimental and theoretical aspects of image analysis*. John Wiley & Sons, 2008 (Cited on page 15.)

- [49] SAUTET, P.; JOACHIM, C.: *Electronic transmission coefficient for the single-impurity problem in the scattering-matrix approach*. In: *Phys. Rev. B* 38 (1988), Dezember, Nr. 17, 12238–12247. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.38.12238> (Cited on page 15.)
- [50] DRAKOVA, D.: *Theoretical modelling of scanning tunnelling microscopy, scanning tunnelling spectroscopy and atomic force microscopy*. In: *Rep. Prog. Phys.* 64 (2001), Nr. 2, 205–. <http://stacks.iop.org/0034-4885/64/i=2/a=202>. – ISSN 0034-4885 (Cited on page 15.)
- [51] WAGNER, T.: *Organische Heteroschichten*, Universität Duisburg-Essen, Diss., 2006 (Cited on page 15.)
- [52] WEISS, P. S.; EIGLER, D. M.: *Site dependence of the apparent shape of a molecule in scanning tunneling microscope images: Benzene on Pt(111)*. In: *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993), November, Nr. 19, 3139–3142. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.71.3139> (Cited on page 15.)
- [53] SAUTET, P.; BOCQUET, M.-L.: *Shape of molecular adsorbates in STM images: A theoretical study of benzene on Pt(111)*. In: *Phys. Rev. B* 53 (1996), Februar, Nr. 8, 4910–4925. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.53.4910> (Cited on page 15.)
- [54] STROSCIO, J. A.; FEENSTRA, R.; FEIN, A.: *Local state density and long-range screening of adsorbed oxygen atoms on the GaAs (110) surface*. In: *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987), Nr. 16, S. 1668 (Cited on page 16.)
- [55] KARACUBAN, H.: *Grenzflächeneigenschaften organischer Moleküle auf Metalloberflächen*, University of Duisburg-Essen, Diss., 2010 (Cited on pages 16 und 76.)
- [56] TROMP, R.; VAN LOENEN, E.; DEMUTH, J.; LANG, N.: *Tip electronic structure in scanning tunneling microscopy*. In: *Phys. Rev. B* 37 (1988), Nr. 15, S. 9042 (Cited on page 17.)
- [57] LANG, N.: *Spectroscopy of single atoms in the scanning tunneling microscope*. In: *Phys. Rev. B* 34 (1986), Nr. 8, S. 5947
- [58] STROSCIO, J. A.; FEENSTRA, R.; FEIN, A.: *Electronic structure of the Si (111) 2×1 surface by scanning-tunneling microscopy*. In: *Phys. Rev. Lett.* 57 (1986), Nr. 20, S. 2579 (Cited on page 17.)
- [59] SELLONI, A.; CARNEVALI, P.; TOSATTI, E.; CHEN, C.: *Theory of Voltage-Dependent Scanning-Tunneling Microscopy of a Crystal Surface: Graphite*. In: *Proceedings of the 17th International Conference on the Physics of Semiconductors*, Springer, 1985, S. 11–14 (Cited on page 17.)
- [60] FEENSTRA, R.; STROSCIO, J. A.; FEIN, A.: *Tunneling spectroscopy of the Si (111) 2×1 surface*. In: *Surf. Sci.* 181 (1987), Nr. 1, S. 295–306 (Cited on page 18.)
- [61] WINTJES, N.; LANGE, M.; VAN VÖRDEN, D.; KARACUBAN, H.; UTZAT, D.; MÖLLER, R.: *Very compact design for a low-temperature tuning fork atomic force microscope*. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 28 (2010), Nr. 3, S. C4E21–C4E23 (Cited on pages 19, 26 und 28.)
- [62] HENZLER, W. M. und G. M. und Göpel ; 2 (Hrsg.): *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner, 1994 (Cited on pages 20 und 23.)
- [63] WEISSLER, G. L.; CARLSON, R. W. ; MARTON, L. (Hrsg.); MARTON, C. (Hrsg.): *Methods of Experimental Physics - Vacuum Physics and Technology*. Bd. 14. Academic Press, 1979 (Cited on page 20.)
- [64] BROGLIE, P. M. L.: *Recherches Sur La Théorie Des Quanta*, Sorbonne, Diss., 1924 (Cited on page 23.)
- [65] VAN VÖRDEN, D.: *Dynamische Tieftemperatur Rasterkraftmikroskopie: Untersuchung von Energiedissipation auf Oberflächen*, Universität Duisburg-Essen, Germany, Diplomarbeit, 2010 (Cited on pages 24 und 28.)
- [66] SCHMUCK, M.: *Präparation von PTCDA-Schichten*. Bachelorarbeit, Universität Duisburg-Essen, Germany, 2010 (Cited on page 25.)
- [67] LANGE, M.: *Frequenzmodulierte Rasterkraftmikroskopie: Aufbau eines Tieftemperatur-Gerätes*, Universität Duisburg-Essen, Germany, Diplomarbeit, 2008 (Cited on pages 26 und 28.)

- [68] ADVANCED RESEARCH SYSTEMS, I.: *MODELS LT-3-110 AND LT-3B HELI-TRAN OPEN CYCLE CRYOGENIC REFRIGERATION SYSTEM*. 2. 905 HARRISON ST. ALLENTOWN, PENNSYLVANIA 18103, 2008 (Cited on page 27.)
- [69] ZAHL, P.; BIERKANDT, M.; SCHRÖDER, S.; KLUST, A.: *The flexible and modern open source scanning probe microscopy software package [small-caps GXSM]*. In: *Rev. Sci. Instrum.* 74 (2003), Nr. 3, 1222-1227. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1540718>. – DOI 10.1063/1.1540718 (Cited on page 29.)
- [70] ZAHL, P.; WAGNER, T.; MÖLLER, R.; KLUST, A.: *Open source scanning probe microscopy control software package GXSM*. In: *AVS: Science & Technology of Materials, Interfaces, and Processing* 28 (2010), Nr. 3, C4E39-C4E47. <http://dx.doi.org/10.1116/1.3374719>. – DOI 10.1116/1.3374719 (Cited on page 29.)
- [71] *TorrSeal: www.thorlabs.de/Thorcat/6900/6983-Do2.pdf*. : *TorrSeal: www.thorlabs.de/Thorcat/6900/6983-Do2.pdf*. -. Hastings, East Sussex TN35 4NR, England, 2012 (Cited on pages 30, 150 und 156.)
- [72] *Torr Seal Specifications, Varian Vacuum Technologies*. : *Torr Seal Specifications, Varian Vacuum Technologies*. -. Hastings, East Sussex TN35 4NR, England, 2012 (Cited on page 30.)
- [73] ROGERS, B.; SHAPTER, J.; SKINNER, W. M.; GASCOIGNE, K.: *A method for production of cheap, reliable PtIr tips*. In: *Rev. Sci. Instrum.* 71 (2000), Nr. 4, S. 1702–1705 (Cited on page 34.)
- [74] MASUO HOSOKAWA, u. M. N. Kiyoshi Nogi N. Kiyoshi Nogi: *Nanoparticle Technology Handbook*. 2007 (Cited on page 34.)
- [75] STRAUMANIS, M.; YU, L.: *Lattice Parameters, Densities, Expansion Coefficients and Perfection of Structure of Cu and of Cu-In α Phase*. In: *Acta Cryst.* A25 (1969), S. 676–628 (Cited on page 35.)
- [76] SPRINGER: *The Landolt-Börnstein Database*. 5. 45219 Essen, 2012. www.springermaterials.com (Cited on pages 35 und 36.)
- [77] KITTEL, C. ; KITTEL, C. (Hrsg.): *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc., 2005 (Cited on pages 35, 36 und 78.)
- [78] REINERT, F.; NICOLAY, G.; SCHMIDT, S.; EHM, D.; HÖFNER, S.: *Direct measurements of the L-gap surface states on the (111) face of noble metals by photoelectron spectroscopy*. In: *Phys. Rev. B* 63 (2001), März, Nr. 11, 115415–. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.63.115415> (Cited on page 36.)
- [79] HOLLEMAN, A. F.; WIBERG, N. ; HOLLEMAN, A. F. (Hrsg.); WIBERG, N. (Hrsg.): *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 102. de Gruyter, Berlin, 2007 (Cited on page 36.)
- [80] BARTH, J.; BRUNE, H.; ERTL, G.; BEHM, R.: *Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au (111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects*. In: *Phys. Rev. B* 42 (1990), Nr. 15, S. 9307 (Cited on page 36.)
- [81] WÖLL, C.; CHIANG, S.; WILSON, R.; LIPPEL, P.: *Determination of atom positions at stacking-fault dislocations on Au (111) by scanning tunneling microscopy*. In: *Scanning Tunneling Microscopy*. Springer, 1993, S. 114–117 (Cited on page 36.)
- [82] WANG, Y.; HUSH, N. S.; REIMERS, J. R.: *Simulation of the Au (111)-(2 \times 2 \times 3) surface reconstruction*. In: *Phys. Rev. B* 75 (2007), Nr. 23, S. 233416 (Cited on page 36.)
- [83] NARASIMHAN, S.; VANDERBILT, D.: *Elastic stress domains and the herringbone reconstruction on Au (111)*. In: *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992), Nr. 10, S. 1564 (Cited on page 37.)
- [84] PIETZSCH, O.; KUBETZKA, A.; BODE, M.; WIESENDANGER, R.: *Spin-Polarized Scanning Tunneling Spectroscopy of Nanoscale Cobalt Islands on Cu(111)*. In: *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004), Februar, Nr. 5, 057202–. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.057202> (Cited on pages 37 und 166.)
- [85] GRADMANN, U.; MÜLLER, J.: *Z. angew. Phys.* 30, 87 (1970). In: *Czech. J. Phys. B* 21 (1971), S. 553 (Cited on page 37.)

- [86] PEDERSEN, M.; BÖNICKE, I.; LAEGSGAARD, E.; STENSGAARD, I.; RUBAN, A.; NAERSKOV, J. K.; BESENBACHER, F.: *Growth of Co on Cu (111): subsurface growth of trilayer Co islands*. In: *Surf. Sci.* 387 (1997), Nr. 1, S. 86–101 (Cited on page 37.)
- [87] GLÖCKLER, K.; SEIDEL, C.; SOUKOPP, A.; SOKOLOWSKI, M.; UMBACH, E.; BÖHRINGER, M.; BERNDT, R.; SCHNEIDER, W.-D.: *Highly ordered structures and submolecular scanning tunnelling microscopy contrast of {PTCDA} and DM-PBDCI monolayers on Ag(111) and Ag(110)*. In: *Surf. Sci.* 405 (1998), Nr. 1, 1–20. [http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)00888-1](http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(97)00888-1). – DOI [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)00888-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(97)00888-1). – ISSN 0039–6028 (Cited on page 38.)
- [88] DUHM, S.; GERLACH, A.; SALZMANN, I.; BRÖCKER, B.; JOHNSON, R.; SCHREIBER, F.; KOCH, N.: *PTCDA on Au(111) and Ag(111) and Cu(111): Correlating bonding distance and interfacial charge transfer*. In: *Org. Elec.* 9 (2008), 111. <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.orgel.2007.10.004> (Cited on page 38.)
- [89] FENDRICH, M.: *Frequenzmodulierte Rasterkraftmikroskopie an organischen Molekülen*, Universität Duisburg-Essen, Germany, Diss., 2008 (Cited on page 38.)
- [90] FORREST, S. R.: *Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques*. In: *Chem. Rev.* 97 (1997), Nr. 6, 1793–1896. <http://dx.doi.org/10.1021/cr9410140>. – DOI 10.1021/cr9410140 (Cited on page 38.)
- [91] SCHMITZ-HÜBSCH, T.; FRITZ, T.; SELLAM, F.; STAUB, R.; LEO, K.: *Epitaxial growth of 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride on Au(111): A STM and RHEED study*. In: *Phys. Rev. B* 55 (1997), Mar, 7972–7976. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.55.7972>. – DOI 10.1103/PhysRevB.55.7972 (Cited on page 38.)
- [92] TEMIROV, R.; SOUBATCH, S.; LUICAN, A.; TAUTZ, F. S.: *Free-electron-like dispersion in an organic monolayer film on a metal substrate*. In: *Nature* 444 (2006), Nr. 7117, 350–353. <http://dx.doi.org/10.1038/nature05270>. – ISSN 0028–0836 (Cited on page 38.)
- [93] WAGNER, T.; BANNANI, A.; BOBISCH, C.; KARACUBAN, H.; MÖLLER, R.: *The initial growth of PTCDA on Cu(111) studied by STM*. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007), Nr. 5, 056009. <http://stacks.iop.org/0953-8984/19/i=5/a=056009> (Cited on pages 38 und 62.)
- [94] KUNSTMANN, T.; SCHLARB, A.; FENDRICH, M.; WAGNER, T.; MÖLLER, R.; HOFFMANN, R.: *Dynamic force microscopy study of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride on KBr(001)*. In: *Phys. Rev. B* 71 (2005), Mar, 121403. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.71.121403>. – DOI 10.1103/PhysRevB.71.121403 (Cited on page 38.)
- [95] SHEATS, J. R.: *Stacked Organic Light-Emitting Diodes in Full Color*. In: *Science* 277 (1997), Nr. 5323, 191–192. <http://dx.doi.org/10.1126/science.277.5323.191>. – DOI 10.1126/science.277.5323.191 (Cited on page 38.)
- [96] CAUGHEY, W. S.; SMYTHE, G. A.; O'KEEFE, D. H.; MASKASKY, J. E.; SMITH, M. I.: *Heme A of cytochrome c oxidase. Structure and properties: comparisons with hemes B, C, and S and derivatives*. In: *J. Biol. Chem.* 250 (1975), Oktober, Nr. 19, 7602–7622. <http://www.jbc.org/content/250/19/7602.abstract> (Cited on page 38.)
- [97] WOODWARD, R. B.: *The total Synthesis of Chlorophyll*. In: *Pure Appl. Chem.* 82 (1961), S. 3800 (Cited on page 38.)
- [98] BUCHNER, F.; WARNICK, K.-G.; WÖLFLE, T.; GÖRLING, A.; STEINRÜCK, H.-P.; HIERINGER, W.; MARBACH, H.: *Chemical Fingerprints of Large Organic Molecules in Scanning Tunneling Microscopy: Imaging Adsorbate-Substrate Coupling of Metalloporphyrins*. In: *J. Phys. Chem. C* 113 (2009), August, Nr. 37, 16450–16457. <http://dx.doi.org/10.1021/jp904680c>. – DOI 10.1021/jp904680c. – ISSN 1932–7447 (Cited on page 38.)
- [99] SPERL, A.; KRÖGER, J.; BERNDT, R.: *Controlled Metalation of a Single Adsorbed Phthalocyanine*. In: *Angew. Chem.* 123 (2011), Nr. 23, 5406–5409. <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201100950>. – ISSN 1521–3757

- [100] BERNIEN, M.; MIGUEL, J.; WEIS, C.; ALI, M. E.; KURDE, J.; KRUMME, B.; PANCHMATIA, P. M.; SANNYAL, B.; PIANTEK, M.; SRIVASTAVA, P.; BABERSCHKE, K.; OPPENEER, P. M.; ERIKSSON, O.; KUCH, W.; WENDE, H.: *Tailoring the Nature of Magnetic Coupling of Fe-Porphyrin Molecules to Ferromagnetic Substrates*. In: *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), Jan, S. 047202. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.047202>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.102.047202 (Cited on page 38.)
- [101] SEMYANNIKOV, P. P.; BASOVA, T. V.; GRANKIN, V. M.; IGUMENOV, I. K.: *Vapour pressure of some phthalocyanines*. In: *J. Porphyrins Phthalocyanines* 04 (2000), Nr. 03, 271-277. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1409\(200004/05\)4:3<271::AID-JPP205>3.0.CO;2-4](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-1409(200004/05)4:3<271::AID-JPP205>3.0.CO;2-4). – DOI 10.1002/(SICI)1099-1409(200004/05)4:3<271::AID-JPP205>3.0.CO;2-4 (Cited on page 39.)
- [102] VAN VÖRDEN, D.; LANGE, M.; SCHAFFERT, J.; COTTIN, M. C.; SCHMUCK, M.; ROBLES, R.; WENDE, H.; BOBISCH, C. A.; MÖLLER, R.: *Surface-Induced Dechlorination of FeOEP-Cl on Cu(111)*. In: *Chem-PhysChem* 14 (2013), Nr. 15, 3472-3475. <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.201300497>. – ISSN 1439-7641 (Cited on pages 43, 44 und 48.)
- [103] FEIL, S.; WINKLER, M.; SULZER, P.; PTASINSKA, S.; DENIFL, S.; ZAPPA, F.; KRÄUTLER, B.; MÖRK, T.; SCHEIER, P.: *Single, double and triple ionization of tetraphenyl iron(III) porphyrin chloride*. In: *Int. J. Mass Spectrom.* 255-256 (2006), September, Nr. 0, 232-238. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387380606000613>. – ISSN 1387-3806 (Cited on pages 43 und 49.)
- [104] KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J.: *Computer code VASP*. In: *See: http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp* (1999) (Cited on page 46.)
- [105] KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J.: *Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set*. In: *Computational Materials Science* 6 (1996), Juli, Nr. 1, 15-50. [http://dx.doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](http://dx.doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0). – DOI 10.1016/0927-0256(96)00008-0. – ISSN 0927-0256 (Cited on page 46.)
- [106] KRESSE, G.; JOUBERT, D.: *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), Januar, Nr. 3, 1758. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>. – DOI 10.1103/PhysRevB.59.1758 (Cited on page 46.)
- [107] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M.: *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), Oktober, Nr. 18, 3865. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.77.3865 (Cited on page 46.)
- [108] DUDAREV, S. L.; BOTTON, G. A.; SAVRASOV, S. Y.; HUMPHREYS, C. J.; SUTTON, A. P.: *Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study*. In: *Phys. Rev. B* 57 (1998), Januar, Nr. 3, 1505. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505>. – DOI 10.1103/PhysRevB.57.1505 (Cited on page 46.)
- [109] GRIMME, S.: *Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction*. In: *J. Comput. Chem.* 27 (2006), November, Nr. 15, 1787-1799. <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.20495>. – DOI 10.1002/jcc.20495. – ISSN 0192-8651 (Cited on page 46.)
- [110] MUGARZA, A.; ROBLES, R.; KRULL, C.; KORYTÁR, R.; LORENTE, N.; GAMBARDILLA, P.: *Electronic and magnetic properties of molecule-metal interfaces: Transition-metal phthalocyanines adsorbed on Ag(100)*. In: *Phys. Rev. B* 85 (2012), April, Nr. 15, 155437. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.85.155437>. – DOI 10.1103/PhysRevB.85.155437 (Cited on page 46.)
- [111] TANG, W.; SANVILLE, E.; HENKELMAN, G.: *A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias*. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009), Nr. 8, S. 084204 (Cited on page 46.)
- [112] *Kapitel 3*. In: BOCQUET, H. M. L. and L. M. L. and Lesnard; MONTURET, S.; LORENTE, N.: *Computational Methods in Catalysis and Materials Science*. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2009, S. 199-219 (Cited on page 46.)
- [113] LI HUANG, Y.; LU, Y.; NIU, T. C.; HUANG, H.; KERA, S.; UENO, N.; WEE, A. T. S.; CHEN, W.: *Reversible Single-Molecule Switching in an Ordered Monolayer Molecular Dipole Array*. In: *Small* 8 (2012), Mai, Nr. 9, 1423-1428. <http://dx.doi.org/10.1002/smll.201101967>. – ISSN 1613-6829 (Cited on pages 49 und 74.)

- [114] HO, P.; HAHN, P. O.; BARTHA, J. W.; RUBLOFF, G. W.; LEGOUES, F. K.; SILVERMAN, B. D.: *Chemical bonding and reaction at metal/polymer interfaces*. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 3 (1985), S. 739–745. <http://dx.doi.org/10.1116/1.573298>. – DOI 10.1116/1.573298. – ISSN 0734–2101 (Cited on page 49.)
- [115] HAHN, P. O.; RUBLOFF, G. W.; BARTHA, J. W.; LEGOUES, F.; TROMP, R.; HO, P. S.: *Chemical Interactions at Metal-Polymer Interfaces*. In: *MRS Online Proceedings Library* 40 (1984), 1. <http://dx.doi.org/10.1557/PROC-40-251>. – DOI 10.1557/PROC-40-251. – ISSN null
- [116] KOMEDA, T.; KIM, Y.; FUJITA, Y.; SAINOO, Y.; KAWAI, M.: *Local chemical reaction of benzene on Cu(110) via STM-induced excitation*. In: *J. Chem. Phys.* 120 (2004), Nr. 11, 5347–5352. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1063/1.1647044>. – DOI <http://dx.doi.org/10.1063/1.1647044>
- [117] JACKSON, G. J.; WOODRUFF, D. P.; JONES, R. G.; SINGH, N. K.; CHAN, A. S. Y.; COWIE, B. C. C.; FORMOSO, V.: *Following Local Adsorption Sites through a Surface Chemical Reaction*. In: *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000), Januar, Nr. 1, 119–122. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.84.119>
- [118] LEVENSPIEL, O.: *Chemical Reaction Engineering*. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999), September, Nr. 11, 4140–4143. <http://dx.doi.org/10.1021/ie990488g>. – DOI 10.1021/ie990488g. – ISSN 0888–5885 (Cited on page 49.)
- [119] SABATIER, P.: *Paul Sabatier - Nobel Lecture: The Method of Direct Hydrogenation by Catalysis - 1912*. In: *Nobelprize.org* 18 Mar 2013 (1912) (Cited on pages 49, 53, 76 und 85.)
- [120] SCHÜTZE, M.: *Feinreinigung von Gasen mit einem hochaktiven Kupferkatalysator*. In: *Angew. Chem.* 70 (1958), Nr. 22–23, 697–699. <http://dx.doi.org/10.1002/ange.19580702206>. – DOI 10.1002/ange.19580702206. – ISSN 1521–3757 (Cited on pages 49, 53 und 76.)
- [121] ZAMBELLI, T.; BOUTAYEB, Y.; GAYRAL, F.; LAGOUTE, J.; GIRDHAR, N.; GOURDON, A.; GAUTHIER, S.; BLANCO, M.-J.; CHAMBRON, J.-C.; HEITZ, V.; SAUVAGE, J.-P.: *Deposition of large organic molecules in ultra-high-vacuum: a comparison between thermal sublimation and pulse-injection*. In: *Int. J. Nanosci.* 03 (2004), Juni, Nr. 03, 331–341. <http://dx.doi.org/10.1142/S0219581X04002115>. – DOI 10.1142/S0219581X04002115. – ISSN 0219–581X (Cited on page 50.)
- [122] SCHUNACK, M.; LINDEROTH, T. R.; ROSEI, F.; LAEGSGAARD, E.; STENSGAARD, I.; BESENBACHER, F.: *Long jumps in the surface diffusion of large molecules*. In: *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002), Nr. 15, S. 156102 (Cited on page 52.)
- [123] LENNARD-JONES, J.: *Processes of adsorption and diffusion on solid surfaces*. In: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 28 (1932), S. 333–359
- [124] TULLY, J. C.; GILMER, G. H.; SHUGARD, M.: *Molecular dynamics of surface diffusion. I. The motion of adatoms and clusters*. In: *J. Chem. Phys.* 71 (1979), S. 1630 (Cited on page 52.)
- [125] USUI, H.; KOSHIKAWA, H.; TANAKA, K.: *Effect of substrate temperature on the deposition of polytetrafluoroethylene by an ionization-assisted evaporation method*. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 13 (1995), Nr. 5, S. 2318–2324 (Cited on page 52.)
- [126] HO, W.: *Single-molecule chemistry*. In: *J. Chem. Phys.* 117 (2002), S. 11033 (Cited on page 52.)
- [127] HEINRICH, B. W.; AHMADI, G.; MÜLLER, V. L.; BRAUN, L.; PASCUAL, J. I.; FRANKE, K. J.: *Change of the Magnetic Coupling of a Metal-Organic Complex with the Substrate by a Stepwise Ligand Reaction*. In: *Nano Lett.* 13 (2013), August, Nr. 10, 4840–4843. <http://dx.doi.org/10.1021/nl402575c>. – DOI 10.1021/nl402575c. – ISSN 1530–6984 (Cited on pages 54, 55 und 87.)
- [128] SCHWOEBEL, R. L.; SHIPSEY, E. J.: *Step motion on crystal surfaces*. In: *J. Appl. Phys.* 37 (1966), Nr. 10, S. 3682–3686 (Cited on pages 55 und 68.)
- [129] EHRLICH, G.; HUDDA, F.: *Atomic View of Surface Self-Diffusion: Tungsten on Tungsten*. In: *J. Chem. Phys.* 44 (1966), Nr. 3, S. 1039–1049 (Cited on pages 55 und 68.)
- [130] SCHMIDT, N.: *Surface Mediated Reactions on a Single-Molecule Level*, Universität Duisburg-Essen, Diplomarbeit, 2014 (Cited on pages 59, 68, 103, 112 und 158.)

- [131] SCARFATO, A.; CHANG, S.-H.; KUCK, S.; BREDE, J.; HOFFMANN, G.; WIESENDANGER, R.: *Scanning tunneling microscope study of iron(II) phthalocyanine growth on metals and insulating surfaces*. In: *Surf. Sci.* 602 (2008), Februar, Nr. 3, 677–683. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602807011120>. – ISSN 0039–6028 (Cited on pages 62 und 83.)
- [132] KUDERNAC, T.; RUANGSUPAPICHAT, N.; PARSCHAU, M.; MACIÄJ, B.; KATSONIS, N.; HARUTYUNYAN, S. R.; ERNST, K.-H.; FERINGA, B. L.: *Electrically driven directional motion of a four-wheeled molecule on a metal surface*. In: *Nature* 479 (2011), Nr. 7372, S. 208–211 (Cited on page 63.)
- [133] STIPE, B.; REZAEI, M.; HO, W.: *Localization of inelastic tunneling and the determination of atomic-scale structure with chemical specificity*. In: *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999), Nr. 8, S. 1724 (Cited on page 63.)
- [134] PUMP, F.; TEMIROV, R.; NEUCHEVA, O.; SOUBATCH, S.; TAUTZ, S.; ROHLFING, M.; CUNIBERTI, G.: *Quantum transport through STM-lifted single PTCDA molecules*. In: *Applied Physics A* 93 (2008), Nr. 2, S. 335–343 (Cited on page 64.)
- [135] HLA, S. W.; MEYER, G.; RIEDER, K. H.: *Inducing Single-Molecule Chemical Reactions with a UHV-STM: A New Dimension for Nano-Science and Technology*. In: *Chemphyschem* 2 (2001), Nr. 6, 361–6. <http://www.biomedsearch.com/nih/Inducing-Single-Molecule-Chemical-Reactions/23686957.html> (Cited on pages 64, 75, 103 und 107.)
- [136] SMYKALLA, L.; SHUKRYNAU, P.; MENDE, C.; RÜFFER, T.; LANG, H.; HIETSCHOLD, M.: *Manipulation of the electronic structure by reversible dehydrogenation of tetra (p-hydroxyphenyl) porphyrin molecules*. In: *Surf. Sci.* 628 (2014), S. 92–97 (Cited on page 64.)
- [137] WALTER, W. K.; MANOLOPOULOS, D. E.; JONES, R. G.: *Chlorine adsorption and diffusion on Cu (111)*. In: *Surf. Sci.* 348 (1996), Nr. 1, S. 115–132 (Cited on pages 64 und 78.)
- [138] MÜLLEGGER, S.; SCHÖFBERGER, W.; RASHIDI, M.; LENGAUER, T.; KLAPPENBERGER, F.; DILLER, K.; KARA, K.; BARTH, J. V.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G.: *Preserving Charge and Oxidation State of Au (III) Ions in an Agent-Functionalized Nanocrystal Model System*. In: *ACS nano* 5 (2011), Nr. 8, S. 6480–6486 (Cited on page 64.)
- [139] KESSLER, J.; THIEME, F.: *Chemisorption of CO on differently prepared Cu (111) surfaces*. In: *Surf. Sci.* 67 (1977), Nr. 2, S. 405–415 (Cited on page 64.)
- [140] HOLLINS, P.; PRITCHARD, J.: *Interactions of CO molecules adsorbed on Cu (111)*. In: *Surf. Sci.* 89 (1979), Nr. 1, S. 486–495
- [141] HAMMER, B.; MORIKAWA, Y.; NORSKOV, J. K.: *CO chemisorption at metal surfaces and overlayers*. In: *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996), Nr. 12, S. 2141
- [142] DUBOIS, L.: *Oxygen chemisorption and cuprous oxide formation on Cu (111): A high resolution EELS study*. In: *Surf. Sci.* 119 (1982), Nr. 2, S. 399–410 (Cited on page 64.)
- [143] LI, Z.; SCHOUTEDEN, K.; IANCU, V.; JANSSENS, E.; LIEVENS, P.; VAN HAESENDONCK, C.; CERDÄJ, J. I.: *Chemically modified STM tips for atomic-resolution imaging of ultrathin NaCl films*. In: *Nano Research* (2015), S. 1–8 (Cited on page 65.)
- [144] XIANG, S.; HUANG, H.: *Ab initio determination of Ehrlich-Schwoebel barriers on Cu 111*. In: *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008), Nr. 10, S. 101923 (Cited on page 68.)
- [145] RAMSIER, R.; YATES JR., J.: *Electron-stimulated desorption: Principles and applications*. In: *Surf. Sci. Rep.* 12 (1991), Nr. 6-8, 246–378. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016757299190013N>. – ISSN 0167–5729 (Cited on page 73.)
- [146] SHAPIRA, Y.; FRIEDENBERG, A.: *Dissociation of halide salts by electron beams*. In: *Int. J. Mass Spectrom Ion Phys.* 36 (1980), S. 9–17 (Cited on page 73.)
- [147] O'LOUGHLIN, E. J.; BURRIS, D. R.; DELCOMYN, C. A.: *Reductive Dechlorination of Trichloroethene Mediated by Humic-Metal Complexes*. In: *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999), Februar, Nr. 7, 1145–1147. <http://dx.doi.org/10.1021/es9810033>. – DOI 10.1021/es9810033. – ISSN 0013–936X (Cited on page 74.)

- [148] GANTZER, C. J.; WACKETT, L. P.: *Reductive dechlorination catalyzed by bacterial transition-metal coenzymes*. In: *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991), April, Nr. 4, 715–722. <http://dx.doi.org/10.1021/es00016a017>. – DOI 10.1021/es00016a017. – ISSN 0013–936X
- [149] WADE, R. S.; CASTRO, C. E.: *Oxidation of iron(II) porphyrins by alkyl halides*. In: *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973), Januar, Nr. 1, 226–230. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00782a040>. – DOI 10.1021/ja00782a040. – ISSN 0002–7863
- [150] GLOD, G.; ANGST, W.; HOLLIGER, C.; SCHWARZENBACH, R. P.: *Corrinoid-Mediated Reduction of Tetrachloroethene, Trichloroethene, and Trichlorofluoroethene in Homogeneous Aqueous Solution: Reaction Kinetics and Reaction Mechanisms*. In: *Environ. Sci. Technol.* 31 (1996), Dezember, Nr. 1, 253–260. <http://dx.doi.org/10.1021/es9603867>. – DOI 10.1021/es9603867. – ISSN 0013–936X
- [151] BAKAC, A.; ESPENSON, J. H.: *Kinetics and mechanism of the alkylnickel formation in one-electron reductions of alkyl halides and hydroperoxides by a macrocyclic nickel(I) complex*. In: *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986), Februar, Nr. 4, 713–719. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00264a023>. – DOI 10.1021/ja00264a023. – ISSN 0002–7863
- [152] O'LOUGHLIN, E. J.; KEMNER, K. M.; BURRIS, D. R.: *Effects of AgI, AuIII, and CuII on the Reductive Dechlorination of Carbon Tetrachloride by Green Rust*. In: *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003), Mai, Nr. 13, 2905–2912. <http://dx.doi.org/10.1021/es030304w>. – DOI 10.1021/es030304w. – ISSN 0013–936X (Cited on page 74.)
- [153] SMOLUCHOWSKI, R.: *Anisotropy of the Electronic Work Function of Metals*. In: *Phys. Rev.* 60 (1941), November, Nr. 9, 661–674. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.60.661> (Cited on page 75.)
- [154] KAMNA, M. M.; STRANICK, S. J.; WEISS, P. S.: *Imaging Substrate-Mediated Interactions*. In: *Science* 274 (1996), Nr. 5284, 118–119. <http://dx.doi.org/10.1126/science.274.5284.118>. – DOI 10.1126/science.274.5284.118 (Cited on pages 75 und 76.)
- [155] POLYAKOV, O. P.; CORBETTA, M.; STEPANYUK, O. V.; OKA, H.; SALETSKY, A. M.; SANDER, D.; STEPANYUK, V. S.; KIRSCHNER, J.: *Spin-dependent Smoluchowski effect*. In: *Phys. Rev. B* 86 (2012), Dezember, Nr. 23, 235409–. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.235409> (Cited on page 75.)
- [156] TERSOFF, J.; FALICOV, L. M.: *Electronic structure and local atomic configurations of flat and stepped (111) surfaces of Ni and Cu*. In: *Phys. Rev. B* 24 (1981), Juli, Nr. 2, 754–764. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.24.754> (Cited on page 75.)
- [157] HAN, D.; NAVE, S.; JACKSON, B.: *Dissociative Chemisorption of Methane on Pt(110)-(1 × 2): Effects of Lattice Motion on Reactions at Step Edges*. In: *J. Phys. Chem. A* 117 (2013), Mai, Nr. 36, 8651–8659. <http://dx.doi.org/10.1021/jp402987w>. – DOI 10.1021/jp402987w. – ISSN 1089–5639 (Cited on page 75.)
- [158] GROOT, I.; KLEYN, A.; JUURLINK, L.: *The Energy Dependence of the Ratio of Step and Terrace Reactivity for H₂ Dissociation on Stepped Platinum*. In: *Angew. Chem.* 50 (2011), S. 5174 – 5177 (Cited on page 75.)
- [159] GAMBARDILLA, P.; SLLJIVACANIN, Z.; HAMMER, B.; BLANC, M.; KUHNKE, K.; KERN, K.: *Oxygen Dissociation at Pt Steps*. In: *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001), Juli, Nr. 5, 056103–. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.87.056103>
- [160] RIEDER, K.-H.; MEYER, G.; HLA, S.-W.; MORESCO, F.; BRAUN, K. F.; MORGENSTERN, K.; REPP, J.; FOELSCH, S.; BARTELS, L.: *The scanning tunnelling microscope as an operative tool: doing physics and chemistry with single atoms and molecules*. In: *Phil. Trans. R. Soc. A* 362 (2004), Nr. 1819, 1207–1216. <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2004.1373>. – DOI 10.1098/rsta.2004.1373
- [161] HAMMER, B.: *Bond Activation at Monatomic Steps: NO Dissociation at Corrugated Ru(0001)*. In: *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999), November, Nr. 18, 3681–3684. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.83.3681> (Cited on page 75.)
- [162] CROMMIE, M.; LUTZ, C.; EIGLER, D.: *Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas*. In: *Nature* 363 (1993), Nr. 6429, S. 524–527 (Cited on page 76.)

- [163] JEANDUPEUX, O.; BÜRGLI, L.; HIRSTEIN, A.; BRUNE, H.; KERN, K.: *Thermal damping of quantum interference patterns of surface-state electrons*. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), Juni, Nr. 24, 15926–15934. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.15926> (Cited on page 76.)
- [164] HAN, P.; WEISS, P. S.: *Electronic substrate-mediated interactions*. In: *Surf. Sci. Rep.* 67 (2012), Februar, Nr. 2, 19–81. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572911000598>. – ISSN 0167–5729 (Cited on page 76.)
- [165] DUHM, S.; GERLACH, A.; SALZMANN, I.; BRÖKER, B.; JOHNSON, R.; SCHREIBER, F.; KOCH, N.: *PTCDA on Au(111), Ag(111) and Cu(111): Correlation of interface charge transfer to bonding distance*. In: *Org. Elec.* 9 (2008), Februar, Nr. 1, 111–118. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566119907001437>. – ISSN 1566–1199 (Cited on page 76.)
- [166] ISHII, H.; SUGIYAMA, K.; ITO, E.; SEKI, K.: *Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces*. In: *Adv. Mater.* 11 (1999), Juni, Nr. 8, 605–625. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199906\)11:8<605::AID-ADMA605>3.0.CO;2-Q](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199906)11:8<605::AID-ADMA605>3.0.CO;2-Q). – ISSN 1521–4095
- [167] GONZALEZ-LAKUNZA, N.; FERNÁNDEZ-TORRENTE, I.; FRANKE, K. J.; LORENTE, N.; ARNAU, A.; PASCUAL, J. I.: *Formation of Dispersive Hybrid Bands at an Organic-Metal Interface*. In: *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008), April, Nr. 15, 156805–. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.156805> (Cited on page 76.)
- [168] LIMOT, L.; PEHLKE, E.; KRÖGER, J.; BERNDT, R.: *Surface-state localization at adatoms*. In: *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005), Nr. 3, S. 036805 (Cited on page 76.)
- [169] GAUYACQ, J.; BORISOV, A.; KAZANSKY, A.: *Impurity-induced localisation of the 2D surface-state continuum on a metal surface*. In: *Applied Physics A* 78 (2004), Nr. 2, S. 141–147 (Cited on page 76.)
- [170] DOLL, K.; HARRISON, N.: *Chlorine adsorption on the Cu (111) surface*. In: *Chem. Phys. Lett.* 317 (2000), Nr. 3, S. 282–289 (Cited on page 78.)
- [171] RAVAL, R.; PARKER, S.; PEMBLE, M.; HOLLINS, P.; PRITCHARD, J.; CHESTERS, M.: *FT-rairs, eels and leed studies of the adsorption of carbon monoxide on Cu (111)*. In: *Surf. Sci.* 203 (1988), Nr. 3, S. 353–377 (Cited on pages 78, 127 und 128.)
- [172] HAASE, J.; KUHR, H.-J.: *Reconstruction and relaxation of the oxygen-covered Cu (111) surface: A sexafs study*. In: *Surf. Sci.* 203 (1988), Nr. 3, S. L695–L699 (Cited on page 78.)
- [173] GODDARD, P. J.; LAMBERT, R.: *Adsorption-desorption properties and surface structural chemistry of chlorine on Cu (111) and Ag (111)*. In: *Surface Science* 67 (1977), Nr. 1, S. 180–194 (Cited on page 78.)
- [174] MOTAI, K.; HASHIZUME, T.; LU, H.; JEON, D.; SAKURAI, T.; PICKERING, H.: *STM of the Cu (111) surface and its exposure to chlorine and sulfur*. In: *Appl. Surf. Sci.* 67 (1993), Nr. 1, S. 246–251 (Cited on page 78.)
- [175] VAN VÖRDEN, D.; LANGE, M.; SCHMUCK, M.; SCHAFFERT, J.; COTTIN, M. C.; BOBISCH, C.; MÖLLER, R.: *Communication: Substrate induced dehydrogenation: Transformation of octa-ethyl-porphyrin into tetra-benzo-porphyrin*. In: *J. Chem. Phys.* 138 (2013), Nr. 21, -. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1063/1.4810879>. – DOI <http://dx.doi.org/10.1063/1.4810879> (Cited on page 81.)
- [176] VAN VÖRDEN, D.; WORTMANN, B.; SCHMIDT, N.; LANGE, M.; ROBLES, R.; BRENDEL, L.; BOBISCH, C.; MÖLLER, R.: *Following the steps of a reaction by direct imaging of many individual molecules*. In: ? ??? (?), S. ??? (Cited on page 81.)
- [177] LI, X.; CAL, W.; AN, J.; KIM, S.; NAH, J.; YANG, D.; PINER, R.; VELAMAKANNI, A.; JUNG, I.; TUTUC, E.; BANERJEE, S. K.; COLOMBO, L.; RUOFF, R. S.: *Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils*. In: *Science* 324 (2009), Juni, Nr. 5932, 1312–1314. <http://www.sciencemag.org/content/324/5932/1312.abstract> (Cited on page 85.)

- [178] BAE, S.; KIM, H.; LEE, Y.; XU, X.; PARK, J.-S.; ZHENG, Y.; BALAKRISHNAN, J.; LEI, T.; RI KIM, H.; SONG, Y. I.; KIM, Y.-J.; KIM, K. S.; OZYILMAZ, B.; AHN, J.-H.; HONG, B. H.; IJIMA, S.: *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*. In: *Nat. Nanotechnol.* 5 (2010), August, Nr. 8, 574–578. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2010.132>. – ISSN 1748–3387 (Cited on page 85.)
- [179] ZAERA, F.: *An Organometallic Guide to the Chemistry of Hydrocarbon Moieties on Transition Metal Surfaces*. In: *Chem. Rev.* 95 (1995), Dezember, Nr. 8, 2651–2693. <http://dx.doi.org/10.1021/cr00040a003>. – DOI 10.1021/cr00040a003. – ISSN 0009–2665 (Cited on page 85.)
- [180] ZAERA, F.: *Surface chemistry of hydrocarbon fragments on transition metals: towards understanding catalytic processes*. In: *Catal. Lett.* 91 (2003), Nr. 1–2, S. 1–10 (Cited on page 85.)
- [181] ANDERSON, J.; AVERY, N.: *The isomerization of aliphatic hydrocarbons over evaporated films of platinum and palladium*. In: *J. Catal.* 5 (1966), Nr. 3, S. 446–463 (Cited on page 85.)
- [182] ANDERSON, J.; AVERY, N.: *The mechanism of isomerization of aliphatic hydrocarbons at a platinum surface*. In: *J. Catal.* 7 (1967), Nr. 4, S. 315–323 (Cited on page 85.)
- [183] STADLER, C.; HANSEN, S.; KROGER, I.; KUMPF, C.; UMBACH, E.: *Tuning intermolecular interaction in long-range-ordered submonolayer organic films*. In: *Nat. Phys.* 5 (2009), Februar, Nr. 2, 153–158. <http://dx.doi.org/10.1038/nphys1176>. – ISSN 1745–2473 (Cited on page 87.)
- [184] UMBACH, E.; SEIDEL, C.; TABORSKI, J.; LI, R.; SOUKOPP, A.: *Highly-Ordered Organic Adsorbates: Commensurate Superstructures, OMBE, and 1D Nanostructures*. In: *Phys. Status Solidi* 192 (1995), Nr. 2, S. 389–406 (Cited on page 101.)
- [185] EIGLER, D.: *Atom Manipulation with the Scanning Tunneling Microscope*. In: *Atomic and Nanometer-Scale Modification of Materials: Fundamentals and Applications*. Springer, 1993, S. 1–10 (Cited on page 103.)
- [186] BARTELS, L.; MEYER, G.; RIEDER, K.-H.: *The evolution of CO adsorption on Cu (111) as studied with bare and CO-functionalized scanning tunneling tips*. In: *Surf. Sci.* 432 (1999), Nr. 3, S. L621–L626 (Cited on pages 103 und 129.)
- [187] GROSS, L.; MOHN, F.; MOLL, N.; LILJEROTH, P.; MEYER, G.: *The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy*. In: *Science* 325 (2009), August, Nr. 5944, 1110–1114. <http://www.sciencemag.org/content/325/5944/1110.abstract> (Cited on page 106.)
- [188] KUBETZKA, A.; BODE, M.; PIETZSCH, O.; WIESENDANGER, R.: *Spin-polarized scanning tunneling microscopy with antiferromagnetic probe tips*. In: *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002), Nr. 5, S. 057201 (Cited on page 106.)
- [189] EIGLER, D.; LUTZ, C.; RUDGE, W.: *An atomic switch realized with the scanning tunnelling microscope*. In: *Nature* 352 (1991), S. 600–603 (Cited on page 107.)
- [190] STROSCIO, J. A.; CELOTTA, R. J.: *Controlling the dynamics of a single atom in lateral atom manipulation*. In: *Science* 306 (2004), Nr. 5694, S. 242–247
- [191] SAUTET: *Images of adsorbates with the scanning tunneling microscope: Theoretical approaches to the contrast mechanism*. In: *Chem. Rev.* 97 (1997), S. 1097 (Cited on page 107.)
- [192] PASCUAL, J.; LORENTE, N.; SONG, Z.; CONRAD, H.; RUST, H.-P.: *Selectivity in vibrationally mediated single-molecule chemistry*. In: *Nature* 423 (2003), Nr. 6939, S. 525–528 (Cited on page 107.)
- [193] LAUHON, L.; HO, W.: *Direct observation of the quantum tunneling of single hydrogen atoms with a scanning tunneling microscope*. In: *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000), Nr. 21, S. 4566 (Cited on page 107.)
- [194] BHUSHAN, B.: *Springer handbook of nanotechnology*. Springer, 2010 (Cited on pages 108 und 116.)
- [195] COQ, B.; FERRAT, G.; FIGUERAS, F.: *Conversion of chlorobenzene over palladium and rhodium catalysts of widely varying dispersion*. In: *J. Catal.* 101 (1986), Nr. 2, S. 434–445 (Cited on page 112.)

- [196] KOCHL, J.: *Organometallic mechanisms and catalysis: the role of reactive intermediates in organic processes*. Elsevier, 2012
- [197] RYLANDER, P. N.: *Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals*. Academic Press Inc, 1968 (Cited on page 112.)
- [198] POU, P.; GHASEMI, S.; JELINEK, P.; LENOSKY, T.; GOEDECKER, S.; PEREZ, R.: *Structure and stability of semiconductor tip apexes for atomic force microscopy*. In: *Nanotechnology* 20 (2009), Nr. 26, S. 264015 (Cited on page 114.)
- [199] BEDROSSIAN, P.; CHEN, D.; MORTENSEN, K.; GOLOVCHENKO, J.: *Demonstration of the tunnel-diode effect on an atomic scale*. In: *Nature* 342 (1989), Nr. 6247, S. 258–260 (Cited on page 116.)
- [200] LYO, I.-W.; AVOURIS, P.: *Negative differential resistance on the atomic scale: Implications for atomic scale devices*. In: *Science* 245 (1989), Nr. 4924, S. 1369–1371 (Cited on page 116.)
- [201] XUE, Y.; DATTA, S.; HONG, S.; REIFENBERGER, R.; HENDERSON, J. I.; KUBIAK, C. P.: *Negative differential resistance in the scanning-tunneling spectroscopy of organic molecules*. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), Nr. 12, S. R7852 (Cited on page 116.)
- [202] VALTCHEV, V.; MAJANO, G.; MINTOVA, S.; PÉREZ-RAMÍREZ, J.: *Tailored crystalline microporous materials by post-synthesis modification*. In: *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013), Nr. 1, S. 263–290 (Cited on page 119.)
- [203] MOULTON, B.; ZAWOROTKO, M. J.: *From molecules to crystal engineering: supramolecular isomerism and polymorphism in network solids*. In: *Chem. Rev.* 101 (2001), Nr. 6, S. 1629–1658
- [204] MAURY, O.; LE BOZEC, H.: *Molecular engineering of octupolar NLO molecules and materials based on bipyridyl metal complexes*. In: *Acc. Chem. Res.* 38 (2005), Nr. 9, S. 691–704
- [205] CONG, Y.; MA, C.-L.; CHE, G.-B.; BAI, H.-Y.; SUN, H.-Y.; REN, A.; LIU, C.-B.: *Syntheses, Structures, Luminescent Properties and Photocatalytic Activities of Two Lead (II) Compounds*. In: *Chinese J. Struct. Chem.* 32 (2013), Nr. 11, S. 1673–1679
- [206] CHEN, X.; PLONKA, A. M.; BANERJEE, D.; PARISE, J. B.: *Synthesis, Structures and Photoluminescence Properties of a Series of Alkaline Earth Metal-Based Coordination Networks Synthesized Using Thiophene-Based Linkers*. In: *Crystal Growth & Design* 13 (2012), Nr. 1, S. 326–332
- [207] CHEN, S.-M.; LIAN, T.-T.: *Synthesis, structure and properties of a microporous Cd (II) ₃, Benzophenone-tetracarboxylate framework material*. In: *Inorg. Chem. Commun.* 14 (2011), Nr. 3, S. 447–449
- [208] CALDERONE, P. J.; BANERJEE, D.; SANTULLI, A. C.; WONG, S. S.; PARISE, J. B.: *Synthesis, characterization, and luminescence properties of magnesium coordination networks using a thiophene-based linker*. In: *Inorg. Chim. Acta* 378 (2011), Nr. 1, S. 109–114
- [209] OTEYZA, D. G.; GARCÍA-LASTRA, J. M.; CORSO, M.; DOYLE, B. P.; FLOREANO, L.; MORGANTE, A.; WAKAYAMA, Y.; RUBIO, A.; ORTEGA, J. E.: *Customized Electronic Coupling in Self-Assembled Donor-Acceptor Nanostructures*. In: *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009), Nr. 22, 3567–3573. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200901374>. – ISSN 1616–3028 (Cited on page 121.)
- [210] YOSHIMOTO, S.; HONDA, Y.; ITO, O.; ITAYA, K.: *Supramolecular pattern of fullerene on 2D bimolecular -chessboard- consisting of bottom-up assembly of porphyrin and phthalocyanine molecules*. In: *J Am Chem Soc* 130 (2008), Nr. 3, S. 1085–1092
- [211] OTEYZA, D. G.; SILANES, I.; RUIZ-OSÉS, M.; BARRENA, E.; DOYLE, B. P.; ARNAU, A.; DOSCH, H.; WAKAYAMA, Y.; ORTEGA, J. E.: *Balancing Intermolecular and Molecule-Substrate Interactions in Supramolecular Assemblies*. In: *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009), Nr. 2, 259–264. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200801453>. – ISSN 1616–3028
- [212] CHEN, W.; LI, H.; HUANG, H.; FU, Y.; ZHANG, H. L.; MA, J.; WEE, A. T. S.: *Two-dimensional pentacene: 3, 4, 9, 10-perylenetetracarboxylic dianhydride supramolecular chiral networks on Ag (111)*. In: *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008), Nr. 37, S. 12285–12289 (Cited on page 119.)

- [213] COTTIN, M.; SCHAFFERT, J.; SONNTAG, A.; KARACUBAN, H.; MÖLLER, R.; BOBISCH, C.: *Supramolecular architecture of organic molecules: PTCDA and CuPc on a Cu(111) substrate*. In: *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012), Januar, Nr. 6, 2196–2200. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433211002297>. – ISSN 0169-4332 (Cited on pages 119 und 121.)
- [214] TAUTZ, F.: *Structure and bonding of large aromatic molecules on noble metal surfaces: The example of PTCDA*. In: *Prog. Surf. Sci.* 82 (2007), Nr. 9, S. 479–520 (Cited on pages 121 und 123.)
- [215] SHI, X.; ZHU, G.; WANG, X.; LI, G.; FANG, Q.; WU, G.; TIAN, G.; XUE, M.; ZHAO, X.; WANG, R.; QIU, S.: *From a 1-D Chain, 2-D Layered Network to a 3-D Supramolecular Framework Constructed from a Metal-Organic Coordination Compound*. In: *Crystal Growth & Design* 5 (2004), Dezember, Nr. 1, 207–213. <http://dx.doi.org/10.1021/cg049932v>. – DOI 10.1021/cg049932v. – ISSN 1528-7483 (Cited on page 123.)
- [216] STÖHR, M.; WAHL, M.; GALKA, C. H.; RIEHM, T.; JUNG, T. A.; GADE, L. H.: *Controlling Molecular Assembly in Two Dimensions: The Concentration Dependence of Thermally Induced 2D Aggregation of Molecules on a Metal Surface*. In: *Angew. Chem.* 44 (2005), Nr. 45, 7394–7398. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200502316>. – ISSN 1521-3773
- [217] IACOVITA, C.; FESSER, P.; VIJAYARAGHAVAN, S.; ENACHE, M.; STÖHR, M.; DIEDERICH, F.; JUNG, T. A.: *Controlling the Dimensionality and Structure of Supramolecular Porphyrin Assemblies by their Functional Substituents: Dimers, Chains, and Close-Packed 2D Assemblies*. In: *Chem. Eur. J.* 18 (2012), Nr. 46, 14610–14613. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201201037>. – ISSN 1521-3765 (Cited on page 123.)
- [218] FORREST, S. R.: *Ultrathin organic films grown by organic molecular beam deposition and related techniques*. In: *Chem. Rev.* 97 (1997), Nr. 6, S. 1793–1896 (Cited on page 123.)
- [219] ROSEL, F.; SCHUNACK, M.; NAITOH, Y.; JIANG, P.; GOURDON, A.; LAEGSGAARD, E.; STENSGAARD, I.; JOACHIM, C.; BESENBACHER, F.: *Properties of large organic molecules on metal surfaces*. In: *Prog. Surf. Sci.* 71 (2003), Nr. 5, S. 95–146
- [220] DE FEYTER, S.; DE SCHRYVER, F. C.: *Two-dimensional supramolecular self-assembly probed by scanning tunneling microscopy*. In: *Chem. Soc. Rev.* 32 (2003), Nr. 3, S. 139–150 (Cited on page 123.)
- [221] RUBEN, M.; ROJO, J.; ROMERÓ SALGUERO, F. J.; UPPADINE, L. H.; LEHN, J. M.: *Grid-Type Metal Ion Architectures: Functional Metallosupramolecular Arrays*. In: *Angew. Chem.* 43 (2004), Nr. 28, S. 3644–3662 (Cited on page 123.)
- [222] STEPANOW, S.; LIN, N.; BARTH, J. V.: *Modular assembly of low-dimensional coordination architectures on metal surfaces*. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008), Nr. 18, S. 184002
- [223] LIN, N.; STEPANOW, S.; RUBEN, M.; BARTH, J. V.: *Surface-confined supramolecular coordination chemistry*. In: *Templates in Chemistry Iii*. Springer, 2009, S. 1–44
- [224] BARTH, J. V.: *Fresh perspectives for surface coordination chemistry*. In: *Surf. Sci.* 603 (2009), Nr. 10, S. 1533–1541 (Cited on page 123.)
- [225] BOZ, S.; STÖHR, M.; SOYDANER, U.; MAYOR, M.: *Protecting Group-Controlled Surface Chemistry Organization and Heat-Induced Coupling of Ditertabutoxycarbonylamino biphenyl on Metal Surfaces*. In: *Angew. Chem.* 48 (2009), Nr. 17, S. 3179–3183 (Cited on page 123.)
- [226] GRILL, L.; DYER, M.; LAFFERENTZ, L.; PERSSON, M.; PETERS, M. V.; HECHT, S.: *Nano-architectures by covalent assembly of molecular building blocks*. In: *Nat. Nanotechnol.* 2 (2007), Nr. 11, S. 687–691
- [227] MATENA, M.; RIEHM, T.; STÖHR, M.; JUNG, T. A.; GADE, L. H.: *Transforming Surface Coordination Polymers into Covalent Surface Polymers: Linked Polycondensed Aromatics through Oligomerization of N-Heterocyclic Carbene Intermediates*. In: *Angew. Chem.* 120 (2008), Nr. 13, S. 2448–2451
- [228] TREIER, M.; RICHARDSON, N. V.; FASEL, R.: *Fabrication of surface-supported low-dimensional polyimide networks*. In: *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008), Nr. 43, S. 14054–14055

- [229] WEIGELT, S.; BUSSE, C.; BOMBIS, C.; KNUDSEN, M. M.; GOTHELF, K. V.; LAGSGAARD, E.; BESENBACHER, F.; LINDEROTH, T. R.: *Surface synthesis of 2D branched polymer nanostructures*. In: *Angew. Chem.* 47 (2008), Nr. 23, S. 4406–4410
- [230] ZWANEVELD, N. A.; PAWLAK, R.; ABEL, M.; CATALIN, D.; GIGMES, D.; BERTIN, D.; PORTE, L.: *Organized formation of 2D extended covalent organic frameworks at surfaces*. In: *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008), Nr. 21, S. 6678–6679 (Cited on page 123.)
- [231] MURA, M.; SUN, X.; SILLY, F.; JONKMAN, H.; BRIGGS, G.; CASTELL, M.; KANTOROVICH, L.: *Experimental and theoretical analysis of H-bonded supramolecular assemblies of PTCDA molecules*. In: *Phys. Rev. B* 81 (2010), Nr. 19, S. 195412 (Cited on page 123.)
- [232] TEKIEL, A.; GODLEWSKI, S.; BUDZIOCH, J.; SZYMOSKI, M.: *Nanofabrication of PTCDA molecular chains on rutile TiO₂ (011)-(2 × 1) surfaces*. In: *Nanotechnology* 19 (2008), Nr. 49, 495304–. <http://stacks.iop.org/0957-4484/19/i=49/a=495304>. – ISSN 0957-4484 (Cited on page 124.)
- [233] FENDRICH, M.; LANGE, M.; WEISS, C.; KUNSTMANN, T.; MÖLLER, R.: *N,N'-dimethylperylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide) on alkali halide (001) surfaces*. In: *J. Appl. Phys.* 105 (2009), Nr. 9, -. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1063/1.3122253>. – DOI <http://dx.doi.org/10.1063/1.3122253> (Cited on page 124.)
- [234] MÉNDEZ, J.; CAILLARD, R.; OTERO, G.; NICOARA, N.; MARTÍN CUMAN-GAGO, J.: *Nanostructured Organic Material: From Molecular Chains to Organic Nanodots*. In: *Adv. Mater.* 18 (2006), Nr. 15, 2048–2052. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200502115>. – ISSN 1521-4095 (Cited on page 124.)
- [235] BJORK, J.; MATENA, M.; DYER, M. S.; ENACHE, M.; LOBO-CHECA, J.; GADE, L. H.; JUNG, T. A.; STOHR, M.; PERSSON, M.: *STM fingerprint of molecule-atom interactions in a self-assembled metal-organic surface coordination network on Cu(111)*. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010), Nr. 31, 8815–8821. <http://dx.doi.org/10.1039/C003660A>. – ISSN 1463-9076 (Cited on page 124.)
- [236] WORTMANN, B.; VAN VÖRDEN, D.; GRAF, P.; ROBLES, P. R. and A. R. and Abufager; LORENTE, N.; BOBISCH, C.; MÖLLER, R.: *Molecular Reversi*. In: *PRX* (2015) (Cited on pages 126, 128, 129, 130, 132, 133, 135, 136 und 138.)
- [237] SCHUSTER, R.; BARTH, J.; WINTERLIN, J.; BEHM, R.; ERTL, G.: *Distance dependence and corrugation in barrier-height measurements on metal surfaces*. In: *Ultramicroscopy* 42 (1992), S. 533–540 (Cited on page 126.)
- [238] CHEN, C.; HAMERS, R.: *Role of atomic force in tunneling-barrier measurements*. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 9 (1991), Nr. 2, S. 503–505
- [239] GIMZEWSKI, J.; MÖLLER, R.: *Transition from the tunneling regime to point contact studied using scanning tunneling microscopy*. In: *Phys. Rev. B* 36 (1987), Nr. 2, S. 1284
- [240] PETHICA, J.; OLIVER, W.: *Tip surface interactions in STM and AFM*. In: *Phys. Scr.* 1987 (1987), Nr. T19A, S. 61 (Cited on page 126.)
- [241] NONNENMACHER, M.; O'BOYLE, M. P.; WICKRAMASINGHE, H. K.: *Kelvin probe force microscopy*. In: *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991), Nr. 25, 2921–2923. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1063/1.105227>. – DOI <http://dx.doi.org/10.1063/1.105227> (Cited on page 126.)
- [242] KIRSTEIN, W.; KRÖGER, B.; THIEME, F.: *CO adsorption studies on pure and Ni-covered Cu (111) surfaces*. In: *Surf. Sci.* 176 (1986), Nr. 3, S. 505–529 (Cited on pages 127 und 129.)
- [243] HOLLINS, P.; PRITCHARD, J.: *Isotopic mixing for the determination of relative coverages in overlayer structures: CO on Cu (111)*. In: *Surf. Sci. Rep. Lett.* 99 (1980), Nr. 2, S. L389–L394 (Cited on pages 127 und 128.)
- [244] PRITCHARD, J.: *On the structure of CO adlayers on Cu (100) and Cu (111)*. In: *Surf. Sci.* 79 (1979), Nr. 1, S. 231–244 (Cited on page 127.)

- [245] HAYDEN, B.; KRETZSCHMAR, K.; BRADSHAW, A.: *An infrared spectroscopic study of CO on Cu (111): The linear, bridging and physisorbed species*. In: *Surf. Sci.* 155 (1985), Nr. 2, S. 553–566 (Cited on page 128.)
- [246] HEINRICH, A.; LUTZ, C.; GUPTA, J.; EIGLER, D.: *Molecule cascades*. In: *Science* 298 (2002), Nr. 5597, S. 1381–1387 (Cited on page 128.)
- [247] SCHOTT, J. H.; WHITE, H. S.: *Electric field induced phenomena in scanning tunneling microscopy: tip deformations and gold (111) surface phase transitions during tunneling spectroscopy experiments*. In: *Langmuir* 9 (1993), Nr. 12, S. 3471–3477 (Cited on page 135.)
- [248] LANGE, M.; VAN VÖRDEN, D.; MÖLLER, R.: *A measurement of the hysteresis loop in force-spectroscopy curves using a tuning-fork atomic force microscope*. In: *Beilstein J. Nanotechnol.* 3 (2012), Nr. 1, S. 207–212 (Cited on page 144.)
- [249] SCHMAUS, S.; BAGRETS, A.; NAHAS, Y.; YAMADA, T. K.; BORK, A.; BOWEN, M.; BEAUREPAIRE, E.; EVERS, F.; WULFHEKEL, W.: *Giant magnetoresistance through a single molecule*. In: *Nat. Nanotechnol.* 6 (2011), März, Nr. 3, 185–189. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2011.11>. – ISSN 1748–3387 (Cited on page 145.)
- [250] BREDE, J.; WIESENDANGER, R.: *Spin-resolved characterization of single cobalt phthalocyanine molecules on a ferromagnetic support*. In: *Phys. Rev. B* 86 (2012), November, Nr. 18, 184423–. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.184423>
- [251] IACOVITA, C.; RASTEI, M. V.; HEINRICH, B. W.; BRUMME, T.; KORTUS, J.; LIMOT, L.; BUCHER, J. P.: *Visualizing the Spin of Individual Cobalt-Phthalocyanine Molecules*. In: *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008), September, Nr. 11, 116602–. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.116602> (Cited on page 145.)
- [252] VAN VÖRDEN, D.; LANGE, M.; SCHMUCK, M.; SCHMIDT, N.; MÖLLER, R.: *Spring constant of a tuning-fork sensor for dynamic force microscopy*. In: *Beilstein J. Nanotechnol.* 3 (2012), Nr. 1, S. 809–816 (Cited on pages 149, 150, 151, 153, 154 und 155.)
- [253] SCHMIDT, N.: *Simulation eines qPlus Sensors mit Finiten Elemente Methode*, Universität Duisburg-Essen, Diplomarbeit, 2011 (Cited on page 149.)
- [254] GIESSIBL, F. J.: *Advances in atomic force microscopy*. In: *Rev. Mod. Phys.* 75 (2003), Jul, 949–983. <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.75.949>. – DOI 10.1103/RevModPhys.75.949 (Cited on page 149.)
- [255] GIESSIBL, F. J.: *Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy*. In: *Phys. Rev. B* 56 (1997), Dec, 16010–16015. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.56.16010>. – DOI 10.1103/PhysRevB.56.16010 (Cited on page 149.)
- [256] UHU-Endfest: www.uhu-profishop.de/content/de/Technische-Merkblaetter.html. : UHU-Endfest: www.uhu-profishop.de/content/de/Technische-Merkblaetter.html. -. 77815 Bühl/Baden, 2011 (Cited on page 150.)
- [257] HORCAS, I.; FERNANDEZ, R.; GOMEZ-RODRIGUEZ, J. M.; COLCHERO, J.; GOMEZ-HERRERO, J.; BARO, A. M.: *WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*. In: *Rev. Sci. Instrum.* 78 (2007), Nr. 1, 013705. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2432410>. – DOI 10.1063/1.2432410 (Cited on page 151.)
- [258] COREL (Hrsg.): *Corel X5 Graphic Suite*. 15. <http://www.corel.com>: Corel, 2014 (Cited on page 151.)
- [259] *Comsol Multiphysics Reference Guide, Version 3.5*. : *Comsol Multiphysics Reference Guide, Version 3.5*. 3.5. Göttingen, Germany, 2011 (Cited on page 153.)
- [260] *Comsol Multiphysics Structural Mechanics Module User's Guide, Version 3.5*. : *Comsol Multiphysics Structural Mechanics Module User's Guide, Version 3.5*. 3.5. Göttingen, Germany, 2011 (Cited on page 153.)

- [261] GENT, A. N.: *On the Relation between Indentation Hardness and Young's Modulus*. In: *Rubber Chem. Technol.* 31 (1958), S. 896–906 (Cited on pages [154](#) und [156](#).)
- [262] SIMON, G. H.; HEYDE, M.; RUST, M.: *Recipes for cantilever parameter determination in dynamic force spectroscopy: spring constant and amplitude*. In: *Nanotechnology* 18 (2007), S. 255503 (Cited on page [156](#).)
- [263] *UHU plus endfest 300, Technisches Datenblatt APM Technica AG.* : *UHU plus endfest 300, Technisches Datenblatt APM Technica AG.* -. 77815 Bühl/Baden, 2011 (Cited on page [156](#).)
- [264] *UHU plus endfest 300, UHU Technisches Merkblatt.* : *UHU plus endfest 300, UHU Technisches Merkblatt.* -. 77815 Bühl/Baden, 2011 (Cited on page [156](#).)
- [265] RABE, A.; MEMMEL, N.; STELTENPOHL, A.; FAUSTER, T.: *Room-temperature instability of Co/Cu (111)*. In: *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994), Nr. 20, S. 2728 (Cited on page [167](#).)

ERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Die Arbeit wurde unter wissenschaftlicher Betreuung durch Herrn Prof. Dr. Rolf Möller an der Fakultät für Physik der Universität Duisburg-Essen angefertigt.

Duisburg, September 2015

Dennis van Vörden

Teil IV

VERÖFFENTLICHUNGEN

Hamid: „Wozu ist das?“

Rambo: „Das ist blaues Licht.“

Hamid: „Und was macht es?“

Rambo: „Es leuchtet blau.“

Rambo III

