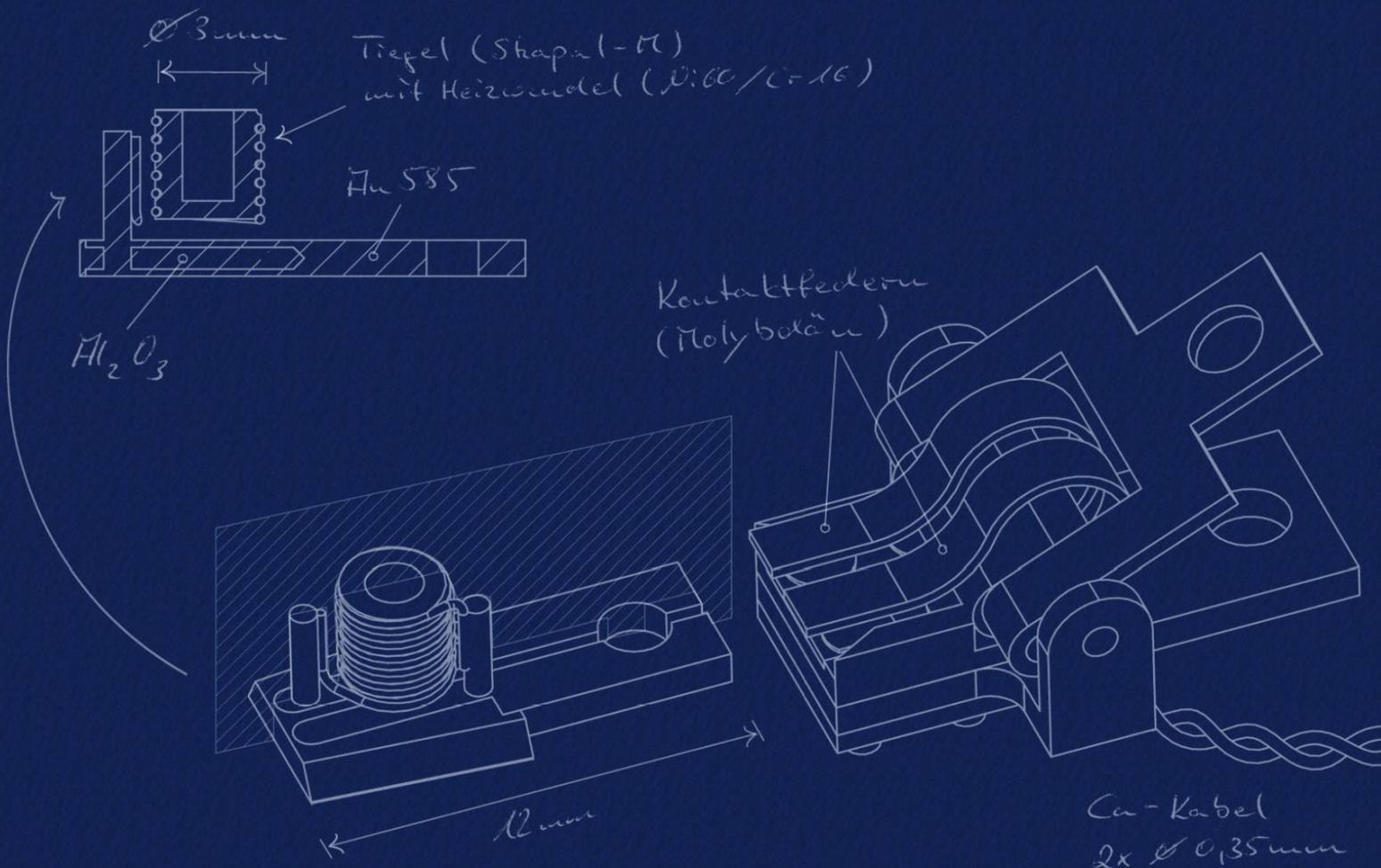


Knud Lämmle



# Rasterkraftmikroskopie und -spektroskopie am magnetischen Molekül Co-Salen





Rasterkraftmikroskopie und  
-spektroskopie  
am magnetischen Molekül  
Co-Salen

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs Physik  
der Universität Hamburg

vorgelegt von  
**Knud Lämmle**  
aus Hamburg

Hamburg  
2011

## **Bibliografische Informationen der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet die Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1.Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2011

Zugl.: Hamburg, Univ., Diss., 2011

Gutachter der Dissertation:

Prof. Dr. R. Wiesendanger

Prof. Dr. M. H. Prosenc

Gutachter der Disputation:

Prof. Dr. R. Wiesendanger

Prof. Dr. R. L. Johnson

Datum der Disputation:

20.05.2011

Vorsitzender des Prüfungsausschusses:

Prof. Dr. M. A. Rübhausen

Vorsitzender des Promotionsausschusses:

Prof. Dr. G. Huber

Dekan der MIN-Fakultät

Prof. Dr. H. Graener

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2011

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2011

Gedruckt auf säurefreiem Papier

Umschlaggestaltung: Birte Lämmle

978-3-86955-793-9

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Rasterkraftmikroskopie und -spektroskopie</b>	<b>3</b>
1.1	Nicht-Kontakt-Rasterkraftmikroskopie . . . . .	4
1.2	Kraftsensor . . . . .	7
1.3	Kräfte zwischen Kraftsensor und Probe . . . . .	12
1.4	Rasterkraftspektroskopie . . . . .	20
1.4.1	$\Delta f(U)$ -Spektroskopie . . . . .	20
1.4.2	$\Delta f(z)$ -Spektroskopie . . . . .	21
<b>2</b>	<b>Adsorption und Wachstum</b>	<b>23</b>
2.1	Adsorption . . . . .	24
2.1.1	Physisorption . . . . .	24
2.1.2	Chemisorption . . . . .	25
2.2	Diffusion . . . . .	25
2.3	Desorption und Nukleation . . . . .	27
2.4	Wachstumsmodi dünner Filme . . . . .	29
2.4.1	Frank-van der Merwe-Wachstum . . . . .	30
2.4.2	Volmer-Weber-Wachstum . . . . .	31
2.4.3	Stranski-Krastanov-Wachstum . . . . .	31
2.5	Wachstum organischer Moleküle . . . . .	31
<b>3</b>	<b>Instrumentierung</b>	<b>33</b>
3.1	UHV-Anlage . . . . .	33
3.2	Spaltvorrichtung . . . . .	39
3.3	Verdampfer für Moleküle . . . . .	40
3.3.1	Grundlagen der Molekülpräparation im UHV . . . . .	41
3.3.2	Design des Verdampfers . . . . .	46
3.3.3	Test und Leistungsfähigkeit des Verdampfers . . . . .	55
3.3.4	Ergänzende Techniken . . . . .	57

<b>4</b>	<b>Präparation der Probensysteme und der Kraftsensoren</b>	<b>61</b>
4.1	Substrate und deren Präparation . . . . .	61
4.1.1	Natriumchlorid - NaCl(001) . . . . .	61
4.1.2	Präparation von NaCl(001) . . . . .	63
4.1.3	Nickeloxid - NiO(001) . . . . .	63
4.1.4	Präparation von NiO(001) . . . . .	64
4.2	Das Co-Salen Molekül . . . . .	66
4.2.1	Eigenschaften des Co-Salens . . . . .	66
4.2.2	Synthese . . . . .	68
4.2.3	Kristallstruktur . . . . .	69
4.3	Präparation der Probensysteme . . . . .	70
4.3.1	Präparation dünner Schichten . . . . .	70
4.3.2	Präparation von Einzelmolekülen . . . . .	72
4.4	Kraftsensoren . . . . .	72
4.4.1	Präparation der Kraftsensoren . . . . .	72
4.4.2	Charakterisierung der Kraftsensoren . . . . .	74
<b>5</b>	<b>Adsorption von Co-Salen auf Isolatoren</b>	<b>77</b>
5.1	Wachstum von Co-Salen . . . . .	78
5.1.1	Wachstum auf NaCl(001) . . . . .	78
5.1.2	Wachstum auf NiO(001) . . . . .	81
5.1.3	Diffusion und Stufenkantenbedeckung . . . . .	83
5.2	Adsorption einzelner Moleküle . . . . .	86
5.2.1	Co-Salen auf NaCl(001) . . . . .	88
5.2.2	Co-Salen auf NiO(001) . . . . .	94
5.2.3	Rasterkraftspektroskopie auf Co-Salen . . . . .	98
<b>6</b>	<b>Rasterkraftspektroskopie auf NaCl(001)</b>	<b>107</b>
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>115</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>117</b>
A.1	Design, Aufbau und Fertigung der Molekülverdampfer . . . . .	117
A.1.1	Keramik-Metall-Verbindungen . . . . .	117
A.1.2	Keramikbearbeitung . . . . .	119
A.2	Namen für das Co-Salen Molekül . . . . .	120
A.3	Auswertung der Topographie . . . . .	122
A.3.1	Einfluss der Messspitzengeometrie . . . . .	122
A.3.2	Fremdadsorbate . . . . .	122
A.3.3	Orientierungsauswertung . . . . .	123
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>125</b>

# Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt Experimente zur Rasterkraftmikroskopie und -spektroskopie an dem magnetischen Molekül Co-Salen. Sie zeichnet dabei die Entwicklung dieser Experimente, angefangen beim Design und Aufbau von Präparationseinrichtungen über die Messungen bis hin zu Vergleichen mit Rechnungen nach.

In den ersten beiden Kapiteln werden die für die Experimente notwendigen physikalischen und messtechnischen Grundlagen vorgestellt. Anschließend wird die verwendete Instrumentierung beschrieben. Hier werden vor allem, speziell für die hier vorgestellten Experimente entworfene und die bestehende Instrumentierung erweiternde, Teile detailliert beschrieben. Dabei handelt es sich neben einem neuen Probenhalterdesign und einer Vorrichtung zum Spalten von isolierenden Einkristallen vor allem um einen neuartigen Verdampfer. Dieser Verdampfer kann direkt in einem, bei kryogenen Temperaturen betriebenen, Rasterkraftmikroskop verwendet werden um Moleküle auf kalte Substrate aufzubringen. Das Prinzip des Verdampfers ermöglicht eine Nachrüstung ohne Änderungen an empfindlichen Teilen des Mikroskops und ist darüber hinaus auch leicht an andere Aufbauten adaptierbar. Im Zuge dieser Arbeit wurde dabei eine neue Technik für die Herstellung einer ultra-hoch-vakuum-tauglichen Metall-Keramik-Verbindung entwickelt.

In den, nach der Beschreibung der Probenpräparation, vorgestellten Messungen wird erstmals, neben der Orientierung auch der Adsorptionsplatz eines organischen Moleküls wie dem Co-Salen auf einem (Volumen) Isolator bestimmt. Dazu wurde das Substrat parallel zur Abbildung eines Moleküls atomar aufgelöst. Im letzten Kapitel wird die Problematik behandelt, dass es im Falle von Substraten, die aus mehreren Elementen bestehen, in der Regel unklar ist, welche Signale in den Messdaten die einzelnen Elemente repräsentieren. Um dies zu beantworten, wurden am University College London Berechnungen angestellt, die zusammen mit hier gezeigten Spektroskopiedaten für die Kombination aus ionischen Substraten und metallischen Messspitzen eine eindeutige und allgemein gültige Zuordnung ermöglichen.



# Abstract

In the present work surface science experiments on magnetic molecules by means of atomic-force-microscopy/spectroscopy are described. All important steps building up to the illustration of measurements and comparison with calculations, including the first designs of devices for sample preparation, are shown.

The first two chapters cover all the physical and metrological concepts which are necessary for the presented experiments. Subsequently, the utilized instrumentation is presented with a focus on new developments, like a new sample holder design and a cleavage device for insulating single crystals. Moreover, a new evaporator design for operation in a cryogenic environment designed for the utilized atomic force microscope is explained. This design enables preparation of molecules on cold substrates and can be retrofitted without changes to the microscope itself. Also it should be relatively simple to adapt this design to other microscopes. Within the design of this evaporator a new technique to fabricate an ultra high vacuum compatible metal-ceramic-junction has been developed.

After the details of sample preparation, the measurements are presented. For the first time it was possible to examine both the orientation and adsorption site of molecules like Co-Salene on top of a bulk insulator. In order to achieve this, simultaneous atomic resolution on the substrate with measurements of the molecule was necessary. The concluding chapter deals with the challenging of understanding multiple element insulating substrates and the interpretation of measurement signals on such substrates. To clarify measurements, calculations, which have been made at the University College London, have been combined with spectroscopy experiments. Using this it was possible to make a general classification for combinations of metallic tips and ionic substrates.



# Einleitung

Das Wachstum von Schichten aus organischen Molekülen auf Oberflächen spielt in technologischen Entwicklungen, beispielsweise von OLEDs<sup>1</sup> [1], Farbdisplays [2], Sensoren [3], sowie im Bereich der Photovoltaik [4] eine wichtige Rolle. Zunehmend werden zudem die Adsorption und die Eigenschaften von einzelnen, isoliert voneinander auf den Oberflächen adsorbierten Molekülen wichtig; so lassen sich katalytische Vorgänge an Oberflächen genau verstehen. Weitere, aktuell sehr aktive Forschungsgebiete stellen die molekülbasierte Elektronik [5,6] und Spintronik [7] dar. Für letzteres sind die Eigenschaften magnetischer Moleküle interessant. In diesem Zusammenhang werden beispielsweise sogenannte “single molecule magnets“ untersucht, die mehrere spintragende Zentren haben und superparamagnetisches Verhalten zeigen. In allen diesen Bereichen spielen die Wechselwirkungen mit elektrisch isolierenden Substraten eine große Rolle. Zum einen sind viele katalytisch aktive Oberflächen elektrisch isolierend und zum anderen lassen sich elektrische Ströme, spintragend oder auch nicht, nur dann durch Moleküle leiten, wenn sie sich auf isolierenden Oberflächen befinden.

Um in Experimenten Einflüsse des Substrats auf die Adsorption und die chemischen und physikalischen Eigenschaften einzelner Moleküle untersuchen zu können, bedarf es auf der Nanometerskala ortsauflösender Messmethoden. Die Rasterkraft- [8] und Rastertunnelmikroskopie [9] und deren verschiedene Spektroskopiemodi [10,11] haben sich dafür als sehr geeignet erwiesen und werden mit großem Erfolg eingesetzt. Da die Reinheit der Proben, besonders wenn es um die Untersuchung von einzelnen Molekülen auf einer Oberfläche geht, ein limitierender Faktor ist, werden die Probenpräparationen und Messungen in der Regel im Ultrahochvakuum durchgeführt. In dieser Arbeit wird in erster Linie die Adsorption einzelner, isoliert voneinander vorliegender Co-Salen Moleküle untersucht und mit dem Wachstumsverhalten von größeren Depositionsmengen verglichen.

---

<sup>1</sup>Organic Light Emitting Diode

Das Co-Salen ist ein magnetisches Molekül, das im Gegensatz zu “single molecule magnets“ nur über ein den Magnetismus bestimmendes Metallatom verfügt. Alle in dieser Arbeit beschriebenen Experimente werden auf isolierenden Substraten durchgeführt, um Hybridisierungen des Moleküls zu vermeiden oder zumindest stark zu verringern. Hybridisierungen treten typischerweise auf metallischen Substraten auf und können Eigenschaften des Moleküls stark verändern, so dass es beispielsweise zu einer Verbreiterung der Molekülzustände kommt [12]. Es werden NaCl(001)- und NiO(001)-Oberflächen als Substrat verwendet, die durch *in-situ* Spalten von Einkristallen erzeugt werden. Da in Zukunft auch die magnetischen Eigenschaften der Moleküle mittels der magnetischen Austauschkraftmikroskopie [13] untersucht werden sollen, wurden gezielt zwei Substrate ausgewählt, die die gleiche Festkörperstruktur aufweisen, sich jedoch hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften unterscheiden.

Diese Arbeit ist im Kontext mit verschiedenen anderen Arbeiten zu sehen: Zum einen mit den bisher durchgeführten Studien an dem hier behandelten Co-Salen Molekül. In diesen Studien werden vor allem die Synthese [14], die Molekül- [15] und Kristallstruktur [16], der Einsatz als Katalysator [17] sowie die Affinität zum Sauerstoff [18] untersucht. Zum anderen hinsichtlich der Technik der Rasterkraftmikroskopie sowohl bei Raumtemperatur als auch bei kryogenen Temperaturen. Angefangen bei Experimenten an Molekülfilmen [19], über Untersuchungen von einzelnen Makromolekülen, wie z.B. Kohlenstoffnanoröhren [20], bis hin zu hochauflösender Rasterkraftspektroskopie an Pentacen-Molekülen [21]. Darüber hinaus der eingangs schon erwähnten magnetischen Austauschkraftmikroskopie [13], die zu den auf der Rasterkraftmikroskopie basierenden Techniken gehört.

Des Weiteren mit Experimenten an magnetischen Molekülen die mit der Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie [22] erfolgten. Dazu sind vor allem die Arbeiten von S. Kuck [23,24] anzuführen, in der die gleichen Moleküle, wie sie auch in dieser Arbeit untersucht werden, studiert wurden. Systembedingt ist die Rastertunnelmikroskopie und Spektroskopie auf leitfähige Proben beschränkt, so dass in diesen Arbeiten die Moleküle auf den Substraten Cu(111), Cu(110) und wenigen Monolagen starken NaCl-Schichten, die auf Cu(111) aufgebracht sind, präpariert wurden.

# Kapitel 1

## Rasterkraftmikroskopie und -spektroskopie

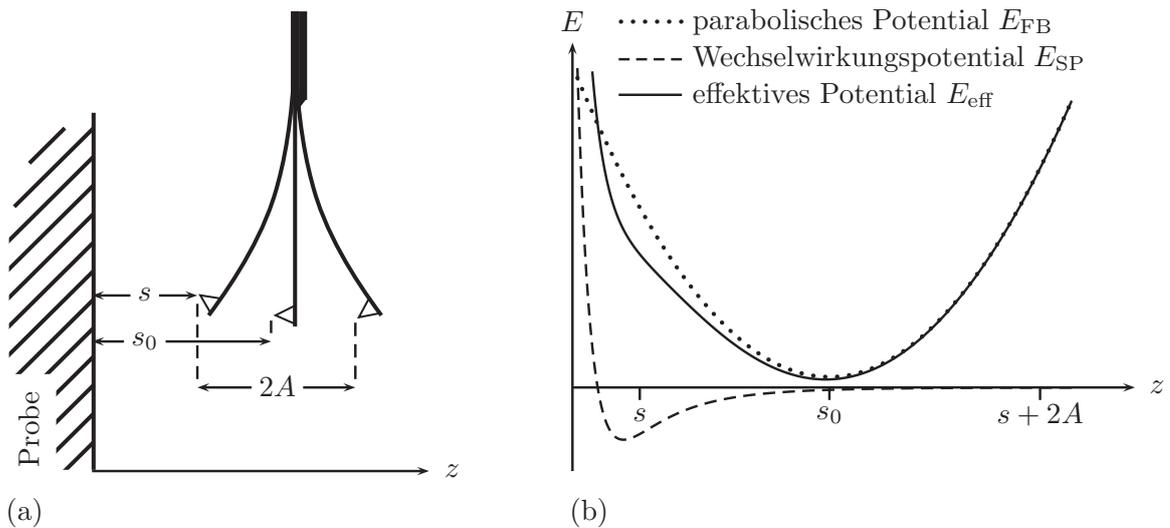
Die Rasterkraftmikroskopie (RKM) gehört zu den ortsauflösenden Raster-sondenmethoden zur Oberflächenanalyse und wurde von Binnig, Quate und Gerber 1986 [8] entwickelt. Anders als die kurz zuvor von Binnig und Rohrer entwickelte Rastertunnelmikroskopie [9] (RTM) ist sie jedoch nicht auf leitfähige Proben limitiert und somit sehr geeignet für das Studium der lokalen Eigenschaften von Molekülen auf isolierenden Substraten. Die RKM basiert auf dem Prinzip, dass eine Messspitze zeilenweise über die Probenoberfläche gerastert wird und die Kräfte zwischen Probe und Messspitze gemessen werden. In der überwiegenden Zahl von Rasterkraftmikroskopen wird die Messspitze dazu an dem freien Ende eines einseitig befestigten Federbalkens integriert, dessen Auslenkung detektiert wird. Im statischen Modus ist diese Auslenkung proportional zur Kraft zwischen Messspitze und Probenoberfläche. Im dynamischen Modus oszilliert der Federbalken. In diesem Fall kann die Änderung der Frequenz, der Amplitude oder der Phasenlage der Oszillation auf Grund der Messspitze-Probe-Wechselwirkung detektiert werden. Die Rasterbewegung in der  $(x,y)$ -Ebene und die Feineinstellung des Abstandes in  $z$ -Richtung zwischen Probe und Messspitze, die je nach Anwendungsfall von wenigen nm bis zu einigen  $\mu\text{m}$  reichen, wird dabei durch piezoelektrische Stallelemente ermöglicht. In den hier verwendeten Rasterkraftmikroskopen kommen dazu Röhrenpiezos mit 4 Segmenten zum Einsatz, die Bewegungen in den Richtungen  $x$ ,  $y$  und  $z$  ermöglichen.

## 1.1 Nicht-Kontakt-Rasterkraftmikroskopie

In der vorliegenden Arbeit wird ausschließlich mit der frequenzmodulierten Nichtkontakt-Rasterkraftmikroskopie [25] gearbeitet. Dabei wird der Federbalken, an dessen freiem Ende die Messspitze befestigt ist, über ein piezoelektrisches Stellglied (Anregungspiezo) an der Basis des Federbalkens zu Schwingungen mit der Frequenz  $f_0$  und einer Amplitude  $A$  angeregt. Wie in Abbildung 1.1 gezeigt, schwingt der Federbalken zuerst als harmonischer Oszillator mit einer Frequenz  $f_0$ . Wird jetzt die Probe an die Messspitze angenähert, wirken verschiedene Kräfte auf die Messspitze, infolge dessen die Oszillation eine Änderung erfährt. Zum parabolischen Potential des harmonischen Oszillators  $E_{\text{FB}}$  addiert sich das Wechselwirkungspotential von Messspitze und Probe  $E_{\text{SP}}$ , wodurch sich ein effektives Potential  $E_{\text{eff}} = E_{\text{FB}} + E_{\text{SP}}$  ergibt. Um eine Vorstellung davon zu geben wie stark diese Änderung ist, sei gesagt, dass bei typischen Messparametern die Potentiale  $E_{\text{SP}}$  und  $E_{\text{FB}}$  in etwa im Verhältnis von 1 : 1000 stehen ( $E_{\text{SP}} \approx 1 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{FB}} \approx 1 \text{ keV}$ ). Als Folge dessen ergibt sich eine Verschiebung der Resonanzfrequenz  $f_0$  um  $\Delta f$  zur aktuellen Resonanzfrequenz  $f$ . Dabei bewirken attraktive Wechselwirkungen eine negative Frequenzverschiebung  $\Delta f$  und repulsive eine positive Verschiebung. Die Frequenzverschiebung  $\Delta f$  ist somit ein Maß für die Messspitze-Probe-Wechselwirkung. Die einzelnen für diese Arbeit relevanten Kraftkomponenten werden ausführlich in 1.3 diskutiert. Das Rastern einer Probe kann dabei in zwei verschiedenen Messmodi erfolgen:

- Im **Constant Height Modus** wird die Messspitze in einem konstanten Abstand  $z_{\text{const}}$  zur Probenoberfläche geführt und parallel zu der Rasterbewegung die Frequenzverschiebung  $\Delta f(x, y)$  aufgenommen.
- Im **Constant  $\Delta f$  Modus** wird hingegen ein Regelkreis eingesetzt, der über entsprechende Steuerspannungen am Röhrenpiezo den Abstand zwischen Messspitze und Probenoberfläche so einstellt, dass die Frequenzverschiebung  $\Delta f$  konstant bei einem zuvor eingestellten Sollwert bleibt. Wird dieser Sollwert verändert, führt dies je nach Vorzeichen der Änderung zu einem kleineren oder größeren Abstand  $z$ . Dementsprechend stellen hier die Steuerspannungen für den Röhrenpiezo das Messsignal dar. Sie können über entsprechende Eichparameter später in Längeneinheiten umgerechnet werden und geben die Höheninformation  $z(x, y)$  in nm an.

In beiden Fällen wird, wie in Abbildung 1.2 gezeigt ist, ein Frequenzdemodulator eingesetzt, um aus dem oszillierenden Signal des Auslenkungsdetektors die aktuelle Schwingfrequenz des Federbalkens zu bestimmen. Im Fall des Constant Height Modus entstehen aus den Messwerten  $\Delta f(x, y)$ -Darstellungen. Im

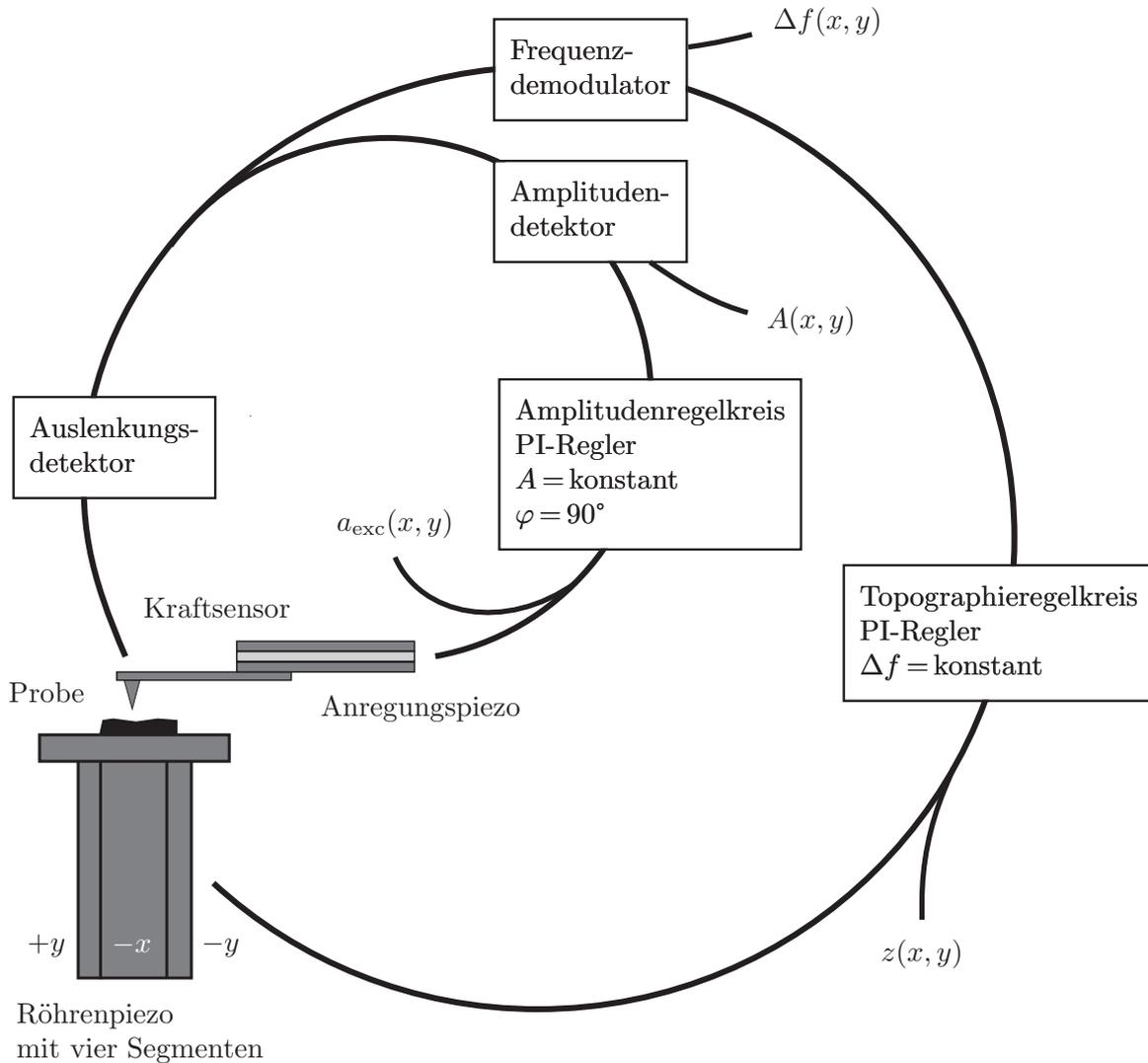


**Abbildung 1.1:** a) Skizze, um die verschiedenen Abstände  $z$ ,  $s$  zwischen Spitze und Probe sowie die Schwingungsamplitude  $A$  des Federbalkens zu definieren. b) Darstellung der Potentiale, die bei der Beschreibung der Federbalkenschwingung eingehen. Der ungestörte Federbalken hat das parabolische Potential eines harmonischen Oszillators ( $E_{FB}$ ). Wird eine Probe an die Messspitze am Federbalken angenähert, ergibt sich durch die Überlagerung mit dem Potential zwischen Probe und Spitze ein neues (effektives) Potential  $E_{eff}$  für den Federbalken. Als Wechselwirkungspotential zwischen Probe und Messspitze  $E_{SP}$  wird hier ein Lennard-Jones-Potential angenommen (siehe auch Abschnitt 1.3).

Constant  $\Delta f$  Modus hält der  $z$ -Regelkreis durch Änderungen des Abstands  $z$  diesen Wert konstant und die Messdaten werden als  $z(x, y)$ -Darstellung aufgezeichnet. Nachfolgend wird diese Darstellung und der  $z$ -Regelkreis auch als Topographie bzw. Topographieregelkreis bezeichnet.

## Amplituden- und Phasenregelkreis

Bei der Federbalkenschwingung handelt es sich im beschriebenen Experiment um eine selbstangeregte Schwingung, d.h. die bestehende Schwingung wird als Eingangssignal für einen Regelkreis verwendet, der ein entsprechendes Ausgangssignal mit einer Phasenverschiebung von  $\pi/2$  an den Anregungspiezo gibt. Dieser kombinierte Amplituden- und Phasenregelkreis regelt damit die Anregung  $a_{exc}$  der Schwingung, wobei jeweils für die Amplitude und die Phase eigene Regelparameter definiert werden können. Diese permanente Anregung ist notwendig, da der schwingende Federbalken durch verschiedene dissipative Prozesse Bewegungsenergie verliert und andernfalls je nach Güte mehr oder weniger schnell zum Stillstand käme. Der Regelkreis steuert dabei die Spannung am Anregungspiezo und kann in zwei verschiedenen Modi betrieben werden:



**Abbildung 1.2:** Skizze der Funktionsweise des Topographie- sowie des Amplituden/Phasenregelkreises. Die Größen  $\Delta f$ ,  $z$ ,  $A$ ,  $\varphi$  und  $a_{\text{exc}}$  sind dabei die Sollwerte der verschiedenen Betriebsarten des RKM. Teilweise bilden sie aber auch die Datenkanäle, wenn sie nicht als Sollwert verwendet werden. Die Phasenverschiebung  $\varphi$  wird entweder durch einen Phasenschieber oder, wie im vorliegenden Experiment, durch einen eigenen PI-Regler gegeben.

- Im **CA-Modus** (engl. **constant amplitude**) bildet die Schwingungsamplitude  $A_0$  des Federbalkens den Sollwert der Regelung und wird somit konstant gehalten. Die Anregung  $a_{\text{exc}}(x, y)$  kann in diesem Modus als zusätzlicher Datenkanal aufgenommen werden und ist ein Maß für die dissipierte Energie. Üblicherweise wird diese Energie in Elektronenvolt pro Schwingungszyklus angegeben [26].

- Im **CE-Modus** (engl. **constant excitation**) wird nicht die Amplitude, sondern die Anregung  $a_{exc}$ , d.h. die Energie, die dem Federbalken pro Zeiteinheit zugeführt wird, konstant gehalten. In diesem Fall gibt die Änderung der Schwingungsamplitude  $A_0(x, y)$  ein Maß für die dissipierte Energie und kann als zusätzlicher Datenkanal aufgenommen werden.

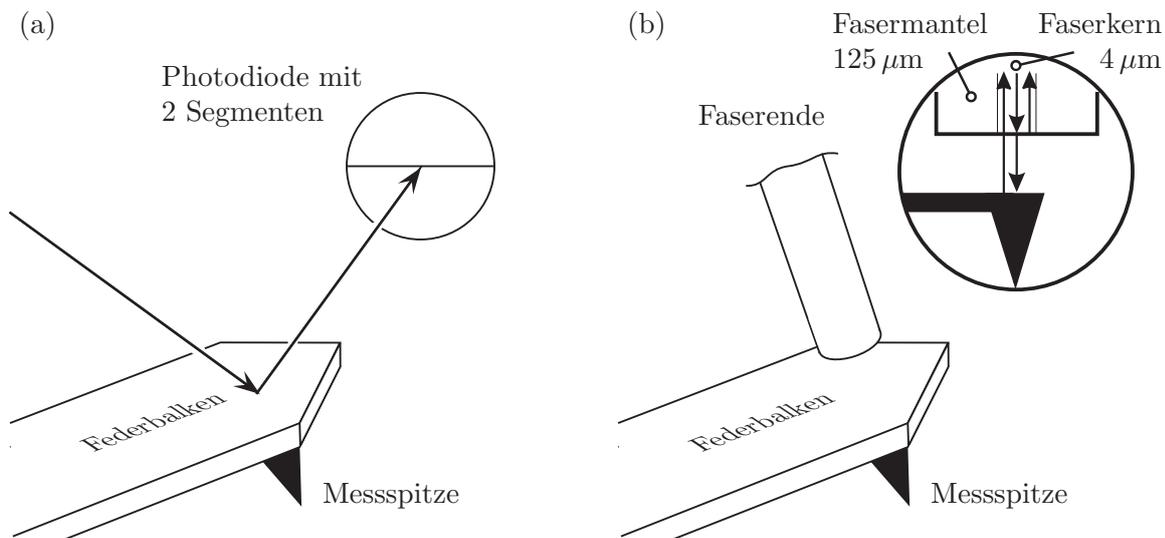
Im Kapitel zur Spektroskopie (1.4.2) wird später detailliert gezeigt, wie die Frequenzverschiebung  $\Delta f$  bei einer gegebenen Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze von der Amplitude  $A_0$  abhängt. An diesem Punkt sei daher nur kurz erwähnt, dass der CA-Modus eine einfachere Umrechnung der gemessenen Frequenzverschiebung in die Kraft und der gemessenen Anregungsamplitude in die dissipierte Energie ermöglicht.

## 1.2 Kraftsensor

Als Kraftsensoren haben sich mit der Zeit sehr verschiedene Modelle etabliert, die sich in Geometrie und Schwingungsdetektion stark unterscheiden. Die Schwingungsdetektion erfolgt entweder über optische oder elektrische Verfahren. Bei den elektrischen Verfahren ist der Federbalken entweder aus piezoelektrischem Material gefertigt, so dass bei einer Verbiegung elektrische Spannungen gemessen werden können [27, 28], oder mit einer Kapazität versehen, deren Größe  $C$  sich bei Verbiegung ändert [29]. In dieser Arbeit wurden jedoch nur optische Verfahren eingesetzt, wie sie in Abbildung 1.3 skizziert sind.

- Die **Lichtzeigerablenkung** zur Auslenkungsdetektion des Federbalkens verwendet einen Licht- oder Laserstrahl, der, wie in Abbildung 1.3 a) gezeigt, auf die der Messspitze abgewandten Federbalkenseite fokussiert wird. Den vom Federbalken reflektierten Strahl detektiert eine 2-segmentige Photodiode. Die Auslenkung des Federbalkens wird aus der Differenz der in den beiden Segmenten gemessenen Intensitäten bestimmt. Um die Reflektivität der verwendeten Federbalken zu erhöhen, kann die Rückseite mit dünnen Metallfilmen beschichtet werden. In den Experimenten wurden dazu etwa 85 nm Gold aufgedampft.
- Die **Interferometrische Detektion** arbeitet nach dem Prinzip eines Fabry-Pérot-Interferometers. Dazu wird, wie in Abbildung 1.3 b) skizziert, ein Laser mit der Wellenlänge  $\lambda$  über einen  $2 \times 2$ -Koppler, dem faseroptischen Analogon eines Strahlteilers, in eine Glasfaser eingekoppelt. Das andere Ende der Glasfaser, welches teilverspiegelt ist, wird auf  $\lambda/4$  an die der Messspitze abgewandten Federbalkenseite angenähert. Die Kombination der Reflektivitäten des Glasfaserendes (24 %) und des

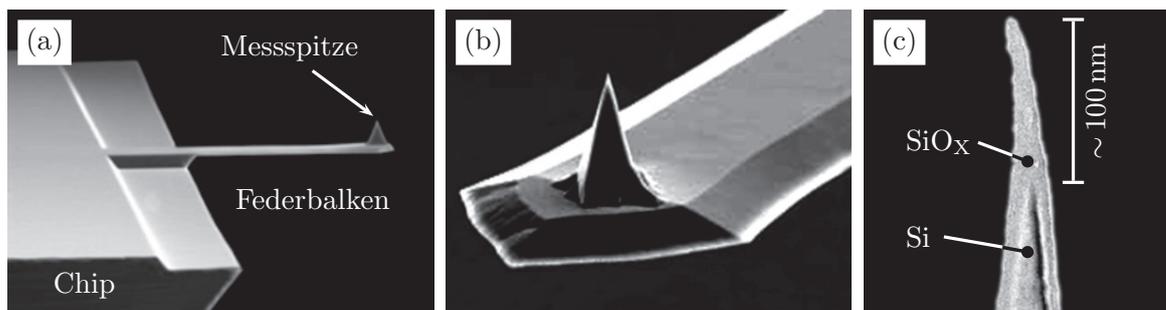
Federbalkens (27 %) bilden einen optischen Resonator, der einen Teil der Strahlung zurück in die Glasfaser einkoppelt, wo sie interferiert. Ein solcher Resonator wird als Fabry-Pérot-Interferometer bezeichnet und ist für die vorliegende Anwendung ausführlich in [30] beschrieben. Das entsprechende Interferenzsignal kann an einem Arm des 2×2-Kopplers abgegriffen werden. Abstandsänderungen zwischen Glasfaserende und Federbalken infolge der durch die Schwingung verursachten Verbiegung führen zu einem veränderten Interferenzsignal.



**Abbildung 1.3:** **a)** Auslenkungsdetektion, die nach dem Lichtzeigerprinzip funktioniert. Ein Laser- oder Lichtstrahl wird auf die Rückseite des Federbalkenendes gerichtet und auf eine Photodiode reflektiert. Die Photodiode besteht aus zwei Segmenten, deren Differenzsignal ausgelesen wird. **b)** Auslenkungsdetektion, die auf einem Fabry-Pérot-Interferometer basiert. Das Ende einer Glasfaser wird dicht über der Rückseite des Federbalkens positioniert, so dass aus der Faser austretendes Licht vom Federbalken zurück in die Faser reflektiert werden kann. Das Faserende ist mit  $\text{TiO}_2$  so stark beschichtet, dass seine Reflektivität (24 %) in etwa der des Federbalkens (27 %) entspricht.

Allen Kraftsensoren gemein ist, dass das Ende des Sensors, welcher später über die Probe gerastert wird, als sehr scharfe Spitze ausgebildet ist. Dabei unterscheiden sich die Materialien, aus denen diese Spitze gefertigt ist, jedoch stark. In diesem Experiment werden ausschließlich aus Silizium geätzte Spitzen verwendet, die, wenn nicht anders beschrieben, *in-situ* mit Metallen beschichtet werden (siehe Kapitel 4.4). In der Abbildung 1.4 a) ist einmal ein Federbalken mit Basis und Messspitze gezeigt, ähnlich denen, die in dieser Arbeit verwendet wurden. Die Basis wird in Anlehnung an den Produktionsprozess

nachfolgend als “Chip“ bezeichnet und ist etwa 1 mm breit und 3 mm lang. Im linken Bildteil ist dabei ein Teil des Substrats sichtbar, an dem der Federbalken befestigt ist. Im rechten Teil ist das freie Ende des Federbalkens mit Messspitze zu erkennen. Der “Chip“, der Federbalken und die Messspitze sind dabei aus einem Stück Silizium gefertigt, welches gleichzeitig zusammen mit vielen weiteren nasschemisch aus einem Siliziumwafer geätzt wurde. Aufgrund des Ätzprozesses und da die Kraftsensoren anschließend dem Luftsauerstoff ausgesetzt werden, bildet sich an ihrer Oberfläche eine Siliziumoxidschicht. In Tabelle 1.1 sind Abmessungen und andere Größen der verwendeten Kombinationen von Federbalken und Messspitze aufgeführt. Besonders hervorzuheben sind dabei die Messspitzen vom Typ SSS, deren Spitzenradius mit 2 nm angegeben wird. Dieser extrem kleine Radius wird über einen speziellen Prozess erreicht, der jedoch gleichzeitig, wie in Abbildung 1.4 c) gezeigt, bewirkt, dass etwa die vordersten 100 nm der Messspitze aus Siliziumoxid bestehen.



**Abbildung 1.4:** a) Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Federbalkens mit Messspitze. In der linken Bildhälfte ist noch der “Chip“, an dem der Federbalken befestigt ist, sichtbar. b) Vergrößerung des Messspitzenendes eines Kraftsensors. Die Höhe der Messspitze variiert zwischen 10 und 15  $\mu\text{m}$ . b) Ende einer Messspitze vom Typ SSS. Es ist deutlich erkennbar, dass die vordersten 100 nm aus einem anderen Material (Siliziumoxid) bestehen. Alle Abbildungen [31] zeigen verschiedenen Kraftsensoren und dienen ausschließlich zur Illustration.

## Federkonstante und Resonanzfrequenz

Die verwendeten Federbalken, wie sie in Tabelle 1.1 beschrieben sind, haben eine durch Geometrie und Material bestimmte Federkonstante  $k$ , die auf den Einsatzzweck abgestimmt wurde. Je nach Experiment kann eine kleine Federkonstante, die zu einer höheren Kraftauflösung führt oder ein etwas steiferer Federbalken mit höherer Federkonstante, der dafür weniger anfällig für Phänomene wie “jump-to-contact“ ist, sinnvoll sein. Der Zusammenhang von Kraftauflösung  $\delta F_{\text{min}}$  und Federkonstante  $k$  wird in [33] beschrieben:

		PPP-NCL	SSS-NCL	SSS-Special
<b>Länge</b> in $\mu\text{m}$	$l$	$225 \pm 10$	$225 \pm 10$	$250 \pm 10$
<b>Breite</b> in $\mu\text{m}$	$b$	$38 \pm 7,5$	$38 \pm 7,5$	$71 \pm 7,5$
<b>Dicke</b> in $\mu\text{m}$	$d$	$7 \pm 1$	$7 \pm 1$	$10,5 \pm 1$
<b>Spitzenhöhe</b> in $\mu\text{m}$	$h$	10 - 15	10 - 15	10 - 15
<b>Spitzenradius</b> in nm	$r$	$< 10$	2 ( $< 5$ )	2 ( $< 5$ )
<b>Resonanzfrequenz</b> in kHz	$f_0$	146 - 236	146 - 236	190 - 290
<b>Federkonstante</b> in N/m	$k$	21 - 98	21 - 98	140 - 370

**Tabelle 1.1:** Eigenschaften der verwendeten Kraftsensoren bestehend aus Federbalken und Messspitze der Firma Nanosensors [32]. Die hier aufgeführten Werte sind den entsprechenden Datenblättern entnommen. Für den Spitzenradius ist bei den Typen ‘‘SSS‘‘ jeweils der typische Wert von 2 nm und ein garantierter Radius von  $< 5$  nm angegeben. In der Praxis werden die Resonanzfrequenzen für jeden Kraftsensor einzeln experimentell bestimmt und die jeweilige Federkonstante über Gleichung 1.3 bestimmt. Die Werte für das Elastizitätsmodul  $E$  und die Dichte  $\rho$  von Silizium sind  $E_{\text{Si}} = 1,69 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$  und  $\rho_{\text{Si}} = 2330 \text{ kg/m}^3$ .

$$\delta F_{\min} = \sqrt{\frac{4k k_{\text{B}} T B}{2\pi f_0 Q}} \quad (1.1)$$

wobei  $B$  die Bandbreite des Detektionssystems,  $k_{\text{B}}$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur,  $Q$  die Güte und  $f_0$  Resonanzfrequenz des frei schwingenden Federbalkens beschreiben. Die absolute Kraftauflösung bzw. Frequenzauflösung wird jedoch noch durch die verwendeten Komponenten des Messaufbaus beeinflusst und ist detailliert in [34, 35] beschrieben.

Die Federkonstante  $k$  kann aus der Geometrie (Länge  $l$ , Breite  $b$  und Dicke  $d$ ) und dem Elastizitätsmodul  $E$  mit der Gleichung 1.2 [36] bestimmt werden.

$$k = \frac{E b d^3}{4 l^3} \quad (1.2)$$

Alternativ kann die Federkonstante  $k$  unter Verwendung der Gleichung 1.3 [37] bestimmt werden, wo neben der Geometrie die Resonanzfrequenz  $f_0$ , die Dichte  $\rho$  und die normalisierte effektive Masse  $M_e$  des Federbalkens eingehen.

$$k = 4\pi^2 M_e \rho b d l f_0^2 \quad (1.3)$$

Nach [37] kann für  $M_e$  ein Wert von 0,2427 angesetzt werden, wenn das Verhältnis von Länge zu Breite  $l/b > 5$  ist. In der Praxis gibt die Gleichung 1.3 die

genaueren Werte, da die Geometrie des Federbalkens wie in Tabelle 1.1 aufgeführt ist, sehr große Fehler aufweist und Länge sowie Breite in der dritten Potenz in Gleichung 1.2 eingehen. Für die Resonanzfrequenz  $f_0$  gilt der Zusammenhang 1.4 [38]. Unter Verwendung dieser Gleichung reduziert sich der Einfluß des Abmessungsfehlers zwar gegenüber Gleichung 1.2, jedoch lässt sich die Resonanzfrequenz  $f_0$  experimentell noch genauer bestimmen als es mit der Gleichung 1.4 und den Werten für die Federbalkengeometrie möglich ist.

$$f_0 = \frac{1,875^2 d}{4\sqrt{3}\pi l^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (1.4)$$

## Güte

Wie bei jedem schwingfähigen System gibt die Güte  $Q$  ein Maß für die Dämpfung des Federbalkens. Die Abbildung 1.5 zeigt die Resonanz- und Phasenverschiebungskurve eines typischen Kraftsensors. Dabei ist die Güte  $Q$  als Quotient der Resonanzfrequenz  $f_0$  und der Frequenzbreite  $\delta f$  bei der  $\frac{1}{\sqrt{2}}$ -fachen Maximalamplitude  $A_{\max}$  definiert:

$$Q = \frac{f_0}{\delta f} \quad (1.5)$$

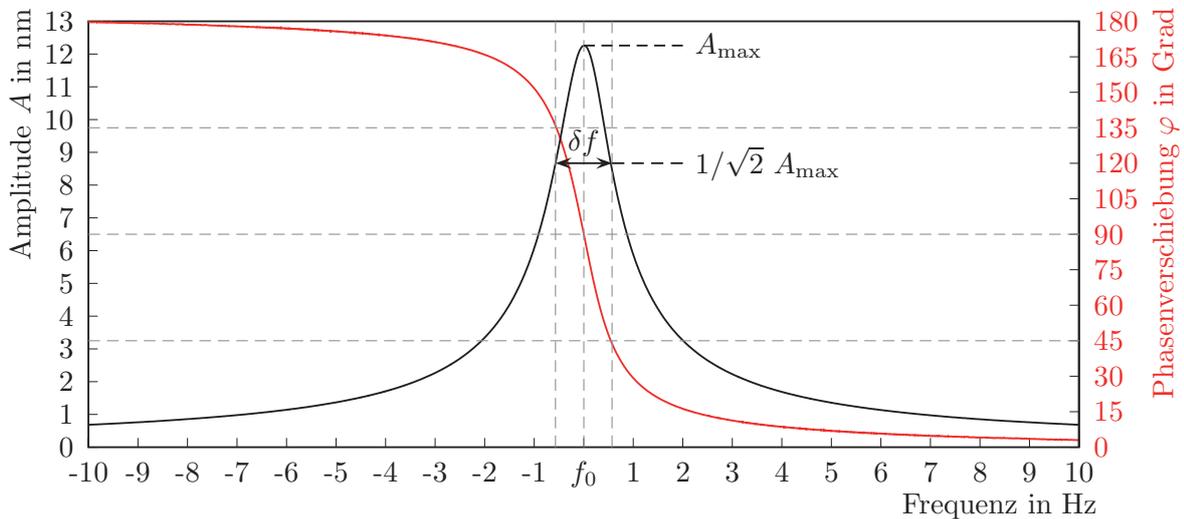
Eine zweite Definition der Frequenzbreite  $\delta f$  ist über die Phasenverschiebung  $\varphi$  zwischen Anregung und Schwingung möglich. Bei einer angeregten Schwingung reagiert der Oszillator auf eine Änderung der Anregungsfrequenz mit einer Phasenverschiebung  $\varphi$  zwischen  $0^\circ$  und  $180^\circ$ . Bei der Resonanzfrequenz beträgt die Phasenverschiebung  $\varphi = 90^\circ$ , wodurch der maximale Energieübertrag möglich wird, der sich in der Maximalamplitude  $A_{\max}$  widerspiegelt. Bei einer Phasenverschiebung von  $45^\circ$  oder  $135^\circ$  ergibt sich genau die  $\frac{1}{\sqrt{2}}$ -fache Maximalamplitude  $A_{\max}$ . Messtechnisch ist es bei Verwendung eines PLL<sup>1</sup>-Regelkreises einfacher die Frequenzbreite  $\delta f$  über die Phase zu bestimmen. In dem beschriebenen Messaufbau wird dieses Verfahren genutzt.

Da das Experiment im Vakuum und teilweise bei kryogenen Temperaturen betrieben wird, liegen die gemessenen effektiven Güten im Bereich von etwa 10.000 bis 400.000. Die Dämpfung wird dabei durch bolometrische Effekte im Federbalken und den Strahlungsdruck des lichtbasierten Detektionssystems bestimmt, wobei die bolometrischen Effekte in der Regel stark überwiegen. Über die Fläche unterhalb einer Resonanzkurve, wie sie in Abbildung 1.5 gezeigt

---

<sup>1</sup>engl. **Phase-Locked Loop**

wird, kann dabei die Temperatur des Federbalkens bestimmt werden. Wird ein interferometrisches Detektionsprinzip verwendet, kann es bei unterschiedlichen Arbeitspunkten betrieben werden, die sich im Vorzeichen der Steigung des Interferogramms unterscheiden [39]. Je nach der Steigung am Arbeitspunkt kommt es zu einer Verstärkung oder Dämpfung der Federbalkenschwingung, was zu einer größeren bzw. kleineren effektiven Güte führt. Gleichzeitig führt dies zu einer größeren bzw. kleineren effektiven Temperatur des Federbalkens. Da sich diese Effekte, wie man in Gleichung 1.1 ablesen kann, kompensieren, ist die Kraftauflösung  $\delta F_{\min}$  in beiden Fällen gleich. Je nach Güte des verwendeten Federbalkens kann es jedoch aufgrund von regelungstechnischen Grenzen des Amplitudenregelkreises sinnvoll sein, die effektive Güte über die Wahl des Arbeitspunktes einzustellen.

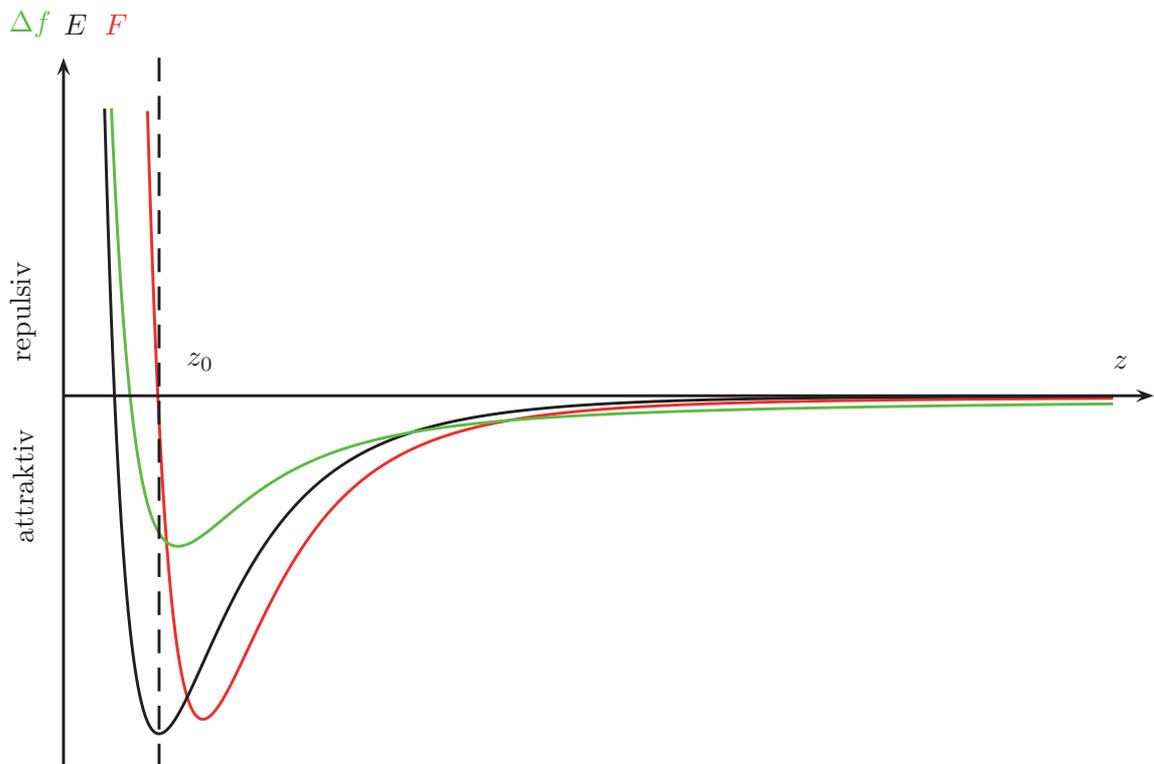


**Abbildung 1.5:** Resonanzkurve (schwarz) eines bei 8.3 K im UHV betriebenen Kraftsensors. Aus der Resonanzfrequenz  $f_0$  und der Frequenzbreite  $\delta f$  lässt sich die Güte  $Q$  nach der Gleichung 1.5 bestimmen. Messtechnisch ist es jedoch einfacher die Frequenzbreite nicht aus der Amplitude, sondern aus der Phasenverschiebung (rot) zu bestimmen. Beide Verfahren führen, wie zu erkennen ist, zu der gleichen Frequenzbreite  $\delta f = 1,145$  Hz. Bei einer Resonanzfrequenz von 172020,6 Hz führt dies zu einer Güte von 150236.

### 1.3 Kräfte zwischen Kraftsensor und Probe

In der Rasterkraftmikroskopie und -spektroskopie wirken eine Reihe von Kräften zwischen Probe und Kraftsensor. Nachfolgend werden die einzelnen Kräfte, die in diesem Experiment auftreten bzw. für dessen Verständnis notwendig sind, entsprechend ihrer Reichweite nacheinander behandelt; angefangen

bei den langreichweitigen van der Waals-Wechselwirkungen bis hin zu kurzreichweitigen repulsiven Wechselwirkungen. In der Abbildung 1.6 sind einmal beispielhaft ein typisches Potential  $E(z)$  und die dazu gehörige Kraft  $F(z)$ , respektive die messbare, resultierende Frequenzverschiebung  $\Delta f(z)$ , für ein System aus Probe und Kraftsensor skizziert.



**Abbildung 1.6: a)** Typisches Potential  $E$  (schwarz) in Abhängigkeit des Abstandes  $z$  zwischen Messspitze und Probe. Der Gleichgewichtsabstand  $z_0$  wird durch das Minimum der Potentialkurve definiert. Die entsprechend wirkende Kraft  $F$  (rot) schneidet bei  $z_0$  die  $x$ -Achse per Definition, da es sich hier um die Ableitung von  $E$  handelt. Die durch die wirkende Kraft verursachte Frequenzverschiebung  $\Delta f$  ist als grüne Kurve dargestellt.

## Elektrostatische Wechselwirkungen

Bei den elektrostatischen Wechselwirkungen kann man drei Anteile, die für die RKM eine Rolle spielen, unterscheiden, die in Abhängigkeit vom System aus Kraftsensor und Probe im Verhältnis zueinander variieren. Zum einen handelt es sich um Coulomb- und kapazitive Kräfte und zum anderen um Dipol-Wechselwirkungen, die später unter dem Punkt “van der Waals-Wechselwirkungen“ gesondert betrachtet werden.

Die Coulomb- und kapazitiven Kräfte können nach [40] in Form einer elektrostatischen Gesamtkraft  $F_{\text{el}}$  ausgedrückt werden:

$$F_{\text{el}}(z) = -\frac{Q_{\text{O}}^2}{4\pi\epsilon_0 z^2} - \frac{Q_{\text{O}}CU}{4\pi\epsilon_0 z^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} U^2 \quad (1.6)$$

Der erste Term beschreibt dabei die Coulombkraft zwischen einer Ladung auf der Probenoberfläche  $Q_{\text{O}}$  und der von ihr induzierten Bildladung in der Messspitze, falls diese metallisch ist. Die Bildladung ist vom Betrag gleich  $Q_{\text{O}}$ . Da es sich dabei um Ladungen verschiedener Polarität handelt, ist dieser Beitrag stets attraktiv, was sich im negativen Vorzeichen des Terms widerspiegelt. In der RKM ist der Anteil der Coulombkräfte, besonders im Fall von isolierenden Proben, wie sie auch in diesem Experiment Anwendung finden, relevant. In solchen Systemen treten lokalisierte Oberflächenladungen, beispielsweise durch Fehler im Kristallgitter oder das Spalten des Kristalls im Vakuum, auf. Da in realen Systemen nicht von einem Zweiteilchenproblem auszugehen ist, müssen für eine Berechnung der Kraft alle Ladungen und die Geometrie von Messspitze und Probe berücksichtigt werden. Dieser Beitrag kann nicht durch das Anlegen einer Biasspannung  $U_{\text{Bias}}$  zwischen Probe bzw. Probenhalter und Messspitze beeinflusst werden. Jedoch ist es möglich ihn dadurch zu kompensieren, wie die Betrachtung des zweiten und dritten Terms zeigt.

Der dritte Term in Gleichung 1.6 beschreibt den rein kapazitiven Kraftanteil, der auftritt, da Messspitze und Probe eine Kapazität  $C$  bilden, zwischen deren Elektroden (Messspitze und Probe/Probenhalter) eine Potentialdifferenz  $U$  vorliegt. Die Spannung  $U$  kann dabei zweierlei Ursprungs sein. Zum einen gibt es durch die verschiedenen Austrittsarbeiten der Materialien, aus denen Messspitze und Probe/Probenhalter bestehen, eine Kontaktpotentialdifferenz  $U_{\text{CPD}}$ , wenn beide mit einem Leiter verbunden werden. Zum anderen gibt es die Biasspannung  $U_{\text{Bias}}$ , die gezielt angelegt wird, um die Kontaktpotentialdifferenz  $U_{\text{CPD}}$  oder die Coulombkräfte zu kompensieren.

$$U = U_{\text{CPD}} + U_{\text{Bias}} \quad (1.7)$$

Insbesondere bei rein metallischen Probensystemen bestimmt vor allem die Kompensation der Kontaktpotentialdifferenz die Biasspannung. Dies hängt damit zusammen, dass auf leitfähigen Proben keine lokalisierten Ladungen vorhanden und somit die ersten beiden Terme in 1.6 gleich Null sind. Es treten in dem Fall keine Coulombkräfte auf, es sei denn, die metallische Beschichtung des Kraftsensors ist unvollständig und die Messspitze zeigt lokalisierte Ladungen, die ihrerseits Bildladungen in der Probenoberfläche induzieren. Bei isolierenden Proben hingegen kann die Spannung, die notwendig ist um

die auftretenden Coulombkräfte zu kompensieren, wesentlich größer sein als diejenige um  $U_{\text{CPD}}$  auszugleichen. Die Bestimmung der Kapazität  $C$  wird in diesem Fall deutlich schwieriger, da sie nicht nur vom Abstand  $z$  zwischen Probe und Messspitze, sondern auch von deren Geometrie abhängt. Hier wirkt neben der Messspitze anstelle der Probe der Probenhalter als zweite Elektrode und die isolierende Probe wirkt als Dielektrikum.

Der zweite Term in Gleichung 1.6 beschreibt wiederum die Wechselwirkung zwischen den, durch die Spannung  $U$ , in der Messspitze induzierten Ladungen  $Q_S$  und den Oberflächenladungen  $Q_O$ . Dabei handelt es sich wieder um Coulombkräfte, wobei die Ladung  $Q_S$  durch die Kapazität  $C$  und die Spannung  $U$  gegeben ist:

$$Q_S = -CU \quad (1.8)$$

Die Kräfte können dabei je nach Spannung  $U$  und Polarität der Oberflächenladung  $Q_O$  attraktiv oder repulsiv sein.

Die Vorgehensweise wie die anzulegende Biasspannung  $U_{\text{Bias}}$  bestimmt wird, wird ausführlich im Abschnitt zur  $\Delta f(U)$ -Spektroskopie (1.4.1) diskutiert. In den nachfolgend beschriebenen Experimenten wird die Biasspannung durch entsprechende  $\Delta f(U)$ -Spektroskopie lokal bestimmt und, falls notwendig, nachgeregelt. Um eine orts aufgelöste Kraftkompensation, simultan zur Rasterbewegung, zu erreichen müsste zusätzlich eine Technik mit dem Namen Kelvinsondenmikroskopie [41] in den Versuch implementiert werden. Die entsprechende Biasspannung wird dabei mittels eines weiteren Regelkreises anlegt.

## Van der Waals-Wechselwirkungen

Die van der Waals-Wechselwirkungen beschreiben die elektrostatischen Wechselwirkungen durch die Dipolmomente einzelner neutraler Atome und Moleküle. Sie treten in jedem System auf und können nicht kompensiert werden. Im Vakuum oder an Luft sind diese Kräfte stets attraktiv. Allgemein unterscheidet man bei den van der Waals-Wechselwirkungen drei Typen:

- Die **Keesom-Wechselwirkungen**, die die Wechselwirkungen von permanenten Dipolen miteinander beschreiben.
- Die **Debye-Wechselwirkungen** beschreiben Kräfte, die zwischen einem Molekül mit permanentem Dipol und einem unpolaren Molekül wirken. Im unpolaren Molekül wird, durch die Wechselwirkung mit dem permanenten Dipol, ein Dipol induziert.

- Die **Londonschen Dispersionswechselwirkungen**, die die Wechselwirkungen temporärer Dipolmomente einzelner Atome oder Moleküle untereinander beschreiben. Diese haben ihre Ursache in kurzzeitigen Ladungsfluktuationen in neutralen Atomen und Molekülen, in Folge dessen sich die temporären Dipolmomente ausbilden.

Die Debye- und Keesom-Wechselwirkungen werden an dieser Stelle kurz eingeführt, da die in diesem Experiment untersuchten Moleküle ein permanentes Dipolmoment besitzen (vgl. Kapitel 4.2.1). In der Rasterkraftmikroskopie sind vor allem die, von London mittels quantenmechanischer Störungstheorie hergeleiteten, Dispersionswechselwirkungen wichtig:

$$V_{\text{vdW}} = -\frac{3/4\alpha_0^2 h\nu}{(4\pi\epsilon)^2 z^6} \quad (1.9)$$

Hierbei sind  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $\alpha_0$  die Polarisierbarkeit,  $\nu$  die Umlauffrequenz eines den Atomkern umlaufenden Elektrons und  $\epsilon$  die elektrische Feldkonstante. In Gleichung 1.9 ist deutlich die starke Abstandsabhängigkeit von  $1/z^6$  des Potentials abzulesen. Nach [42] muss ab einem Abstand  $z$  von 5 nm jedoch aufgrund der Ausbreitungsgeschwindigkeit des elektrischen Felds und der Lebensdauer des induzierten Dipols ein retardiertes Potential angesetzt werden. Dieses hat bereits ab einem Abstand von etwa 100 nm eine Abstandsabhängigkeit von  $1/z^7$ . In einem realen Messspitze-Probe-System liegt jedoch kein Zwei-, sondern ein Vielteilchenproblem vor, dessen Berechnung üblicherweise mit zwei verschiedenen Ansätzen erfolgt. Im ersten werden die van der Waals-Kräfte mit der Hamaker-Theorie als Zweiteilchen-Wechselwirkung unter der Annahme, dass die Wechselwirkung isotrop, additiv und nicht retardiert ist, abgeschätzt. Im zweiten wird die Kraft basierend auf der Lifshitz-Theorie als Kraft zwischen zwei Halbräumen mit einer durch die Spitzengeometrie vorgegebenen Störung dieser Geometrie entwickelt. In verschiedenen Arbeiten wurden so Potentiale für verschiedene Messspitzengeometrien, wie z.B. Kegel [43], Pyramiden [43] oder einen mit einer Halbkugel terminierten Kegelstumpf [44], entwickelt. Allen gemein ist, dass sich die starke Abstandsabhängigkeit des Zweiteilchenproblems von  $1/z^6$  zu einer linearen Abhängigkeit von  $1/z$  beim Vielteilchenproblem reduziert, womit sich auch der langreichweitige Charakter dieser Wechselwirkung erklärt. In [35] wird abgeschätzt, dass im Fall einer kegelförmigen Messspitze, deren Ende sich 1 nm über der Probenoberfläche befindet, die vordersten zehn Nanometer der Spitze etwa 75 % der gesamten wirkenden van der Waals-Kräfte verursachen. Dies gibt einen Hinweis darauf, dass es wichtig ist extrem scharfe Messspitzen zu verwenden, da die van der Waals-Kräfte nur durch Materialreduktion im Wechselwirkungsbereich minimiert werden können. Neben diesem Nachteil können die van der

Waals-Wechselwirkungen auf atomarer Skala jedoch auch kontrastgebend sein, wobei es auch dabei einer sehr scharfen Spitze bedarf, um die nötige laterale Auflösung zu erreichen. So wurden in verschiedenen Arbeiten Oberflächen abgebildet, wo der Abbildungsmechanismus im Wesentlichen auf van der Waals-Kräften basiert; auf Graphit(0001) [45, 46], auf Kohlenstoffnanoröhrchen [47] oder auf Xenon [46, 48].

## Magnetostatische Wechselwirkungen

Eine der Rasterkraftmikroskopie verwandte Technik ist die Magnetkraftmikroskopie (MKM), mit der magnetostatische Streufelder von zum Beispiel Domänenstrukturen [49] gemessen werden. Dazu werden Kraftsensoren, wie sie in der Rasterkraftmikroskopie verwendet werden, mit einem ferromagnetischen Material beschichtet. Die Magnetisierung dieser Kraftsensoren lässt sich vereinfacht durch ein statisches Dipolmoment  $\vec{m}_{\text{Sensor}}$  beschreiben. Für die Kraft in  $z$ -Richtung zwischen  $\vec{m}_{\text{Sensor}}$  und einem Streufeld  $\vec{H}_{\text{Probe}}$  gilt dabei nach [49]:

$$F_{\text{mag},z} = m_{\text{Sensor},z} \frac{\partial H_{\text{Probe},z}}{\partial z} \quad (1.10)$$

wenn das Streufeld über das Volumen der Sensormagnetisierung konstant ist. Dabei geben  $m_{\text{Sensor},z}$  und  $H_{\text{Probe},z}$  jeweils die  $z$ -Komponenten der Sensormagnetisierung bzw. des Streufeldes an. Damit gilt die Gleichung 1.10 für die Kombination aus kleinen magnetischen Volumina am Kraftsensor, großen Abständen  $z$  und Streufeldern mit kleinen Gradienten, wie sie beispielsweise von großen Domänen erzeugt werden. Da die magnetostatischen Wechselwirkungen langreichweitig sind, gelingt über einen großen Abstand  $z$  gleichzeitig auch die Separation von den in der Regel sehr viel stärkeren kurzreichweitigen Wechselwirkungen. Andererseits leidet die laterale Auflösung unter dem großen Abstand und liegt in etwa im gleichen Bereich wie  $z$ .

In Messungen an magnetischen Molekülen können die magnetostatischen Wechselwirkungen einen Beitrag zur Gesamtwechselwirkung liefern, wenn mit ferromagnetischen Materialien beschichtete Messspitzen verwendet werden und diese an agglomerierte, magnetische Moleküle ferromagnetisch koppeln.

## Attraktive Wechselwirkungen mit kleiner Reichweite

Zu den attraktiven Wechselwirkungen mit kleiner Reichweite zählen zum einen Wechselwirkungen aufgrund von sich ausbildenden chemischen Bindungen und im Fall von magnetischen Systemen auch spinabhängige Austauschwechselwirkungen. All diesen Wechselwirkungen ist gemein, dass sie im Vergleich zu den

langreichweitigen Kräften auf atomarer Skala variieren und ihre Reichweite kleiner ist als die verwendete Schwingungsamplitude  $A_0$  des Federbalkens, die in dieser Arbeit typischerweise bei einigen Nanometern liegt. Teilweise sind diese Wechselwirkungen so stark, dass es, wie in [50, 51] beschrieben, zu lokalen Änderungen der Messspitze und Oberfläche kommen kann. Aufgrund dieser Charakteristik stellen sie in den Messungen den Hauptbeitrag für einen atomar aufgelösten Kontrast.

Bei den attraktiven chemischen Wechselwirkungen kann es sich sowohl um die Ausbildung kovalenter als auch ionischer Bindungen handeln. In der Literatur sind für beide Bindungstypen Beispiele aufgeführt:

- Stark gerichtete kovalente Bindungen sind beispielsweise in [52, 53] kontrastgebend für die atomare Auflösung auf einer Si(111)-(7×7) Oberfläche, die mit einer Siliziumspitze abgebildet wird.
- Ionische Bindungen treten oft bei ionischen Kristallen, wie z.B. Natriumchlorid auf, auf deren Oberflächen positive und negative Ladungen periodisch angeordnet sind. Bei großen Abständen ist dies unerheblich, da die Kräfte sich im Mittel aufheben. In [54] werden am Beispiel einer KBr(001)-Oberfläche Experimente und Simulationen unter Verwendung einer mit einem KBr-Cluster terminierten Messspitze beschrieben. Spitzen dieser Art können entstehen, wenn Oberflächenmaterial der Probe bei einer Kollision mit der Messspitze an dieser haften bleibt.

Werden magnetisch sensitive Messspitzen verwendet, können bei Messungen an magnetischen Molekülen auch kurzreichweitige magnetische Austauschwechselwirkungen relevant werden. Die magnetischen Austauschwechselwirkungen beruhen, ähnlich wie die kovalenten Bindungen, auf dem Überlappen von Atomorbitalen zweier magnetischer Atome mit den Spins  $\vec{S}_i$  und  $\vec{S}_j$ . Je nach Austauschmechanismus kann die Wechselwirkung aber auch, wie z.B. beim Super- oder Doppelaustausch, über ein nichtmagnetisches Atom, welches zwischen den magnetischen Atomen liegt, vermittelt werden. Es ist auch möglich, dass die spintragenden Elektronen, wie beim Bandmagnetismus, im Leitungsband delokalisiert sind. Die Reichweiten dieser Wechselwirkungen sind jedoch in Richtung der Probenoberflächennormalen ähnlich klein. Oft wird zur Beschreibung der Wechselwirkung das Heisenberg-Modell herangezogen, welches folgenden Hamilton-Operator definiert:

$$\hat{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.11)$$

Hierbei bestimmt das Austauschintegral  $J_{ij}$  die Stärke und Abstandsabhängigkeit der Wechselwirkung zwischen den Spins  $\vec{S}_i$  und  $\vec{S}_j$ . Je nach dem Vorzeichen von  $J_{ij}$  koppeln die Spins parallel (positives  $J_{ij}$ ) oder antiparallel (negatives  $J_{ij}$ ) und bestimmen so, ob es sich um einen Ferro- oder Antiferromagneten handelt. Die Messung der Austauschwechselwirkungen mit der Austausch-Rasterkraftmikroskopie (MA-RKM) wurden in der Arbeit von U. Kaiser [13] erstmals auf einem Isolator und später von R. Schmidt [55] auf einer Metallprobe nachgewiesen.

## Repulsive Wechselwirkungen mit kleiner Reichweite

Die repulsiven Wechselwirkungen haben im Wesentlichen zwei Komponenten. Zum einen gilt das Pauli-Prinzip wenn die Abstände zwischen Messspitzenende und Probeoberfläche so klein werden, dass sich die Wellenfunktionen der entsprechenden Atome überlagern. Zum anderen sind die Kernladungen bei diesen geringen Abständen nur noch unzureichend abgeschirmt, was zu einer Ionenabstoßung führt. In der Abbildung 1.6 ist der Einfluß der repulsiven Wechselwirkungen auf den Potentialverlauf zu erkennen. Träten sie nicht auf, gäbe es keine Extremstelle in der Potentialkurve. Ab dem Punkt, in dem die Kurve die x-Achse schneidet, dominieren die repulsiven Wechselwirkungen.

Der Vorzeichenwechsel der Steigung tritt auch in der  $\Delta f(z)$ -Kurve auf, wenn auch bei einem anderen Abstand als in den entsprechenden  $F(z)$ - bzw.  $E(z)$ -Kurven. Durch den Vorzeichenwechsel und die Charakteristik des eingesetzten PI-Reglers im Topographie-Regelkreis (siehe Abbildung 1.2) ergeben sich Einschränkungen bei dessen Verwendung im “Constant  $\Delta f$ “ - Modus. Ist der Topographie-Regelkreis eingeschaltet, versucht der Regler auf einen gegebenen  $\Delta f$ -Sollwert zu regeln und versagt an dem Punkt, an dem die Steigung der  $\Delta f(z)$ -Kurve das Vorzeichen wechselt. Die Konsequenz ist, dass der Regler, wenn er die Probe eigentlich zurückziehen müsste, diese weiter an die Messspitze annähert und umgekehrt. Dies führt unweigerlich zu einer unkontrollierten Kollision von Messspitze und Probe. Aus diesem Grund können die repulsiven Wechselwirkungen in RKM-Messungen nur im “constant height“ - Modus oder in der später noch zu besprechenden  $\Delta f(z)$ -Spektroskopie gemessen werden.

## Modelle für Wechselwirkungspotentiale

Um die kurzreichweitigen Wechselwirkungen zwischen Probenoberfläche und Messspitze zu modellieren werden je nach Abstand  $z$  verschiedene Potentiale angesetzt. Oft lassen sich die Wechselwirkungen gut durch das Lennard-Jones-Potential beschreiben. Es hat den Vorteil, dass auch van der Waals-

Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Der erste Term in der zugehörigen Gleichung 1.12 ist dabei der Ausdruck für die attraktiven van der Waals-Kräfte; der zweite Term beschreibt die repulsiven Wechselwirkungen kleiner Reichweite. Dabei ist  $E_0$  die Bindungsenergie und  $z_0$  der Gleichgewichtsabstand.

$$F_{\text{LJ}}(z) = -12 \frac{E_0}{z_0} \left[ \left( \frac{z_0}{z} \right)^7 - \left( \frac{z_0}{z} \right)^{13} \right] \quad (1.12)$$

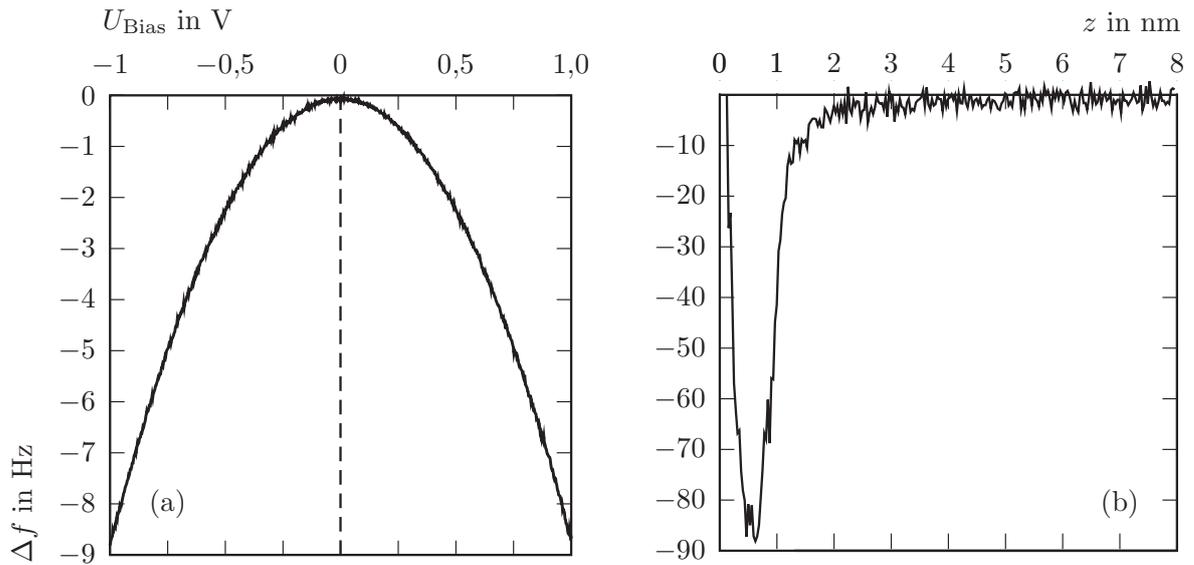
Mit abnehmenden Abständen ist nach [56] das Morse-Potential besser geeignet um die Wechselwirkungen zu beschreiben. Das Morse-Potential beschreibt die chemische Wechselwirkung zwischen zwei Atomen im Abstand  $z$  [57]. Die Abfalllänge der Wechselwirkung wird dabei durch  $\lambda$  gegeben.

$$F_{\text{Morse}}(z) = \frac{2E_0}{\lambda} \left[ \exp \left( -2 \frac{z - z_0}{\lambda} \right) - \exp \left( - \frac{z - z_0}{\lambda} \right) \right] \quad (1.13)$$

## 1.4 Rasterkraftspektroskopie

### 1.4.1 $\Delta f(U)$ - Spektroskopie

Für die  $\Delta f(U)$ -Spektroskopie wird im Rasterbereich ein Punkt  $(x,y)$  über der Probenoberfläche angefahren. Um dabei Kollisionen von Messspitze und Probe auszuschließen geschieht dies im “Constant  $\Delta f$ “-Modus, d.h. der Abstand des Messspitzenendes zur Probenoberfläche wird geregelt. Ist der Punkt  $(x,y)$  erreicht, wird bei abgeschaltetem Topographie-Regelkreis die Biasspannung  $U_{\text{Bias}}$  linear in einem definierten Intervall verändert. Der Abstand zwischen Messspitzenende und Probenoberfläche zu Beginn dieses Vorgangs kann gezielt vorgegeben werden, wobei in der Regel der Wert aus dem “Constant  $\Delta f$ “-Modus übernommen wird. Bei unterschiedlichen Biasspannungen sind die elektrostatischen Kräfte zwischen Messspitze und Probe verschieden, was sich in einer Verschiebung der Resonanzfrequenz  $\Delta f$  widerspiegelt, die parallel zur Änderung der Biasspannung  $U_{\text{Bias}}$  aufgenommen wird. In der Regel ergibt sich eine parabelförmige  $\Delta f(U)$ -Kurve, wie sie in Abbildung 1.7 a) dargestellt ist. Der Scheitelpunkt der Parabel, an dem die Frequenzverschiebung  $\Delta f$  minimal ist, gibt dabei die Biasspannung, bei der die elektrostatischen Kräfte minimiert werden. Die einzelnen Komponenten der elektrostatischen Kräfte wurden in Abschnitt 1.3 definiert. Neben dieser Anwendung zur Ermittlung der Biasspannung wird die  $\Delta f(U)$  - Spektroskopie auch gezielt zur Proben- und Messspitzencharakterisierung (siehe Kapitel 4.4) eingesetzt.



**Abbildung 1.7:** **a)**  $\Delta f(U)$ -Spektroskopiekurven. Die Frequenzverschiebung  $\Delta f$  wurde bei abgeschaltetem Topographie-Regelkreis aufgezeichnet, während gleichzeitig die Biasspannung  $U_{\text{Bias}}$  linear von -1 V nach +1 V verändert wurde. **b)**  $\Delta f(z)$ -Spektroskopie. Hier wurde die Frequenzverschiebung  $\Delta f$  aufgezeichnet, während der Abstand zwischen Messspitze und Probe linear geändert wurde. Die in b) gezeigten Daten wurden aus [58] entnommen.

### 1.4.2 $\Delta f(z)$ - Spektroskopie

Die  $\Delta f(z)$ -Spektroskopie dient dazu abstandsabhängig die Wechselwirkung zwischen Messspitze und Probe zu bestimmen. Dazu wird, genau wie bei der  $\Delta f(U)$ -Spektroskopie, ein Punkt  $(x, y)$  über der Probenoberfläche angefahren, an dem die Spektroskopie erfolgt. Dabei wird bei abgeschaltetem Topographie-Regelkreis der Abstand  $z$  zwischen Messspitze und Probe, ausgehend von einem definierten Startwert, linear reduziert oder vergrößert. Parallel dazu wird wieder die Frequenzverschiebung  $\Delta f$  aufgezeichnet, womit man eine  $\Delta f(z)$ -Kurve erhält, wie sie beispielsweise in Abbildung 1.7b) gezeigt ist. Wichtig ist dabei, dass der Amplitudenregelkreis so eingestellt ist, dass bei Verwendung des CA-Modus die Schwingungsamplitude  $A$  des Federbalkens bzw. im CE-Modus die Anregung  $a_{\text{exc}}$  während der Spektroskopie konstant bleibt und nicht einbricht. Andernfalls ist die Umrechnung der  $\Delta f(z)$ -Kurven in  $F(z)$ -Kurven aufwändiger und nur möglich, wenn die entsprechenden Werte für  $A$  und  $a_{\text{exc}}$  mit aufgezeichnet werden.

In vielen Fällen, gerade wenn inhomogene Oberflächen, wie z.B. Moleküle, untersucht werden sollen, ist es ratsam an verschiedenen Punkten der Oberfläche entsprechende Kurven aufzunehmen. Dies kann auf zwei Arten geschehen:

Zum einen können zu untersuchende Koordinaten nacheinander gezielt angefahren werden um die Kurven aufzunehmen. Das Problem, was dabei auftritt, ist, dass die Punkte nie ausreichend exakt angefahren werden, da die Piezostellenelemente Nichtlinearitäten und Nachkriecheffekte zeigen. Zum anderen kann ein Raster über die Probenoberfläche gelegt und dessen Punkte nacheinander abgefahren werden. Bei dieser Vorgehensweise entsteht ein dreidimensionaler Datenwürfel. Ein solcher Datenwürfel kann in ähnlicher Weise aufgenommen werden, in dem anstelle der Spektroskopiekurven im “constant-height“-Modus schichtweise in verschiedenen Abständen Daten  $(x,y)$  aufgenommen werden. Es ist dabei je nach Experiment abzuwägen, ob eine zeitliche Korrelation der Datenpunkte eher in  $z$ - oder  $x$ - bzw.  $y$ -Richtung notwendig ist.

# Kapitel 2

## Adsorption und Wachstum

In dieser Arbeit werden Moleküle, wie sie in Abschnitt 4.2 beschrieben werden, auf verschiedenen Substraten (Abschnitt 4.1) präpariert. Die theoretischen Grundlagen für die Adsorption und das Wachstum auf der Oberfläche werden in den nachfolgenden Abschnitten diskutiert. Dabei ist zu beachten, dass sich die Prozesse nicht allein thermodynamisch beschreiben lassen. In der Thermodynamik werden makroskopische Eigenschaften der Materie phänomenologisch unabhängig von atomistischen Prozessen beschrieben. Dabei bilden Gleichgewichtszustände die Grundlage, die in den hier behandelten Experimenten nicht als gegeben vorausgesetzt werden dürfen.

Da in der vorliegenden Arbeit die Molekularstrahlepitaxie im UHV als Präparationsmethode verwendet und nicht in Flüssigkeiten gearbeitet wird, sind an dieser Stelle im Wesentlichen die verschiedenen Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat und die daraus resultierende Kinetik entscheidend. Beispielsweise erfolgt der für das Wachstum wichtige Materialtransport hier, abhängig von den Präparationsparametern, vor allem durch Diffusion der Adsorbate auf der Oberfläche. Je nach Temperatur stellen sich auch hier mit der Zeit thermodynamische Gleichgewichte ein und es ist sogar möglich zwischen stabilen und metastabilen Wachstumsformen zu unterscheiden (siehe Kapitel 5.1.1). Andererseits werden, insbesondere wenn in kryogenen Umgebungen gearbeitet wird, Zustände oft auch eingefroren, ohne dass sich ein Gleichgewicht einstellen kann.

Bei der späteren Betrachtung der Wachstumsprozesse werden trotzdem Klassifikationen für die verschiedenen Wachstumsformen aufgegriffen, die auf einer makroskopischen Betrachtung basieren. Insbesondere die Experimente bei Raumtemperatur und mit großen Depositionsmengen lassen sich gut mit diesem Modell beschreiben. Auf Grundlage dessen können erste Aussagen über

die Verhältnisse der Bindungsenergien zwischen Adsorbaten und Substrat und den Adsorbaten untereinander gemacht werden.

## 2.1 Adsorption

Die Adsorption beschreibt, in welcher Weise Adsorptive, d.h. Atome oder Moleküle aus einer Gas- oder Fluidphase auf einem geeigneten Festkörper, dem Adsorbens gebunden werden. Das Adsorbens wird in dieser Arbeit als Substrat bezeichnet, um deutlich herauszustellen, dass es sich dabei um eine Oberfläche eines Einkristalls handelt, die in der Regel einige  $\text{mm}^2$  groß ist. Der Begriff Adsorbens wird eher für poröse, polykristalline Festkörper, die auch als Pulver vorliegen können, verwendet.

Bei den Adsorptionsmechanismen unterscheidet man grob nach der Stärke der Wechselwirkung zwischen der Physisorption und der Chemisorption. Als Grenze wird eine Bindungsenergie von  $50 \text{ kJ/mol}$  angeführt [59]. Bei Bindungen mit einer Energie unterhalb dieser Grenze wird von Physisorption, darüber von Chemisorption gesprochen. Es ist dabei jedoch schwierig, allgemeingültige, darüber hinausgehende Unterscheidungsmerkmale zu definieren, da es mitunter Zwischenformen gibt, z.B. wenn Wasserstoffbrückenbindung oder schwacher Ladungstransfer vorliegen. Daher wird hier der Definition der IUPAC<sup>1</sup> gefolgt [60] und für den konkreten Anwendungsfall im UHV angepasst.

### 2.1.1 Physisorption

Die Adsorption wird Physisorption genannt, wenn die Wechselwirkung auf intermolekularen Kräften, d.h. van der Waals-Kräften, Dipol/Dipol-Wechselwirkungen, Ionen/Dipol-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrücken beruht und folgende Charakteristika zeigt:

- Die Adsorbate sind chemisch identisch mit den Adsorptiven.
- Veränderungen der Zustände des Substrats und Adsorbats sind minimal, d.h. im Substrat kann es zu Gitterrelaxationen kommen, im Fall eines adsorbierten Moleküls zu Änderungen der intramolekularen Schwingungsmoden.
- Die Adsorption aus der Gasphase benötigt keine Aktivierungsenergie
- Die Physisorption ist vollständig reversibel.

---

<sup>1</sup>International Union of Pure and Applied Chemistry

- Die Physisorption kann mit jedem Adsorptiv-Substrat-Paar unterhalb einer kritischen Temperatur ablaufen, wobei in der Regel mit steigender Temperatur die Zahl der Adsorbate sinkt.

Ein typisches Bindungspotential für Physisorption beschreibt das in Kapitel 1.3 bereits eingeführte Lennard-Jones-Potential. Da die Wechselwirkung jedoch nicht nur zwischen zwei Teilchen auftritt, sondern in der Regel zumindest mehrere Substratome beteiligt sind, setzt sich die Gesamtwechselwirkung aus allen involvierten Zweiteilchenpotentialen zusammen. Diese Gesamtwechselwirkung kann sich je nach Orientierung des Adsorbats auf dem Substrat ändern. Ist die Bedeckung der Substratoberfläche so groß, dass es auch Wechselwirkungen unter den einzelnen Adsorbaten gibt, sind diese zu berücksichtigen. Dabei kann es vorkommen, dass die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Adsorbaten diejenige zwischen Adsorbat und Substrat übersteigt.

### 2.1.2 Chemisorption

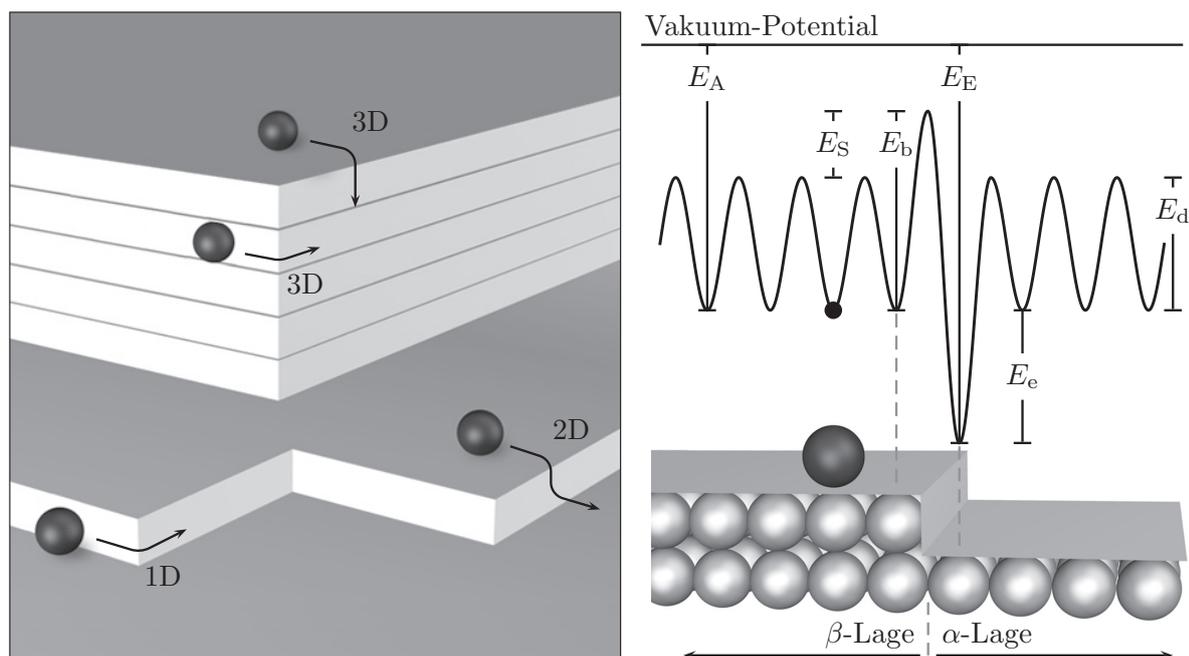
Die Chemisorption beruht auf der Bildung von chemischen Bindungen zwischen Adsorbat und Substrat. Für Chemisorption sind folgende Eigenschaften typisch:

- Die Adsorptive werden durch die Chemisorption chemisch, d.h. in Bindungsstruktur und Elektronendichteverteilung, signifikant verändert.
- Für die Chemisorption kann eine Aktivierungsenergie notwendig sein.
- Die Chemisorption ist chemisch selektiv und findet nur bei bestimmten Adsorptiv-Substrat-Paaren statt.

Auf die übliche Klassifizierung in kovalente, ionische oder metallische Bindung wird an dieser Stelle verzichtet. In den hier beschriebenen Versuchen werden die Adsorbate vor allem physisorbiert. Wie in der Motivation beschrieben ist dies das Ziel, um die Moleküle möglichst unverändert zu studieren.

## 2.2 Diffusion

Neben der Adsorption selbst ist die Diffusion von Adsorbaten auf der Substratoberfläche wichtig, um Wechselwirkungen und Wachstum auf der Oberfläche zu verstehen. Die Auswirkungen der Diffusion können auf statistische Fluktuationen einzelner Teilchen beschränkt sein. Es kann aber auch zu einem Massentransport über makroskopische Längenskalen und Diffusionsbarrieren



**Abbildung 2.1:** links Skizze zur Beschreibung n-dimensionaler ESBs auf Oberflächen. rechts Potentialverlauf der im unteren Bildteil skizzierten Stufenkante.  $E_S$  gibt dabei die Höhe der 2D-Ehrlich-Schwöbel-Barriere an;  $E_d$  die Barriere, die bei der Diffusion von einem Gitterplatz zum nächsten überwunden werden muss.

wie Stufenkanten hinweg kommen. Ausschlaggebend dafür, ob es zur Diffusion kommt, ist die Stärke der Wechselwirkung zwischen dem Substrat und dem Adsorbat und die thermische Energie der Adsorbate  $E_{th} \propto k_B T$  selbst. Die für die Diffusion zu überwindende Energiebarriere  $E_d$  wird dabei durch die Amplitude des lateral periodischen Wechselwirkungspotential zwischen Adsorbat und Substrat gegeben (vgl. Abb 2.1). Man unterscheidet allgemein drei Fälle:

- $E_d \ll k_B T$ : Die Adsorbate können sich frei bewegen und lassen sich als zweidimensionales Gas beschreiben.
- $E_d > k_B T$ : Die Adsorbate können nur noch mit einer Boltzmann-Wahrscheinlichkeit zwischen zwei benachbarten Positionen wechseln. Die Zeitkonstante dafür kann näherungsweise durch  $\tau \propto \exp(E_d/k_B T)$  beschrieben werden.
- $E_d \gg k_B T$ : Die Adsorbate sind immobil, d.h. sie können ihre Position nicht verändern.

Bei dieser Betrachtung wird jedoch von einem einzelnen Adsorbat auf einer idealen Oberfläche ausgegangen. In realen Systemen sind Störungen durch

Punkt- und Liniendefekte auf der Substratoberfläche zu erwarten. Zu den Punktdefekten gehören dabei insbesondere andere Adsorbate und Gitterfehlstellen, zu Liniendefekten Stufenkanten und Versetzungslinien, wie sie teilweise in Abbildung 2.2 abgebildet sind. Die Auswirkungen auf die Diffusion durch Stufenkanten lassen sich dabei sehr gut durch die Ehrlich-Schwöbel-Barrieren (ESB) [61–63] beschreiben. In Abbildung 2.1 ist dazu eine modellhafte Topographie skizziert. Die ESBs beschreiben einen Potentialwall  $E_S$  an Stufenkanten oder Ecken innerhalb von Stufenkanten. Ursache dieses Potentialwalls ist die verringerte Koordination, die ein Adsorbat erfährt, wenn es auf der  $\beta$ -Lage in den Bereich solcher topographischer Strukturen gerät. Man unterscheidet je nach Topographie ein-, zwei- und dreidimensionale Ehrlich-Schwöbel-Barrieren, die wie in [62] gezeigt, deutlich in ihrer Größe differieren können. Allgemein gilt es daher bei der Diffusion zwischen Intra- und Inter-Terrassen-Diffusion zu unterscheiden. Ob es einem Teilchen möglich ist über Stufenkanten des Substrats hinweg zu diffundieren, hängt von dessen thermischer Energie und der Höhe der Ehrlich-Schwöbel-Barriere  $E_S$  ab.

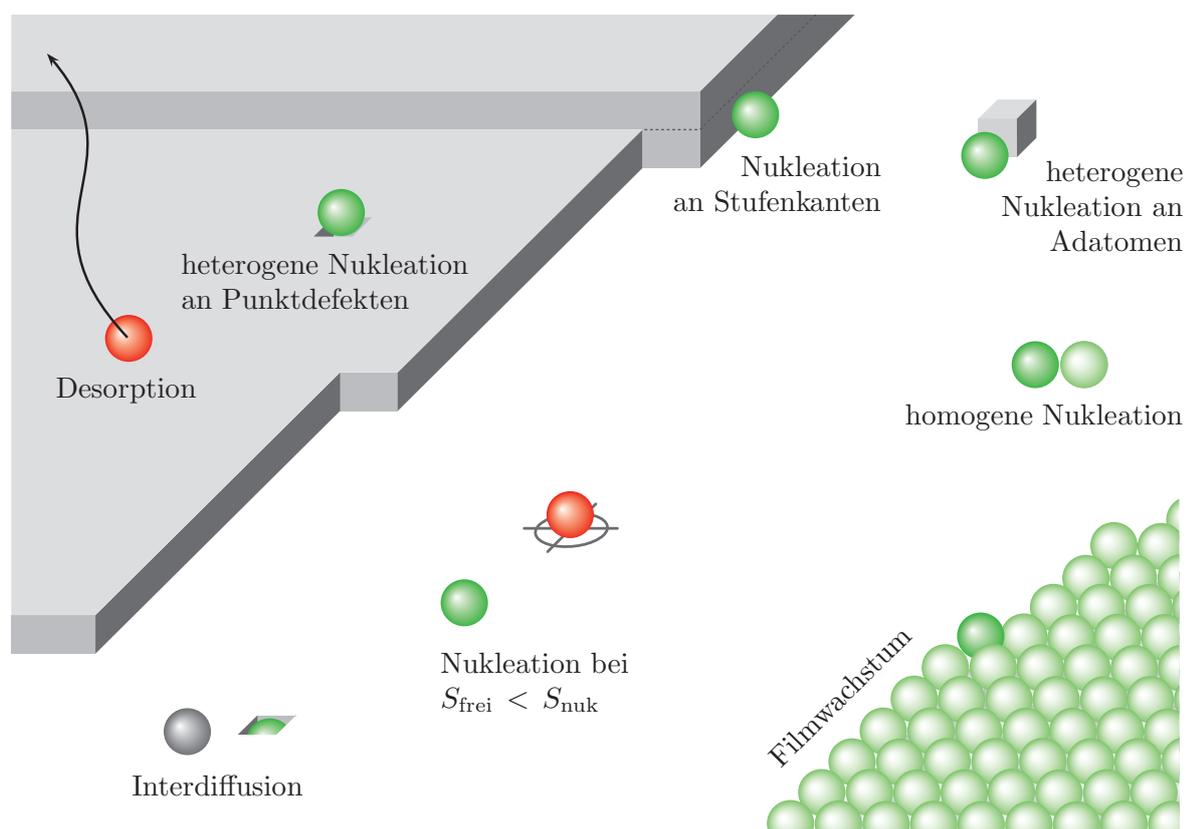
Des Weiteren ist, gerade im Falle einzelner Atome, die adsorbiert werden, auch (Inter)Diffusion in das Substrat möglich. Da dies für komplexe Moleküle, wie sie in dieser Arbeit beschrieben werden, nicht zu erwarten ist, wird sie nur der Vollständigkeit halber aufgeführt und in Abbildung 2.2 skizziert. Sie stellt ähnlich wie die im nächsten Kapitel vorgestellten Prozesse eine Art Senke für freie Teilchen auf der Oberfläche dar.

## 2.3 Desorption und Nukleation

Wenn man die Adsorption als Quelle für freie Adsorbate auf der Oberfläche interpretiert, gibt es mehrere Senken, wo die Adsorbate ihre Mobilität einbüßen können. Dabei handelt es sich um die verschiedenen Nukleations- und Wachstumsprozesse, sowie die Desorption. Eine Übersicht ist zusammen mit den Diffusionsprozessen in Abbildung 2.2 gezeigt.

Neben der Adsorption gibt es auch den Umkehrprozess, die Desorption. Die dazu notwendige Energie  $E_{\text{des}}$  ist durch die Bindungsenergie bestimmt, für die Desorptionswahrscheinlichkeit  $P_{\text{des}}$  gilt im einfachsten Modell  $P_{\text{des}} \propto \exp(-E_{\text{des}}/k_B T)$ . Die Desorptionsenergie  $E_{\text{des}}$  ist dabei in der Regel größer als die für Diffusion notwendige Energie  $E_d$ . In [64] wird für  $E_d$  zu  $E_{\text{des}}$  ein Verhältnis von 1 : 5 angegeben. Im Fall der in den Experimenten verwendeten Moleküle zeigt sich in der Praxis, dass bei Raumtemperatur und erst recht bei kryogenen Temperaturen kein messbarer Anteil desorbiert. Die Proben

können jedoch gezielt geheizt werden, um ein Substrat von den Molekülen zu reinigen. Dabei ist zu beachten, dass auch eine Dissoziation eintreten kann, wenn die zur Desorption notwendige Energie die Dissoziierungsenergie übersteigt. So ist es möglich, dass nur Teile der Moleküle desorbieren.



**Abbildung 2.2:** Skizze der Diffusions- und Nukleationsprozesse, die für ein Atom oder Molekül, das an dem durch das Kreuz markierten Ort auf die Oberfläche trifft, möglich sind. Die rote Färbung soll dabei illustrieren, dass dieses Teilchen im Vergleich zu den grün dargestellten ausreichend Energie besitzt, um über die Oberfläche zu diffundieren oder wieder zu desorbieren. Je nach freier Weglänge  $S_{\text{frei}}$  und dem Abstand zu einem bevorzugten Nukleationspunkt  $S_{\text{nuk}}$  kann es vorkommen, dass das Teilchen auch in Bereichen adsorbiert, die gegenüber anderen nicht bevorzugt sind. Atome oder Moleküle gleicher Art, die schon adsorbiert sind, sind hellgrün dargestellt.

Die Nukleation beschreibt das Anfangsstadium der Aggregation. Dabei lagern sich Adsorbate zu Clustern zusammen, die als stabiler Nukleationskeim bestehen, falls ihre Zerfallszeit länger ist als die mittlere Zeit, die es braucht, bis weitere Adsorbate an den Cluster gebunden werden. Dies ist abhängig von

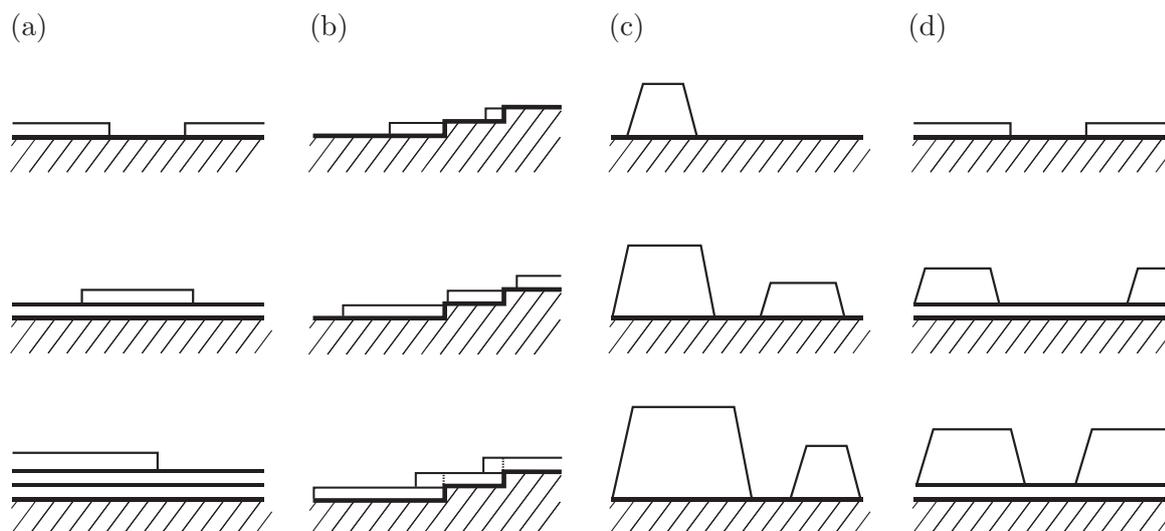
der Wechselwirkung der Adsorbate untereinander, der durch die Temperatur bestimmten thermischen Energie und der Adsorbatdichte auf der Oberfläche.

Man unterscheidet dabei analog zur Nukleationstheorie im Dreidimensionalen [65] zwischen homogener und heterogener Nukleation. Im Fall der homogenen Nukleation treffen zwei oder mehr Adsorbate aufeinander und bilden einen Cluster. Bei der heterogenen Nukleation werden die Adsorbate an Störungen der Oberfläche mit höherer Koordination wie Stufenkanten und Punktdefekten oder Adsorbaten aus einem anderen Material gebunden.

## 2.4 Wachstumsmodi dünner Filme

Bei der Charakterisierung von dünnen Filmen werden in einem einfachen makroskopischen Modell drei verschiedene Wachstumsmoden unterschieden. Die Beschreibung der Verhältnisse der Oberflächenenergien im thermodynamischen Gleichgewicht für diese Wachstumsmoden wurde von Bauer [66] eingeführt.  $\sigma_S$  und  $\sigma_A$  bezeichnen dabei die freie Oberflächenenergie des Substrates bzw. der Adsorbatstrukturen und  $\sigma_G$  die freie Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Adsorbaten. Bestimmend für die Oberflächenenergien ist dabei die Wechselwirkung der Atome oder Moleküle untereinander, wobei gilt, dass je größer die attraktiven Wechselwirkungen für ein Volumen aus den entsprechenden Teilchen sind, desto energieaufwändiger ist die Ausbildung einer Oberfläche.

Eine grafische Übersicht zu den verschiedenen Moden wird in Abbildung 2.3 gegeben. Allgemein gilt es dennoch anzumerken, dass diese Betrachtung alleine nicht ausreicht um das Wachstum zu beschreiben und dass die atomistischen Prozesse und die Kinetik berücksichtigt werden müssen. Das Wachstum lässt sich dabei über die Temperatur, das Substrat und die Depositionsrates als auch Menge steuern. Im Falle des Inselwachstums ist es beispielsweise so, dass bei hohen Temperaturen und entsprechend niedriger Depositionsrates die Beweglichkeit der Adsorbate so hoch ist, dass eine gewisse Dichte an Inseln nicht überschritten wird, da einzelne Adsorbate eher auf eine bestehende Insel treffen als auf ein zweites, freies Adsorbat. Durch Erhöhen der Depositionsrates lässt sich dies wiederum zu mehr, dafür kleineren Inseln verschieben. Andererseits lässt sich durch Absenken der Temperatur auf kryogenes Niveau die Beweglichkeit auch soweit reduzieren, dass Nukleation völlig unterbunden wird, falls nicht zwei Adsorbate bei der Präparation direkt nebeneinander auf dem Substrat landen.



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung der verschiedenen Wachstumsmodi mit einer ansteigenden Deposition von Adsorbaten von oben nach unten. **a)** Frank-van der Merwe-Wachstum und der Spezialfall das “Step-Flow-Growth“ in **b)**, **c)** Insel- oder Volmer-Weber-Wachstum, **d)** Stranski-Krastanov-Wachstum.

### 2.4.1 Frank-van der Merwe-Wachstum

Das Frank-van der Merwe-Wachstum beschreibt, wie in Abbildung 2.3 a) gezeigt, lagenweise Aggregation. Die einzelnen Lagen wachsen auf dem Substrat bzw. bereits bestehenden Lagen bis sie eine geschlossene Monolage bilden. Weitere Adsorbate werden dann von der nächsten Monolage aufgenommen. Einen Sonderfall stellt das sogenannte “Step-Flow-Growth“ dar. Wie in Abbildung 2.3 b) gezeigt, wachsen die einzelnen Lagen dabei gleichzeitig ausgehend von den Stufenkanten des Substrats auf die einzelnen Terrassen. Sind die Terrassen vollständig bedeckt, wachsen die einzelnen Lagen auf den Lagen der tieferliegenden Terrassen weiter. Betrachtet man die Oberflächenenergien, dann gilt:

$$\sigma_A < \sigma_S + \sigma_G \quad (2.1)$$

Das bedeutet, dass hier die Wechselwirkungen zwischen dem Substrat und den Adsorbaten größer ist als zwischen den Adsorbaten. Dabei muss 2.1 für jede Lage erfüllt sein, was in der Regel nicht der Fall ist, wenn sich die Gitterparameter von Substrat und Adsorbaten unterscheiden. Ist ab einer bestimmten Lagenanzahl eine Gitterfehlanspassung notwendig, kann dies zu Versetzungen im Adsorbatfilm führen oder dazu, dass die Adsorbate nicht im Frank-van der Merwe-, sondern im Stranski-Krastanov-Modus wachsen.

### 2.4.2 Volmer-Weber-Wachstum

Das Volmer-Weber-Wachstum wird auch als Inselwachstum bezeichnet (Abbildung 2.3 c)). Dieses Wachstum tritt auf, wenn die Wechselwirkungen zwischen den Adsorbaten größer sind als die zwischen dem Substrat und den Adsorbaten. Energetisch ist es in diesem Fall günstiger, wenn sich möglichst große Volumina von Adsorbaten bilden.

$$\sigma_A > \sigma_S + \sigma_G \quad (2.2)$$

### 2.4.3 Stranski-Krastanov-Wachstum

Das Stranski-Krastanov-Wachstum beschreibt eine Mischform aus Insel- und Lagenwachstum. Es tritt auf, wenn notwendige Gitterfehlpassungen zwischen dem Substrat und den Adsorbaten durch Verspannungen die Grenzflächenenergie mit zunehmender Lagenanzahl ansteigen lassen. Ab einer bestimmten Lage gilt dann nicht mehr das Verhältnis 2.1, sondern 2.2 und anstelle des Lagen- kommt es zu Inselwachstum. In Abbildung 2.3 d) ist dies skizziert.

## 2.5 Wachstum organischer Moleküle

Zusätzlich zu den bereits vorgestellten Wachstumseinflüssen sind beim Wachstum von organischen Molekülen weitere Dinge zu berücksichtigen. Die wichtigsten Punkte dazu sind nachfolgend aufgelistet und wurden teilweise [67] entnommen:

Zum einen gibt es bei Molekülen verschiedene interne Freiheitsgrade wie Vibrationen, Konformationen und Orientierungen. Werden Vibrationen im Molekül angeregt, kann dies Auswirkungen auf die Wechselwirkung mit dem Substrat und Beweglichkeit der Moleküle haben. Die Konformation kann durch induzierte Verspannungen, wie sie bei Gitterfehlpassungen auftreten, verändert werden, womit sich die Geometrie des Grundbausteins des Wachstums bzw. die Einheitszelle ändert. Die Orientierung ist, da die meisten Moleküle, anders als Atome, nicht kugelsymmetrisch sind, auch zu berücksichtigen. Aufgrund der Größe der Moleküle im Vergleich zum Substratgitter werden in die Bindung zwischen Molekül und Substrat in der Regel viele Substratatome einbezogen. Je nach Orientierung des Moleküls auf dem Substrat variiert diese Zahl jedoch und somit auch die Bindungsstärke. So kann insbesondere die Orientierung der ersten Monolage das Filmwachstum entscheidend beeinflussen.

Im Fall von molekularen Filmen ist die durch das Substratgitter induzierte Oberflächenkorrugation oft kleiner als bei Filmen mit atomaren Grundbausteinen. Dies hängt im Wesentlichen damit zusammen, dass die Moleküle einerseits wesentlich größer als die Atome und die Bindungslängen im Substrat sind und andererseits, dass die Bindungslängen im Molekül in der Regel von denen im Substratgitter verschieden sind.

Die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und dem Substrat sind oft durch van der Waals-Kräfte dominiert und, bezogen auf die einzelnen Atome im Molekül, damit in der Regel schwächer als es bei Filmen aus einzelnen Atomen der Fall ist. Dies hat zur Folge, dass die Moleküle eine größere Beweglichkeit besitzen und z.B. Verspannungen einfacher abgebaut werden können.

Eine weitere Besonderheit beim Wachstum von Molekülen ist, dass, durch ihren Aufbau bedingt, nicht alle Bereiche gleich reaktiv sind. Dies hat zum einen Auswirkungen auf die Bindung zum Substrat, aber auch entscheidenden Einfluß auf die Bindungen untereinander. Teilweise wird diese Eigenschaft gezielt ausgenutzt, um wie in [68, 69] das Wachstum zu steuern.

Ein letzter Punkt betrifft die Stabilität der Moleküle. Es ist möglich, dass beim Präparieren oder auch beim Messen der Probe die Moleküle dissoziieren und nur Teile auf der Oberfläche verbleiben. So wird beispielsweise in [24] beschrieben, wie durch einen Energieeintrag mittels des Tunnelstroms einer RTM-Spitze gezielt einzelne Wasserstoffatome von einem Co-Salen Molekül abgespalten werden können.

# Kapitel 3

## Instrumentierung

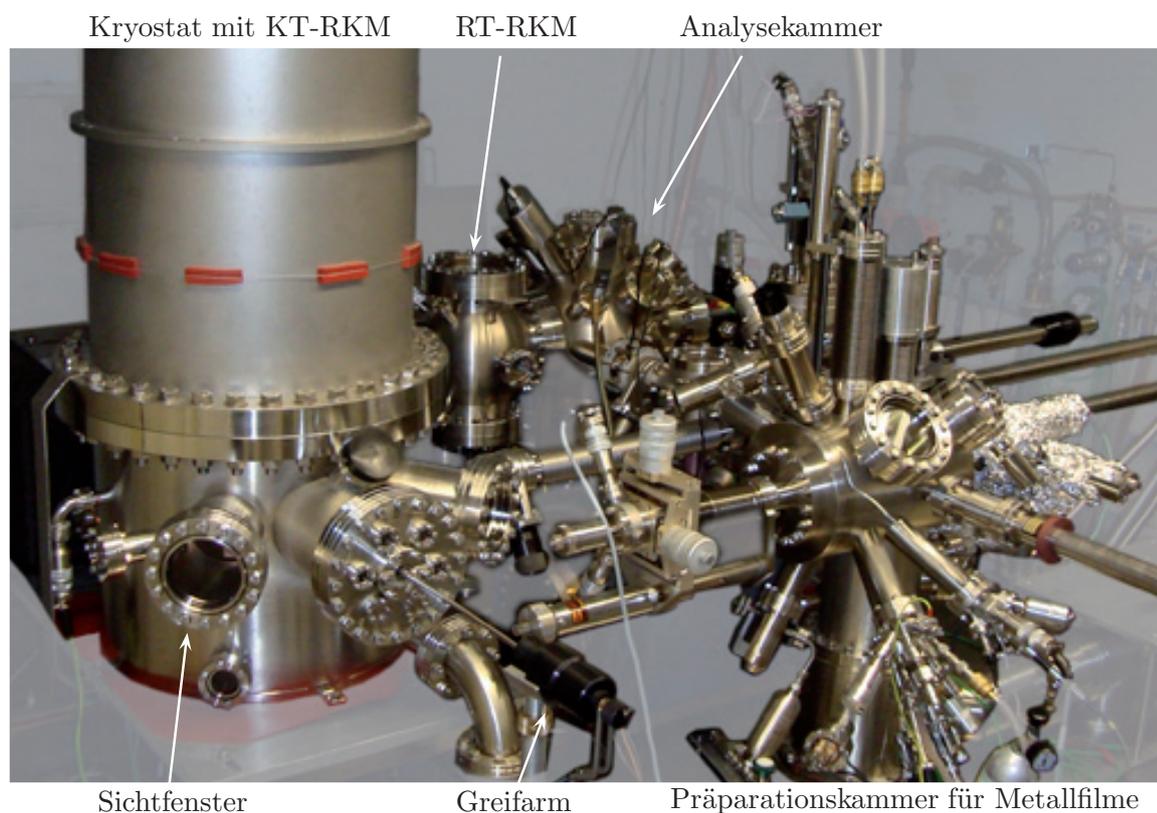
In diesem Kapitel werden alle Teile der UHV-Anlage, die für die Durchführung der Experimente wichtig sind, behandelt. Insbesondere wird dabei auf drei Neuentwicklungen eingegangen, die zur Befestigung der Kristalle auf Probenträgern, dem Spalten von Einkristallen im UHV und zur Präparation von Molekülen auf Substraten kryogener Temperatur notwendig sind. Auf die verwendeten RKM-Geräte und die zugehörige Messelektronik wird nur sehr kurz eingegangen, da es sich um kommerzielle Systeme handelt oder sie in anderen Arbeiten [70, 71] ausführlich beschrieben werden.

### 3.1 UHV-Anlage

Die verwendete UHV-Anlage ist, wie in Abbildung 3.1 gezeigt, aus vier untereinander verbundenen Kammern aufgebaut:

- Analysekammer
- Kryostatkammer
- Präparationskammer für Metallfilme
- Präparationskammer für Moleküle

Der Basisdruck dieses Kammersystems ist typischerweise niedriger als  $1 \cdot 10^{-10}$  hPa. Alle Kammern können einzeln durch Ventilschieber vom Rest der Anlage getrennt und über verschiedene Vakuumpumpen separat gepumpt werden. Dies ist wichtig, um Verunreinigungen, die beispielsweise in der Präparationskammer beim Heizen einer Probe entstehen, nicht über das gesamte System zu verteilen, sondern gezielt abpumpen zu können. Weiter



**Abbildung 3.1:** Foto des bestehenden Mehrkammer-UHV-Systems. Die Schleuse und die Präparationskammer für Moleküle werden in dieser Perspektive durch die Präparationskammer für Metallfilme verdeckt. Das Sichtfenster dient zur Bedienung des KT-RKM und wurde für ein besseres Verständnis von Kapitel 3.3 extra markiert.

können durch die Ventilschieber alle Kammern einzeln mit einem Quadrupol-Massenspektrometer, das am Transferkreuz installiert ist, verbunden werden. So ist es möglich, Restgasanalysen oder auch Lecktests an allen Kammern separat durchzuführen.

Eine der Präparationskammern ist speziell zum Aufbringen von Metallfilmen (Titan, Eisen, Chrom, Mangan) ausgestattet. Es gibt zu diesem Zweck mehrere Elektronenstrahlverdampfer, deren Depositionsrates mit einer, in die Verdampfer integrierte, Ionen-Flussmessung oder einer separaten Quarzkristallwaage bestimmt werden kann. Darüber hinaus gibt es zur Präparation von Substraten eine Argonionen-Kanone, eine Widerstands- und eine Elektronenstrahlheizung. Eine Installation eines Molekülverdampfers in dieser Kammer ist nicht sinnvoll, da bei der Molekülpräparation, zusätzlich zum Substrat, viele Teile der UHV-Kammer und des Interieurs mit Molekülen belegt würden. Anders als Metallfilme würden diese schon bei kleinen Temperaturerhöhungen um wenige 100 °C wieder desorbieren und so den Druck in der Kammer erhö-

hen. Daher wurde eine separate Kammer zur Präparation von Molekülen [72] aufgebaut, in der Moleküle aus einem *in-situ* austauschbaren Verdampfer, wie er in Abbildung 3.3 d) gezeigt ist, auf ein Substrat präpariert werden können. Zur Kontrolle der Depositionsrates ist auch hier eine Quarzkristallwaage integriert. Die Substrat-Temperatur kann bei oder nach der Präparation durch eine geregelte Heizung zwischen Raumtemperatur und 300 °C variiert werden.

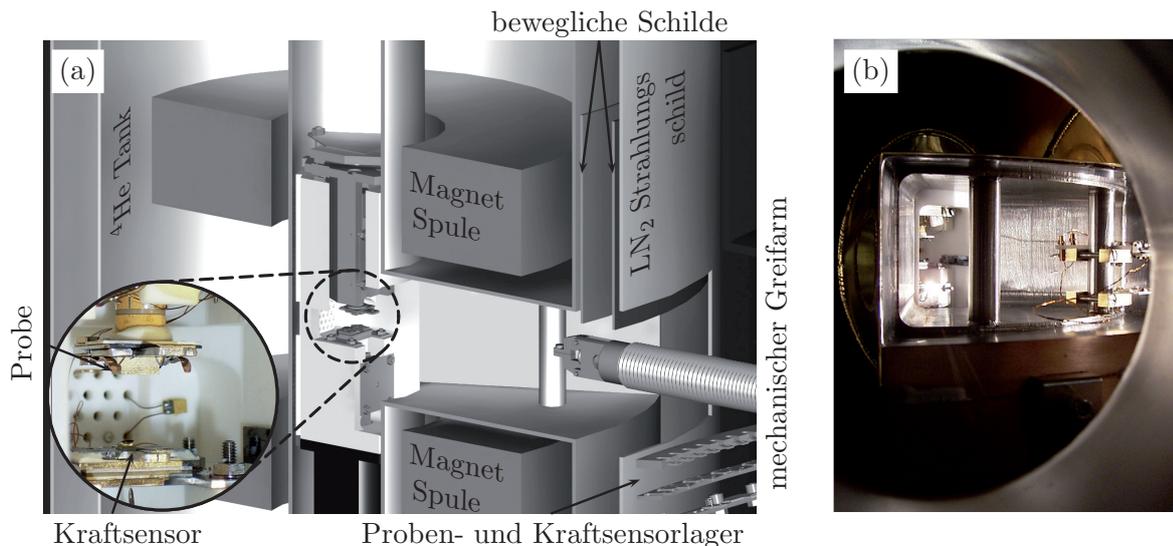
Die Analyse-kammer ist mit einem Instrument, das Oberflächenstrukturbestimmungen durch Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED<sup>1</sup>) und Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) ermöglicht, ausgestattet. Seitlich ist in einer Satellitenkammer ein Raumtemperatur-RKM/RTM der Firma Omicron installiert, das im folgenden als RT-RKM bezeichnet wird. Zwischen der Analyse-kammer und der Satellitenkammer ist ein Karussell mit acht Positionen zum Lagern von Probenträgern aufgebaut, das mit einem mechanischen Greifarm von der Satellitenkammer aus bedient werden kann. Eine Probenpräparation in dieser Kammer ist, auch wenn es prinzipiell möglich wäre sie mit Verdampfern auszustatten, nicht sinnvoll, da das LaB<sub>6</sub>-Filament des LEED/AES-Instruments leicht durch Kontaminationen beschädigt werden kann. Desweiteren verfügt diese Kammer über keine eigene Turbo-Molekularpumpe, die für viele Präparationsvorgänge notwendig ist.

In der Kryostatkammer ist ein Eigenbau-RKM [70, 71] eingebaut, das thermisch an einen <sup>4</sup>He-Badkryostaten gekoppelt ist und eine Gleichgewichtstemperatur von 8.3 K hat. Nachfolgend wird es als Kryotemperatur-Rasterkraftmikroskop (KT-RKM) bezeichnet. Die Abbildung 3.2 zeigt in a) einen Schnitt der Kryostatkammer und in b) ein Foto aus der Bedienperspektive. In der Mitte der Schnittzeichnung ist der Mikroskopkörper zu erkennen, der in einer zylindrischen Aussparung im <sup>4</sup>He-Tank eingebaut ist. Innerhalb dieses Tanks sind ober- und unterhalb des Mikroskopkörpers zwei supraleitende Magnetspulen in Helmholtz-Konfiguration angeordnet, mit denen es möglich ist einen magnetischen Fluss von bis zu 5 T senkrecht zur Probenoberfläche anzulegen. Um den <sup>4</sup>He-Tank herum ist ein Strahlungsschild angebracht, der durch einen oberhalb des Bildausschnittes liegenden Tank mit flüssigem Stickstoff (LN<sub>2</sub>) auf 77 K gekühlt wird. Der Schild dient einerseits dazu den Wärmeeintrag durch Strahlung in den Kryostaten zu verringern und so den Verbrauch von flüssigem <sup>4</sup>He zu reduzieren und andererseits dazu die Gleichgewichtstemperatur niedrig zu halten. Diese "Kapselung" aus <sup>4</sup>He-Tank und Strahlungsschild ist in einem Bereich unmittelbar vor dem Mikroskopkörper unterbrochen um einen Zugang für den Proben- und Kraftsensorwechsel zu schaffen. Diese

---

<sup>1</sup>engl. **L**ow **E**nery **E**lectron **D**iffraction

Öffnung wird im Messbetrieb durch zwei bewegliche Schilde, die thermisch jeweils an den  $^4\text{He}$ -Tank bzw. den Strahlungsschild gekoppelt sind, verschlossen. Der Wechsel von Proben und Kraftsensoren wird mit einem mechanischen Greifarm, ähnlich dem in der Satellitenkammer, durchgeführt. Unmittelbar vor der Öffnung im Strahlungsschild, im Aktionsbereich des mechanischen Greifarms, ist ein Lager für Kraftsensoren als auch Proben aufgebaut, so dass ein rascher Wechsel möglich ist.



**Abbildung 3.2:** a) Schnittzeichnung des Teils des Kryostaten, der das KT-RKM aufnimmt. In der Vergrößerung ist eine Photographie der Proben- und Kraftsensoraufnahme gezeigt. b) Photographie durch das in Abbildung 3.1 markierte Sichtfenster mit Blick auf die Aussparung im  $^4\text{He}$ -Tank. An der rechten Versteifungsstütze sind zwei Halter angebracht, von denen die obere zur Lagerung der in Kapitel 3.3 beschriebenen Kontaktklammer dient. Die untere Halterung dient zur Aufnahme eines Probenhalters, der dort bei 8,3K gelagert werden kann. Beide Halter sind in a) nicht eingezeichnet.

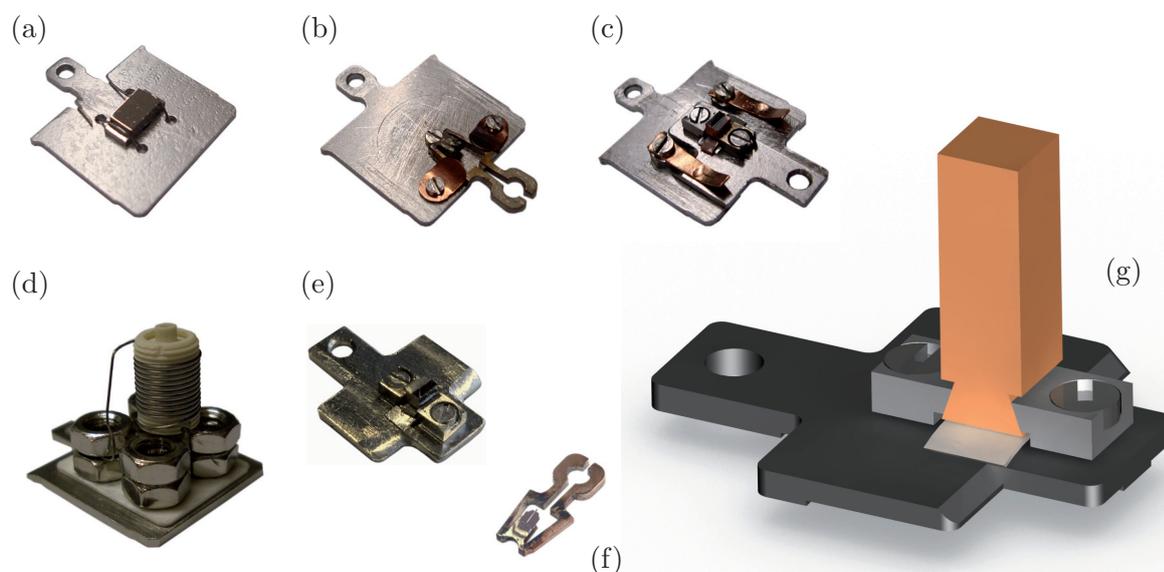
Da das KT-RKM und RT-RKM äußerst vibrationsempfindlich sind, steht die komplette Anlage im Messbetrieb zur Schwingungsisolation auf vier pneumatischen Dämpfungsfüßen, die wiederum auf einem vom Gebäude getrennten Fundament aufgebaut sind. Während der verschiedenen Experimente wurde jedoch eine Quelle für Vibrationen entdeckt, die durch diese Maßnahmen nicht entkoppelt werden kann. Es handelt sich um Druckschwankungen in der Rohrleitung, die zum Rückverflüssiger für das aus dem Kryostaten verdampfte Helium führt. Diese Druckschwankungen führen zu Vibrationen im  $^4\text{He}$ -Tank, die direkt in das KT-RKM einkoppeln. Aufgrund der großen Schallgeschwindigkeit des gasförmigen Heliums (981 m/s bei 20 °C), der niedrigen Frequenz (< 100 Hz) und der kleinen Frequenzbreite von wenigen Hertz wurde das Prin-

zip des Abzweigschalldämpfers ausgewählt um dem zu begegnen. Andere Dämpfertypen, wie z.B. Rohrschalldämpfer, lassen sich bei den gegebenen Parametern nur mit einem Volumen im  $\text{m}^3$ -Bereich realisieren. Der verwendete Dämpfer besteht im wesentlichen aus einem, von der bestehenden Rohrleitung abzweigenden Rohr mit einer Länge von einem Viertel der Wellenlänge der Schwingungen. Das Ende des Dämpfers ist dabei so ausgeführt, dass die Rohrlänge über einen Bereich von etwa 3 m "verstimmt" werden kann.

Neue Proben und Kraftsensoren für die Rastersondenmikroskope sowie Tiegel mit Molekülen werden über eine Schleuse, die seitlich an die Präparationskammer für Metallfilme angeflanscht ist, in die Anlage eingebracht. In der Anlage werden dabei verschiedene Typen von Trägern verwendet, die in der Abbildung 3.3 vorgestellt werden. Hervorzuheben ist dabei das neuartige Befestigungsverfahren, mit dem die isolierenden Einkristalle auf den Probenträgern vom Typ "RT" als auch "KT" befestigt werden. Die Anforderungen sind dabei:

- Die Kristalle so fest auf den Probenträgern zu befestigen, dass ein Spalten der Kristalle *in-situ* durch einfaches "Abbrechen mit Sollbruchstelle" möglich ist.
- Ein Heizen und Abkühlen der Probenträger samt Kristall im Temperaturbereich von 8 K bis etwa 773 K darf nicht zum anschließenden "Wackeln" der Kristalle auf dem Träger führen.
- Zu gewährleisten, dass auch nach dem Spalten, Heizen und Abkühlen die Spaltfläche parallel zum Probenträger ist und den höchsten Punkt in dem Aufbau bildet.
- Nur UHV-kompatible Materialien zu verwenden, die in dem genannten Temperaturbereich nicht ausgasen, was den Einsatz von Klebern aller Art ausschließt. Im Fall des Trägertyps "KT" dürfen darüber hinaus nur nicht-magnetische Materialien eingesetzt werden, da in dem KT-Mikroskop je nach Experiment magnetische Felder angelegt werden.

Die konstruktive Lösung ist in Abbildung 3.3 g) zu sehen. Sie besteht aus einem Probenträger vom Typ "RT" oder "KT", zwei seitlichen Haltern, die mit je einer M1.2-Schraube auf dem Träger befestigt werden, und einer Blattfeder. Die abgeschrägte Form der seitlichen Halter bildet von der Seite betrachtet zusammen mit dem Probenträger ein Trapez. Bringt man nun ein Ende des Einkristalls in die gleiche Trapezform, kann der Kristall sehr fest mit der Blattfeder in die Konstruktion eingespannt werden. Der Vorteil dieses Verfahrens



**Abbildung 3.3:** a)-d) Typ-RT-Träger: Diese Träger sind zum Transfersystem zwischen den einzelnen Kammern, dem RT-RKM und allen Präparationapparaturen kompatibel. In **a)** ist ein Probenträger mit einem Wolfram-Kristall gezeigt. **b)** Adapterträger um die in **f)** abgebildeten Kraftsensorträger in der UHV-Anlage zu bewegen. **c)** Adapterträger um die in **e)** abgebildeten Typ-KT-Träger in der UHV-Anlage zu bewegen. Für das KT-RKM wurden kleinere Probenträger entwickelt um die bei der Rasterbewegung relevante Masse zu reduzieren. Durch die Massenreduktion ist der Abstand der Rasterfrequenz zur Eigenfrequenz der bewegten Masse größer. Die seitlichen “Flügel“ dienen zur Halterung im KT-RKM. **d)** Molekül-Verdampfer, der auf einem etwas verlängerten Träger aufgebaut ist. Es sind vier Kontakte implementiert, von denen zwei für die Stromversorgung der Heizwendel und zwei für ein Thermopaar zur Temperaturmessung verwendet werden. Der Tiegel wird ausschließlich durch die Heizwendel aus Wolfram gehalten und hat zwecks thermischer Isolierung ausser dem Thermopaar keinen weiteren Kontakt zu anderen Bauteilen. **f)** Kraftsensorträger, der als federnder Schwalbenschwanz ausgeführt ist. **g)** Skizze des Befestigungsverfahrens für isolierende Einkristalle.

ist, dass alle bei Temperaturänderungen auftretenden Spannungen, die normalerweise entweder zu einem “Wackeln“ des Kristalls oder Stress im Einkristall führen, durch die Blattfeder ausgeglichen werden. Um die Einkristalle in die geeignete Form zu bringen wird eine entsprechend geformte Lehre und eine feine Messerfeile, die sich durch einen sehr spitzen Winkel der beiden Feilenblätter zueinander auszeichnet, verwendet.

Das komplette Transfersystem der UHV-Anlage sowie alle Präparationsapparaturen sind für den RT-Träger konzipiert. Der in Abbildung 3.3 e) gezeigte KT-Probenträger ist speziell für das Tieftemperatur-Rasterkraftmikroskop

entwickelt worden um die bei der Rasterbewegung relevante Masse zu reduzieren. Durch die Massenreduktion ist der Abstand der Rasterfrequenz zur Eigenfrequenz der bewegten Masse größer. Da dieser Typ in seinen Abmessungen kleiner als der RT-Typ ist, kann er, genau wie die Kraftsensorhalter aus Abbildung 3.3 f), nur "huckepack" auf einem RT-Träger zwischen den Kammern transferiert oder in Präparationsapparaturen eingesetzt werden.

## 3.2 Spaltvorrichtung

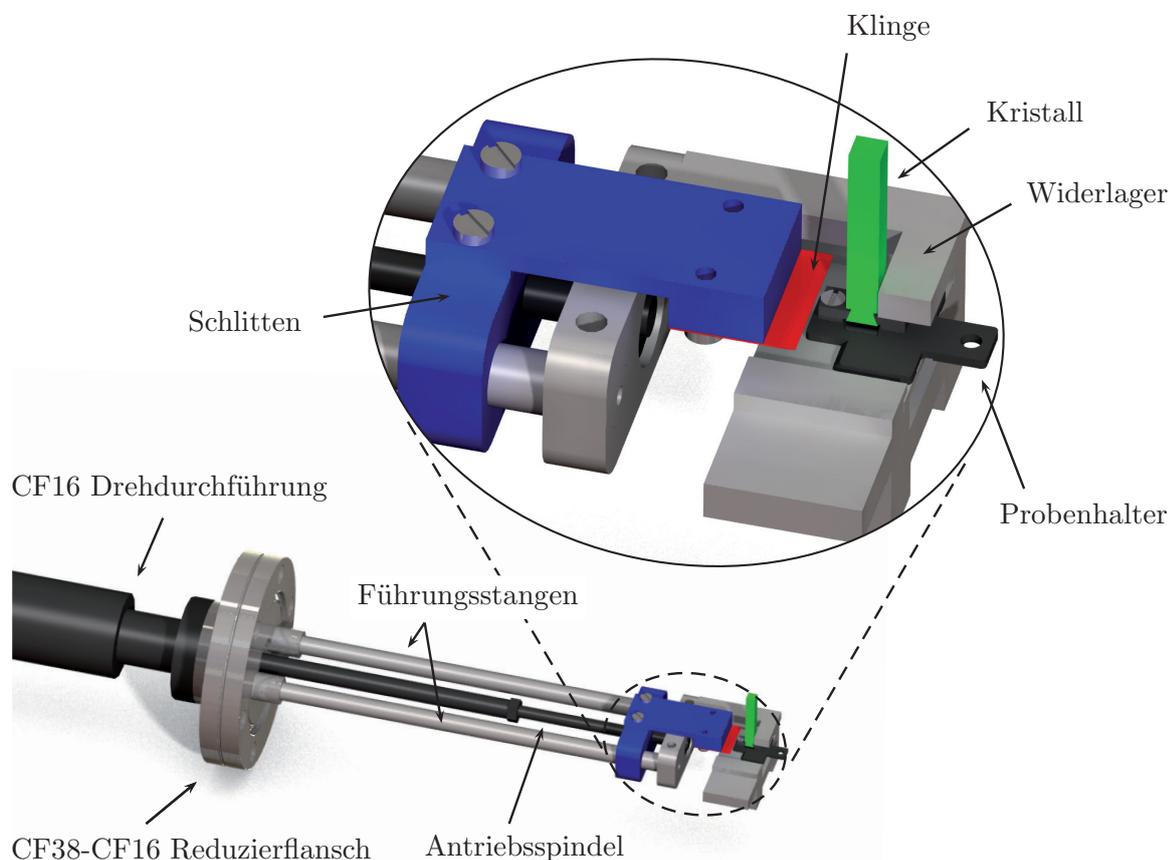
Die Präparation von isolierenden Substraten wie NaCl(001) oder NiO(001) kann entweder durch Aufdampfen und Kristallisation dieser Stoffe bzw. durch Oxidation einer geeigneten Unterlage [73, 74] oder durch das Erzeugen einer Spaltfläche an einem Einkristall [75, 76] erfolgen. Um die für die Experimente notwendige Reinheit der Substratoberfläche zu gewährleisten sind beide Verfahren im UHV durchzuführen. In dieser Arbeit wird ausschließlich mit durch Spaltflächen erzeugten Oberflächen gearbeitet. Diese haben zum einen den Vorteil, dass ihre Oberflächentopographie im Vergleich breitere Terrassen zeigt und es sich um einen Volumenisolator makroskopischer Dimension handelt und nicht um isolierende Schichten auf einer metallenen Unterlage.

Das Spalten von Einkristallen im UHV kann auf zwei Arten erfolgen, die im Zuge der Experimente beide angewendet wurden. Die konstruktiv einfachere Möglichkeit besteht darin, den auf einem Probenhalter befestigten Einkristall mit einer Sollbruchstelle, z.B. in Form eines Sägeschlitzes, zu versehen. Im UHV ist es dann möglich, durch eine kontrollierte Kollision mit einem Anlagenteil den Kristall definiert abzubringen. Die Anforderung dabei ist, den Kristall sicher auf dem Probenhalter zu befestigen, da beim Abbrechen in der Regel große Hebelkräfte auf dieser Verbindung lasten. Der Nachteil dieser Methode liegt darin, dass die Kristalle nicht immer an der Sollbruchstelle spalten. Die andere Variante verwendet eine spezielle Spaltvorrichtung, wie sie z.B. in [77] beschrieben wird. Dabei wird der Kristall von einer Klinge und einem Widerlager umschlossen und durch Verfahren der Klinge gespalten. Die Abbildung 3.4 zeigt das CAD<sup>1</sup>-Modell der für die verwendete UHV-Anlage entwickelten Spaltvorrichtung. Bei der Klinge handelt es sich um einen Teil einer Rasierklinge, die sich aufgrund der speziellen Härtung und Klingenschärfe als besonders geeignet erwiesen hat. Es hat sich gezeigt, dass die mittlere Terrassenbreite bei Verwendung der Spaltvorrichtung geringer ist. Deshalb ist abzuwägen, ob,

---

<sup>1</sup>engl. **C**omputer **A**ided **D**esign

wie im Fall von Wachstumsstudien, eher große Terrassen notwendig sind oder ob der Vorteil durch ein sicheres Spalten ohne die Gefahr einer unbrauchbaren Spaltfläche überwiegt.



**Abbildung 3.4:** CAD-Modell der verwendeten Spaltvorrichtung. Das hakenförmige Widerlager verhindert dabei Belastungen an der Verbindungsstelle von Kristall (grün) und Probenhalter. Die (Rasier)Klinge (rot) wird durch einen Spindeltrieb (schwarz), der über die gezeigte UHV-Drehdurchführung angetrieben wird, bewegt. Anders als in [77] wird in diesem Aufbau nur ein CF38-Flansch für die Installation benötigt.

### 3.3 Verdampfer für Moleküle

Im folgenden werden, nach einer Einleitung zu den Grundlagen der Molekülpräparation im UHV, die Designmerkmale, der Aufbau und Test des im Zuge dieser Arbeit neu entwickelten Verdampfers [78] beschrieben. Der Übersicht halber werden detaillierte technische Beschreibungen und Grundlagen sowie Anweisungen zum Bau im Anhang A.1 behandelt.

### 3.3.1 Grundlagen der Molekülpräparation im UHV

Die definierte und reproduzierbare Präparation von Molekülen im Submonolagenbereich unter UHV-Bedingungen erfolgt in der Regel durch Sublimation oder Verdampfen der Moleküle und anschließende Adsorption aus der Gasphase auf dem Substrat. Die Methode für das Sublimieren der Moleküle im UHV hängt sehr stark von dem Dampfdruck der Moleküle ab. Der Dampfdruck  $p$  wird durch die Exponentialfunktion 3.1 bestimmt.

$$p = c \cdot e^{-\frac{\lambda}{RT}} \quad (3.1)$$

Die Wärmemenge  $\lambda$ , die zum Verdampfen eines Mols des entsprechenden Materials notwendig ist, als auch die Konstante  $c$  sind dabei im Gegensatz zur Gaskonstante  $R$  materialspezifisch. In der Literatur werden Dampfdrücke anstatt durch entsprechende Gleichungen meistens in Abhängigkeit der Temperatur  $T$  in so genannten Dampfdruckkurven wiedergegeben.

Material	Dampfdruck (Pa)	Temperatur (°C)
Cu-Phthalocyanin	0,038	384
Wolfram	0,013	2757
Molybdän	0,013	2167
Chrom	0,013	1103
Titan	0,013	1452
Wasser	2339	20

**Tabelle 3.1:** Dampfdrücke bei verschiedenen Temperaturen für Materialien, die typischerweise im UHV bzw. in den beschriebenen Experimenten verwendet werden. Die hochschmelzenden Metalle Wolfram und Molybdän werden oft im Bau von Verdampferquellen oder Probenheizungen verwendet. Darüber hinaus ist Wolfram ein gängiges Tiegelmateriale. Titan und Chrom sind Verdampfermaterialien, die aus Elektronenstrahlverdampfern auf die Kraftsensoren aufgebracht werden. Cu-Phthalocyanin ist ein Beispiel für eine Komplex-Verbindung, die durch Sublimation aus einem Tiegel präpariert wird. Wasser ist als dünner Film auf allen Gegenständen vorhanden und muss durch entsprechendes Ausheizen beim Einschleusen von Material in die UHV-Anlage entfernt werden.

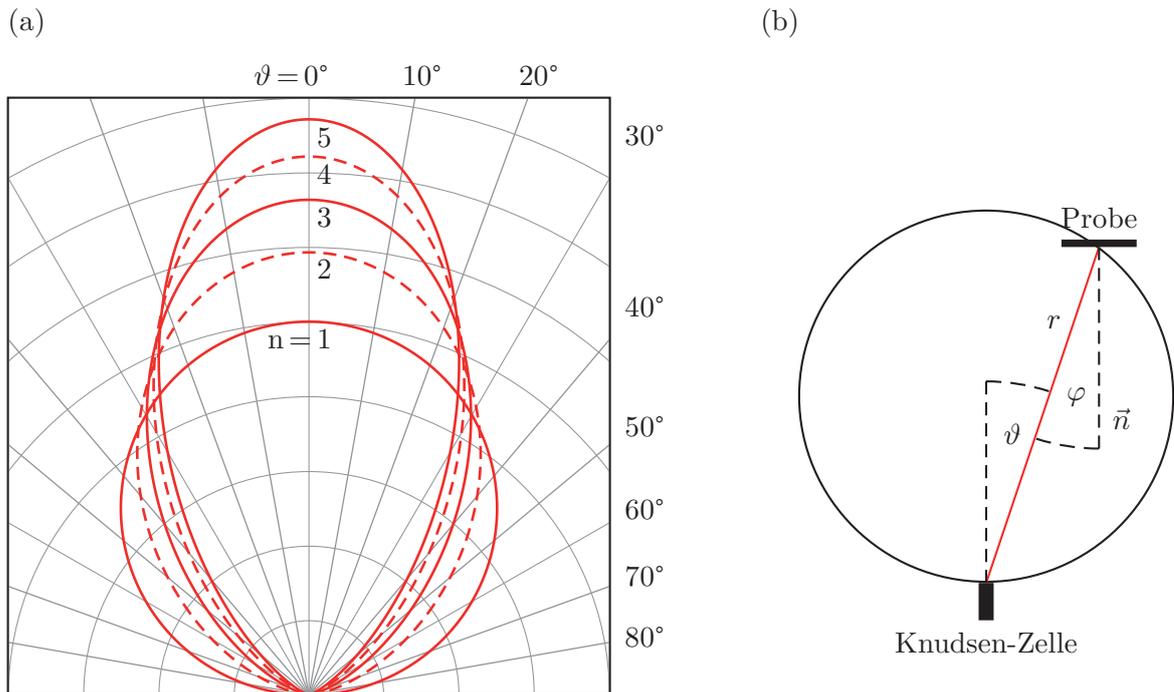
In der Tabelle 3.1 sind die Dampfdrücke einiger Materialien, die typischerweise im UHV oder als Verdampfermaterial in den folgenden Experimenten verwendet werden, angegeben. Um dazu einen Vergleich mit einem Molekül zu geben, das schon in verschiedenen Arbeiten [79–82] im UHV präpariert wurde, ist auch der Wert für Cu-Phthalocyanin angegeben. Dampfdrücke für das Co-Salen Molekül, das im Fokus dieser Arbeit steht, sind leider nicht verfügbar. Für ein besseres Verständnis und um ein Beispiel für Materialien zu geben, die

zur Präparation nicht als Pulver, sondern als Flüssigkeit vorliegen, ist darüber hinaus auch ein Wert für Wasser angegeben. Sind die Dampfdrücke bei Raumtemperatur schon so hoch, dass ein Stoff, ähnlich wie im Fall des Wassers, in einer Vakuumumgebung sublimiert bzw. verdampft wird für die Präparation kein Verdampfer benötigt. Man verwendet einen kleinen Rezipienten für das Verdampfungsgut, der über ein Dosierventil mit der UHV-Anlage verbunden ist. In allen anderen Fällen werden die Moleküle als Verdampfungsgut in einen Tiegel gefüllt, der *in situ* soweit erwärmt wird, bis der zur Präparation geeignete Dampfdruck erreicht wird. Die Tiegelöffnung ist dabei auf das Substrat gerichtet, wobei je nach Tiegelgeometrie verschiedene Abstrahlcharakteristiken vorherrschen. Bei Oberflächenquellen, wie z.B. Schiffchenverdampfer oder Knudsen-Zellen, folgt die Abstrahlcharakteristik dem Lambertischen Gesetz und kann analog einem Lambert-Strahler betrachtet werden. Die Intensität  $I$  ist dabei proportional  $\cos(\vartheta) \cdot I_0$ . Unter Knudsen-Zellen versteht man einen Tiegel mit einer, im Vergleich zur Oberfläche des Verdampfungsguts, sehr kleinen Austrittsöffnung, wie er in Abbildung 3.6 a) gezeigt wird. Beim Erhitzen stellt sich in Knudsen-Zellen ein Gleichgewichtsdruck ein, wodurch an der Austrittsöffnung die Charakteristik einer Oberflächenquelle entsteht [83]. Im Gegensatz dazu ist die Abstrahlcharakteristik bei Tiegeln (Abbildung 3.6 b)), die im Vergleich zur Knudsen-Zelle eine große Austrittsöffnung aufweisen und somit keinen Gleichgewichtsdruck innerhalb des Tiegels aufbauen, proportional zu  $\cos^n(\vartheta) \cdot I_0$ .

Neben der Abstrahlcharakteristik ist die Orientierung und der Abstand  $r$  der Substratoberfläche zur Tiegelöffnung für die Anzahl der Moleküle, die auf ihr adsorbiert werden können, entscheidend. Für den Einfluß der Substratorientierung ergibt sich auch hier aus der Geometrie eine einfache Proportionalität ( $\propto \cos(\varphi)$ ), wobei  $\varphi$  der Winkel zwischen der Flächennormalen  $\vec{n}$  des Substrats und der Sichtlinie zur Tiegelöffnung im Abstand  $r$  (Abbildung 3.5) ist. Die Abstandsabhängigkeit ergibt sich, wenn man die Substratoberfläche als Raumwinkelement  $dA$  auffasst zu:

$$\Omega = \frac{dA}{r^2} \quad (3.2)$$

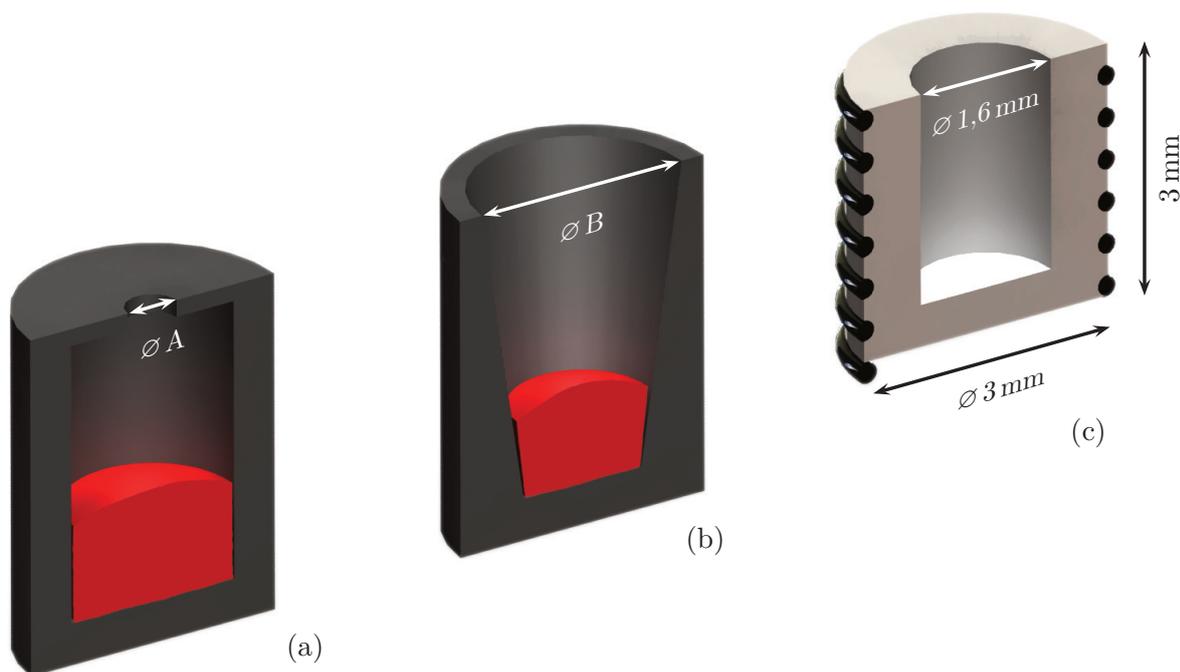
Dabei ist zu beachten, dass der Abstand, in dem die gleiche Strahlungsdichte herrscht, nicht für alle Raumwinkel  $\Omega$  gleich ist. Der Anteil an den Molekülen, die auf der Substratoberfläche ankommen und anschließend auch adsorbieren, hängt von Faktoren wie Temperatur, Substrateigenschaften, kinetischer Energie der Moleküle, etc. ab. Der Anteil des adsorbierten Materials wird durch den Haftkoeffizienten  $X$  ( $0 < X < 1$ ) beschrieben.



**Abbildung 3.5: a)** Abstrahlcharakteristik für verschiedene Tiegelformen. Der Fall  $n=1$  entspricht dabei dem der Knudsen-Zelle (Lambert-Strahler) für den die Intensität proportional zu  $\cos(\vartheta) \cdot I_0$  ist. Für andere Tiegelformen kann sich durch die Geometrie eine eher keulenförmige Abstrahlcharakteristik ergeben ( $n > 1$ ). Die Intensität ist in dem Fall proportional zu  $\cos^n(\vartheta) \cdot I_0$ . **b)** Die Anzahl von Molekülen, die auf das Substrat auftreffen, wenn ein Winkel zwischen der Flächennormalen  $\vec{n}$  des Substrats und der Sichtlinie zum Tiegel  $r$  größer Null vorhanden ist, ist proportional zu  $\cos(\varphi)$ .

Für eine saubere Präparation im UHV ist es aber nicht nur entscheidend, dass entsprechend viele Moleküle aus dem Verdampfungsgut auf dem Substrat adsorbiert werden, sondern auch, dass im Verhältnis dazu möglichst wenig andere Atome und Moleküle adsorbieren. In nachfolgenden Texten werden diese Adsorbate als Fremdadsorbate bezeichnet. Um dieses zu erreichen ist es bei allen Verdampfungsprozessen wichtig, dass möglichst nur das Verdampfungsgut erhitzt wird und alle anderen Bauteile so kalt wie irgend möglich bleiben um eine Adsorbat-Desorption von ihren Oberflächen zu minimieren. Dies wird insbesondere wichtig, wenn man in einer kryogenen Umgebung verdampft, da die kalten Oberflächen als Kühlfallen wirken und ein Erwärmen weitaus mehr Adsorbate freisetzt als in Teilen der UHV-Anlage, die Raumtemperatur haben.

In dem in den Abbildungen 3.1 und 3.2 abgebildeten Versuchsaufbau besteht die Problematik darin, dass es keine kommerziell erhältlichen Verdamp-



**Abbildung 3.6:** **a)** Knudsen-Zelle, die durch ihre im Vergleich zur Oberfläche des Verdampfungsguts sehr kleinen Austrittsöffnung die Charakteristik einer Oberflächenquelle zeigt. **b)** Schema eines Tiegels, der durch die große Öffnung keinen Gleichgewichtsdruck aufbaut und eine Abstrahlcharakteristik proportional zu  $\cos^n(\vartheta) \cdot I_0$  hat.  $n$  wird durch die Geometrie des Tiegels bestimmt. **c)** Prinzip des im Experiment verwendeten Tiegels. Der Tiegel selbst besteht aus einer Keramik, die an der Aussen-seite ein Gewinde aufweist, in das die Heizwendel “geschraubt“ wird. Der Tiegel wird später nur über die beiden Enden der Heizspirale gehalten und hat keinen weiteren Kontakt zu anderen Bauteilen.

fer sowie keine aus der Literatur bekannten Eigenbauverdampfer [84–86] gibt, mit denen in der vorhandenen experimentellen Anordnung auf das gekühlte Substrat aufgedampft werden kann. Die Geometrie des KT-RKM im Kryostaten und der umgebenden UHV-Kammer ist derart, dass ein im RKM eingesetzter Probenhalter und somit auch die Substratoberfläche senkrecht zu den Flanschen an der Vakuumkammer steht. Es wäre zwar denkbar, einen von zwei CF100-Sichtfenster so umzubauen, dass man unter einem extrem flachen Winkel von etwa  $5^\circ$  aufdampfen könnte; dies ist jedoch in Kombination mit einem großen Abstand von ca. 400 mm zwischen Flansch und RKM eine schlechte Lösung. Im Abschnitt zu den Grundlagen der Verdampfer wurden die Abhängigkeiten vom Winkel  $\varphi$  und Abstand zwischen Verdampfer und Substratoberfläche ausführlich diskutiert. Vergleicht man nun den Abstand vom verwendbaren Flansch und RKM mit der Oberfläche des Substrats von etwa 2 bis  $7 \text{ mm}^2$  und berücksichtigt den flachen Aufdampfwinkel, so ergibt sich, dass

auch bei einer sehr keulenförmigen Abstrahlcharakteristik nur ein Bruchteil der Moleküle auf dem Substrat landen. In der Praxis führt dies, anders als bei der nachfolgend vorgestellten Lösung, zu einem vergleichsweise hohen Verbrauch an Verdampfungsgut, welches größtenteils auf Teilen der Anlage und des RKM landet, wo es auch zu Problemen führen kann. Wenn zum Beispiel die in [34] beschriebene Glasfaser oder die Walkerpiezos zu stark verschmutzt werden, könnte dies im ersten Fall Auswirkungen auf die Signaldetektion und im Falle der Piezos Spannungsüberschläge zur Folge haben. Der Einsatz eines an einem Transferstab angebrachten Verdampfers, der, wie in [85] beschrieben, zur Probenpräparation direkt vor das RKM gefahren werden kann, könnte dieses Problem zwar reduzieren, ist jedoch nur mit dem gleichzeitigen Verlust des für die Bedienung des RKM wichtigsten Sichtfensters möglich (siehe Abbildung 3.2 b)).

Um dies zu vermeiden und direkt, das bedeutet aus kurzer Entfernung und senkrecht, auf das gekühlte Substrat im RKM präparieren zu können, wurde daher ein Verdampfer entwickelt, der anstelle des Kraftsensors gegenüber der Probe in das RKM eingesetzt werden kann. Die Ausschnittsvergrößerung in Abbildung 3.2 a) zeigt die Geometrie, wobei zu ergänzen ist, dass der Abstand zwischen Kraftsensoraufnahme und Probenaufnahme etwa 11 mm beträgt. Nach der Präparation wird dieser Verdampfer dann wieder durch einen Kraftsensor ersetzt. Die Herausforderung war, einen entsprechend kleinen Verdampfer zu entwickeln, der neben den geometrischen noch einer Reihe weiterer Anforderungen genügen musste:

- eine Tiegeltemperatur von bis zu 400 °C erreicht;
- die Nachrüstung sollte ohne Änderungen am RKM auskommen um die Leistung des RKM nicht zu gefährden und Ausfallzeiten zu vermeiden;
- weder die Basistemperatur des RKM von 8,3 K noch die Standzeit des Kryostaten durfte signifikant verschlechtert werden;
- eine bestmögliche thermische Entkopplung des bis zu 400 °C heißen Verdampfertiegels von dem 8.3 K kalten RKM;
- die durch Strahlung entstehende Erwärmung des RKM sollte klein sein;
- die Materialien müssen sowohl den thermischen Belastungen durch die großen Temperaturgradienten als auch den mechanischen Kräften, die durch den Einsatz eines mechanischen Greifarms auftreten, widerstehen;

- alle Materialien müssen UHV-kompatibel sein und dürfen auch beim Betrieb des Verdampfers nicht ausgasen;
- das Tiegelmateriale sollte möglichst inert sein um Reaktionen mit dem Verdampfungsgut zu vermeiden;
- die Aufdampfbraten auf dem Substrat sollten reproduzierbar sein;
- zumindest der Tiegel sollte *in situ* transportabel sein um einen Austausch oder ein Nachfüllen des Verdampfungsguts über die Schleusenkammer zu ermöglichen;
- mehrere Tiegel sollten *in situ* in einer Art Magazin zur Verfügung stehen.

### 3.3.2 Design des Verdampfers

Ausgehend von diesen Anforderungen wurde das in Abbildung 3.6 c) gezeigte Design entwickelt. Es wird dabei auf ein Prinzip zurückgegriffen, das schon bei den Verdampfern für die RT-Präparation Anwendung fand. Ein Tiegel aus Keramik, der das pulverförmige Molekülmaterial aufnimmt, wird mittels eines Heizleiters, der ihn spiralförmig umgibt, erhitzt.

Der Vorteil dabei ist, dass das Tiegelmateriale inert ist und zugleich den Isolator zwischen den einzelnen Windungen des Heizleiters bildet. Praktisch wird diese Methode umgesetzt, indem auf die Aussenseite des Tiegels ein M3-Gewinde geschnitten wird, das dann in einen spiralförmigen Heizleiter "geschraubt" wird. Dazu wird vorher eine Spirale aus einer Widerstandslegierung (Ni60/Cr16) [87] hergestellt, deren Innendurchmesser etwas kleiner als der Durchmesser der Gewindegänge im Tiegel ist. Dies führt dazu, dass der Heizleiter sehr stramm um den Tiegel liegt, was sich positiv auf den thermischen Kontakt auswirkt. Der Tiegel wird in diesem Aufbau nur über den Heizleiter gehalten und hat ansonsten keinen Kontakt zu anderen Bauteilen. Dies sorgt dafür, dass im Wesentlichen der Tiegel geheizt wird, was die notwendige Heizleistung minimiert. Gleichzeitig reduziert sich damit sowohl die Problematik des Aufheizens anderer Bauteile durch direkten Wärmeübertrag als auch durch Wärmestrahlung. Um die Strecke zwischen der Heizspirale und den Kontakten, an denen sie befestigt wird, bei minimalem Bauraum möglichst lang zu gestalten, werden die Enden der Heizspirale, wie in der Abbildung 3.7 gezeigt, wiederum zu Spiralen gewickelt.

Die Materialauswahl für den Tiegel unterliegt durch die speziellen Betriebsbedingungen einigen Einschränkungen. Das Tiegelmateriale muss



**Abbildung 3.7:** a) Foto eines fertig aufgebauten Verdampfers bestehend aus Tiegel, Heizwendel und Grundplatte. Um den Weg zwischen Tiegel und Grundplatte zu verlängern ist die Heizwendel seitlich vom Tiegel abermals zu Wendeln geformt. Die Heizwendel wurde durch Punktschweißen an den Stiften der Grundplatte befestigt. b) Kraftsensor auf einem Kraftsensorhalter. Die Gesamtlänge der Grundplatte sowie des Kraftsensorhalters beträgt 12 mm.

- UHV-tauglich sein;
- thermisch den Temperaturen der Heizspirale standhalten, d.h. eine maximale Dauergebrauchstemperatur von minimal 400 °C haben und kurzzeitig, je nach maximalem Heizstrom, Temperaturen bis zu 1000 °C widerstehen können, ohne übermäßig auszugasen (der Schmelzpunkt des Heizleiters liegt bei 1350 °C);
- isolierend sein, damit die Heizwendel direkt um den Tiegel herum geführt werden kann;
- inert sein, damit es nicht zu Reaktionen mit dem zu verdampfenden Material kommt;
- eine möglichst hohe thermische Leitfähigkeit haben, um einen guten Wärmeübertrag und damit eine möglichst homogene Temperaturverteilung in kurzer Zeit zu erreichen;

	Shapal-M	Macor	Bornitrid	Wolfram
<b>el. Widerstand</b> ( $\Omega$ cm)	$10^{12}$	$10^{14}$	$10^{11} - 10^{14}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$
<b>Wärmeleitfähigkeit</b> (W/mK)	90	1,7	15 - 50	173
<b>max. Temperatur</b> <sup>1</sup> (°C)	1900	1000	950 - 2000	3410
<b>Druckfestigkeit</b> (N/mm <sup>2</sup> )	1177	343	30 - 120	$3,1 \cdot 10^5$
<b>Elastizitätsmodul</b> ( $\cdot 10^5$ N/mm <sup>2</sup> )	1,9	0,62	0,2 - 0,35	4,1

**Tabelle 3.2:** Eigenschaften keramischer Materialien, die als Werkstoff für den Tiegel prinzipiell geeignet sind. Wolfram ist als häufig verwendetes metallisches Tiegelmaterial zum Vergleich aufgeführt.

- aufgrund der Formgebung möglichst einfach, d.h. mit normalen spanenden Drehmaschinen, zu bearbeiten sein.

Die ersten vier Anforderungen schränken die Liste der Materialien auf eine Reihe keramischer Werkstoffe ein. Der letzte Punkt reduziert diese Liste weiter auf die in Tabelle 3.2 angegebenen Keramiken Bornitrid, Macor und Shapal-M. Shapal-M, eine Mischung aus Aluminiumnitrid und Bornitrid, hat mit 90 W/mK eine, im Vergleich zu den anderen möglichen Werkstoffen, sehr hohe Wärmeleitfähigkeit und wird daher als Tiegelmaterial verwendet. Zudem ist es wesentlich resistenter gegen mechanische Belastungen als die anderen Keramiken. Um ein Vergleichsbeispiel zu geben sind auch die Eigenschaften für Wolfram, das oft in UHV-tauglichen Verdampfern als Tiegelmaterial eingesetzt wird, in der Tabelle aufgeführt.

Im Vergleich zu anderen Heizmethoden ist die hier vorgestellte Methode für eine angestrebte Temperatur von bis zu 400 °C instrumentell am einfachsten realisierbar und sehr effektiv. Der physikalische Zusammenhang zwischen der (Jouleschen) Wärmeleistung  $P$  und dem notwendigen Heizstrom  $I$  ist wie folgt bestimmt:

$$P = I^2 R = \frac{\rho l I^2}{A} \quad (3.3)$$

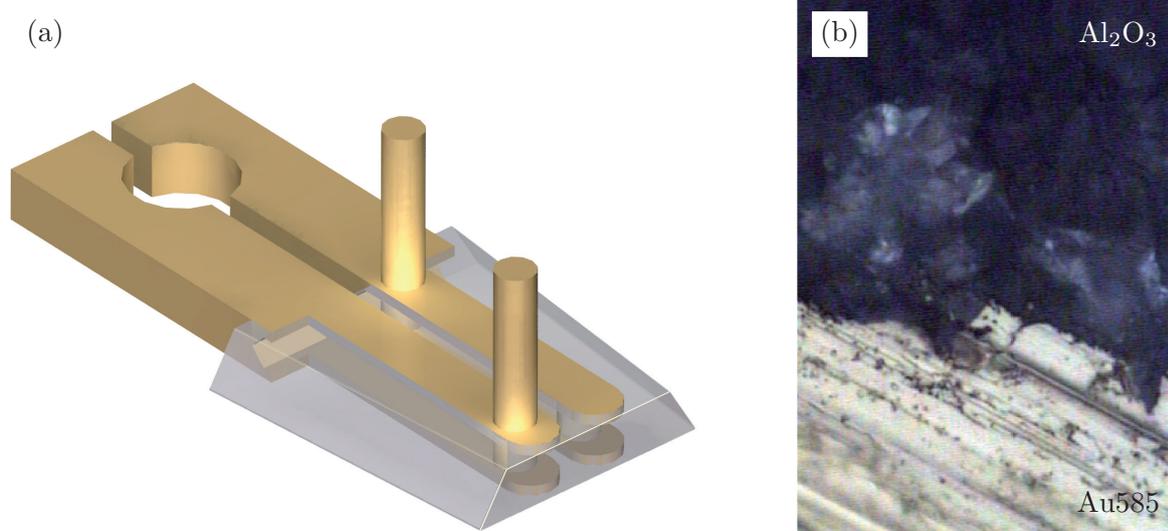
<sup>1</sup>max. Dauergebrauchstemperatur in nicht oxidierender Atmosphäre bzw. Schmelztemperatur im Fall des Wolframs

- $R$  elektrischer Widerstand ( $\Omega$ ),
- $\rho$  spezifischer el. Widerstand des Leitermaterials ( $\Omega\text{m}$ ),
- $l$  Länge des Leiters (m),
- $A$  Leiterquerschnitt ( $\text{m}^2$ ),
- $I$  Stromstärke (A),
- $P$  Wärmeleistung (W).

Der notwendige Heizstrom dimensioniert wiederum den Kabelquerschnitt der Zuleitungen für den Verdampfer. Dieser Aspekt wird am Ende dieses Abschnitts zusammen mit der notwendigen thermischen Ankopplung an den Kryostaten diskutiert.

Damit der Tiegel gegen einen Kraftsensor getauscht werden kann, müssen die Zuleitungen für die Heizspirale über lösbare Kontakte verfügen. Zusätzlich muss der Tiegel sicher und reproduzierbar im Mikroskop positioniert werden können, damit nach jedem Austausch von Kraftsensor und Tiegel die gleichen Präparationsparameter gelten. Um diese Anforderungen umzusetzen wurden zwei weitere Bauteile entwickelt; zum einen eine Kontaktklammer, auf die später in diesem Kapitel eingegangen wird, und zum anderen eine Grundplatte. Die Idee ist, den Tiegel auf der Grundplatte zu befestigen und die Platte anstelle des Kraftsensorhalters in die vorhandene Aufnahme im Mikroskopkörper zu schieben. So ist gewährleistet, dass die Tiegelöffnung immer die gleiche Position zum Substrat hat, was für eine reproduzierbare Präparation aufgrund der Winkel und Entfernungsabhängigkeit der Abstrahlcharakteristik notwendig ist. Zudem wird so der sichere Sitz im Mikroskop sichergestellt. Um gleichzeitig jedoch das Designmerkmal des nur an dem Heizleiter aufgehängten Tiegels beibehalten zu können, muss die Grundplatte zugleich zwei Kontakte bereitstellen, die einerseits zur Befestigung des Heizleiters dienen und andererseits eine Kontaktierung mit den Zuleitungen ermöglichen. Da die Grundplatte samt dem Tiegel nur mit einem mechanischen Greifarm in der Anlage bewegt werden kann, ist zusätzlich noch ein Griffstück notwendig. Dabei muss beachtet werden, dass durch den Greifarm hohe Kräfte auf das Griffstück und die Grundplatte ausgeübt werden. Um all den Anforderungen gerecht zu werden wurde eine Grundplatte entwickelt, die die Funktionen Griffstück, Kontaktierung und Sitz vereint, wie sie in der Abbildung 3.8 gezeigt wird.

Als Material werden im UHV für elektrische Kontakte, die als Stromzuleitungen dienen, meist Kupfer oder Edelstähle verwendet. Allgemein gilt, solange das Metall UHV-tauglich und für die Anwendung geeignet ist, kann es verwendet werden. Natürlich sind für Stromzuleitungen auf jeden Fall Metalle mit einem kleinen elektrischen Widerstand zu bevorzugen. Um diese Kontak-



**Abbildung 3.8:** a) Modell der Grundplatte. Der Keramikteil ist semitransparent dargestellt um den Sandwichaufbau sichtbar zu machen. Dieser Aufbau soll Verspannungen, die aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der Keramik und der Goldlegierung entstehen, kompensieren. Die beiden Goldlegierungsschichten, oben und unten an dem Keramikteil, sind einmal durch das Griffstück und am anderen Ende durch Durchgangsbohrungen im Keramikteil miteinander verbunden. b) Schnittbild der Goldlegierung - Keramik-Grenzfläche aufgenommen mit 100-facher Vergrößerung. Es sind deutlich die einzelnen Korngrenzen der gesinterten Keramik zu erkennen.

te untereinander und zur restlichen UHV-Anlage zu isolieren können je nach Temperaturbereich UHV-taugliche Polymere wie Teflon, Vespel, Peek, Celazole PBI oder Keramiken eingesetzt werden. Da die aufgeführten Polymere jedoch maximal bis 375 °C (Celazole PBI) im UHV eingesetzt werden können [88, 89] und eine Verbindung mit den Kontakten nur über Verklebungen oder Schraub- / Klemmverfahren möglich ist, können sie nicht für die Grundplatte als Isolator eingesetzt werden. Somit muss die Grundplatte aus einer Keramik gefertigt werden, in die die Kontakte eingelassen werden. Die Herausforderung dabei ist, Metall und Keramik so zu verbinden, dass die Verbindung einerseits den Temperaturen und Temperaturwechseln von 8 K bis etwa 673 K standhält und andererseits mechanisch hoch belastbar ist, um den Belastungen durch den mechanischen Greifarm gerecht zu werden. Somit scheidet UHV-taugliche Kleber wie Epo-Tek H20E, TorrSeal, etc. aus. Es muss stattdessen eine direkte Metall-Keramik-Verbindung geschaffen werden.

Bei der Wahl der geeigneten Metall-Keramik-Verbindung wurden verschiedene Methoden, die im Anhang A.1 aufgeführt sind, hinsichtlich der Anwend-

barkeit evaluiert. Leider hat sich herausgestellt, dass diese Verfahren entweder ungeeignet oder nur mit einem unverhältnismäßig großen apparativen Aufwand umsetzbar sind. Daher musste eine neue Methode entwickelt werden um eine entsprechende Grundplatte zu fertigen, die allen Anforderungen gerecht wird. Ausgehend von Techniken zur Beschichtung von Metallen mit einer Keramik, wie es bei der Verblendung beim Zahnersatz mit und ohne Haftvermittler oder in der Motorentchnik beispielsweise durch Plasma-Immersion-Ionenimplantation üblich ist, wurde als Ansatz der umgekehrte Weg gewählt. Der Keramikteil sollte zuerst gefertigt werden und anschließend mit Metalleinlagen versehen werden. Da in der Zahntechnik sowohl mit Gold-Keramik- als auch Titan-Keramik-Verbindungen gute Erfahrungen bezüglich der Festigkeit vorhanden sind und beide Materialkombinationen sowohl UHV-tauglich als auch für kryogene Temperaturen geeignet sein sollten, wurden beide Kombinationen untersucht. Titan ist aufgrund seiner hohen Sauerstoffaffinität prinzipiell ein ideales Material um sich mit einer Oxidkeramik zu verbinden. Jedoch bedeutet genau diese Affinität, dass es nur im Vakuum oder einer geeigneten Schutzatmosphäre verarbeitet werden kann. Zusätzlich hat Titan mit  $54 \Omega/\text{cm}$  einen, für einen Stromkontakt, sehr hohen elektrischen Widerstand, weshalb eine Goldlegierung mit einem elektrischen Widerstand von nur  $13,6 \Omega/\text{cm}$  als Material verwendet wurde. Die Goldlegierung Au585/200 besteht aus 58,5 % Gold, 20,8 % Silber und 20,7 % Kupfer und kann durch Schleuderguss in die Keramik eingespritzt werden. Da die Legierung zu etwa 20 % aus Kupfer besteht, ist die Idee, dass es, ähnlich wie in [90] und [91] für reines Kupfer beschrieben, in Teilen zu einer eutektischen Schmelze kommt. Es ist dabei zu beachten, dass sich Kupfer als reines Metall und als Bestandteil einer Legierung wie Au585/200 sehr unterschiedlich in seinem Reaktionsverhalten zeigen kann.

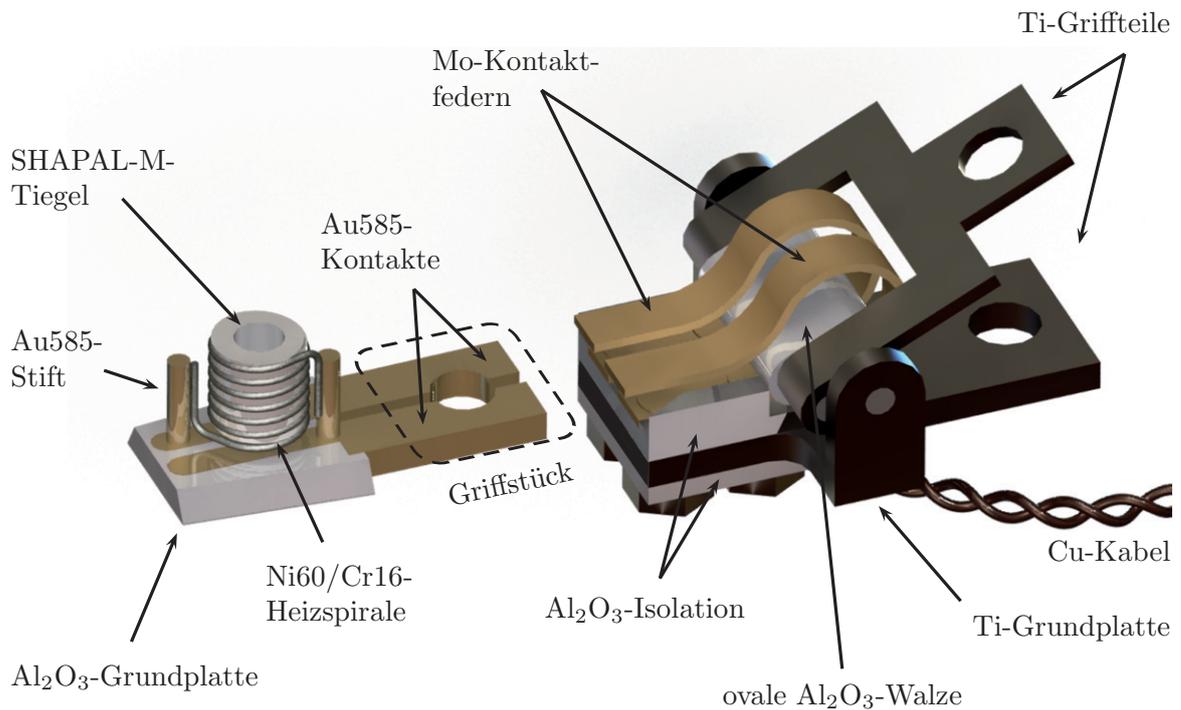
Eine genaue Anleitung zu diesem Verfahren ist im Anhang A.1.2 zu finden. Durch ein mehrstündiges stufenweises Abkühlen nach dem Guss können dabei die mechanischen Eigenschaften der Legierung soweit verbessert werden, dass sie mit denen von Edelstahl vergleichbar sind. In der Praxis hat sich herausgestellt, dass diese Materialkombination auch bei häufigen Temperaturwechseln von Raumtemperatur zu 8,3 K und mechanischer Belastung in beiden Temperaturbereichen sehr stabil ist. Dies wird auf zwei Dinge zurückgeführt: Durch die Sandwichbauweise, wie sie in dem Bild 3.8 a) angedeutet ist, wird im Zusammenspiel mit den Durchgangsbohrungen und dem Griffstück die Keramik wie von einem Band umschlossen. Dieser Aufbau hat zum einen den Vorteil, dass sich die, durch die verschiedenen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Goldlegierung und Keramik entstehenden Spannungen kompensieren. Zusätzlich, wiederum aufgrund der verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten, schrumpft die Goldlegierung beim Abkühlen nach dem Guss stärker als die Keramik, wodurch in dieser Geometrie ein Presskontakt entsteht.

Des Weiteren scheint eine Benetzung der Keramik mit der Legierung auch ohne reaktive Zusätze, wie z.B. Titan, zu funktionieren. Um dies zu überprüfen wurde eine der Sandwichkonstruktionen mit einer Diamantsäge aufgetrennt, so dass ein Schnittbild aufgenommen werden konnte. Die erste Beobachtung war, dass die Legierung auch danach fest in der Keramik saß. Wäre die Verbindung nur durch den Presskontakt möglich gewesen, hätten die Metallelemente nach dem Sägen herausfallen müssen. Aber selbst Versuche, die beiden Werkstoffe unter Zuhilfenahme einer feinen Nadel bzw. eines Skalpells zu trennen, misslingen. Für weitere Untersuchungen wurden Aufnahmen der Schnittfläche mit einem optischen Mikroskop vorgenommen. Es zeigt sich, wie in Abbildung 3.8 b) zu sehen ist, dass die Legierung die einzelnen Korngrenzen an der Keramikoberfläche sehr gut nachzeichnet. Dies spricht sehr für eine chemische Verbindung beider Materialien.

Jedoch ist dieser Schluss mit einer Einschränkung zu sehen. Die Präparation solcher Schnittflächen ist sehr schwierig, da duktile Materialien wie die verwendete Legierung sehr leicht verschmieren. Selbst Werkstofflabore, die sich schwerpunktmäßig mit solchen Grenzschichten befassen und zusätzlich noch elektronenmikroskopische Techniken einsetzen, sind aus diesem Grund mit der Interpretation solcher Bilder sehr vorsichtig, wie eine Korrespondenz mit Dr. A. Nagel von der Hochschule Aalen ergab. Für das gute Benetzungsverhalten gibt es jedoch eine mögliche Erklärung. Durch die Oxidation von Kupfer aus der Legierung mit dem Luftsauerstoff kann es zu der, in [90] und [91] beschriebenen, Bildung eines Eutektikums kommen.

Den zweiten und permanent im Kryostaten installierten Teil des Verdampfers bildet eine Kontaktklammer mit den entsprechenden Zuleitungen. Diese Kontaktklammer hat die Aufgabe, die beiden als Griffstück ausgeformten Kontakte der Grundplatte über eine UHV-Durchführung mit einer Stromquelle außerhalb des Rezipienten zu verbinden. Die Anforderungen für die Klammer sind dabei:

1. sichere Kontaktierung der Kontakte an der Grundplatte für Ströme bis 1,5 A;
2. möglichst gute thermische Ankopplung der Zuleitungen an den Kryostaten;
3. möglichst wenig Wärmeeintrag in den Kryostaten;
4. sichere Bedienung beim Aufsetzen und Lösen auf das Griffstück der Grundplatte.



**Abbildung 3.9:** CAD-Zeichnung des Tiegels mit Grundplatte und der Kontaktklammer. Für den Betrieb wird die Kontaktklammer auf die als Griffstück ausgeformten Kontakte der Grundplatte gesetzt. Durch das Zusammendrücken der beiden Griffteile der Kontaktklammer werden die Molybdän-Federn, die klammerseitig die Kontakte bilden, auseinander gedrückt, wodurch ein reibungsfreies Aufsetzen auf die Kontakte der Grundplatte möglich wird. Beim Loslassen der Griffteile schließen sich die federnden Kontakte automatisch fest um das Griffstück der Grundplatte. Die Kupfer-Zuleitungen sind auf der Rückseite der Kontaktklammer mit vier M1-Schrauben, die gleichzeitig die einzelnen Klammerbauteile zusammenhalten, befestigt.

Während die ersten drei Punkte vor allem bei der Dimensionierung der Zuleitungen entscheidend sind, spiegelt sich der letzte im Design der Klammer wieder. Das Problem besteht darin, dass die Grundplatte im Gegensatz zu den Kraftsensorhaltern nicht federnd konstruiert werden kann. Durch die Geometrie und den leicht federnden Werkstoff klemmen die Kraftsensorhalter fest in der entsprechenden Aufnahme im RKM. Die Grundplatte hält hingegen nur aufgrund der Reibung in der Aufnahme. Das Aufsetzen einer Klammer auf das Griffstück mit dem mechanischen Greifarm stellt auch kein Hindernis dar, da die Grundplatte dabei nur fester in die Aufnahme geschoben wird. Beim Lösen der Klammer besteht jedoch die Gefahr, dass auch die Grundplatte samt Tiegel aus der Aufnahme gezogen wird, wenn die Reibung zwischen Klammer

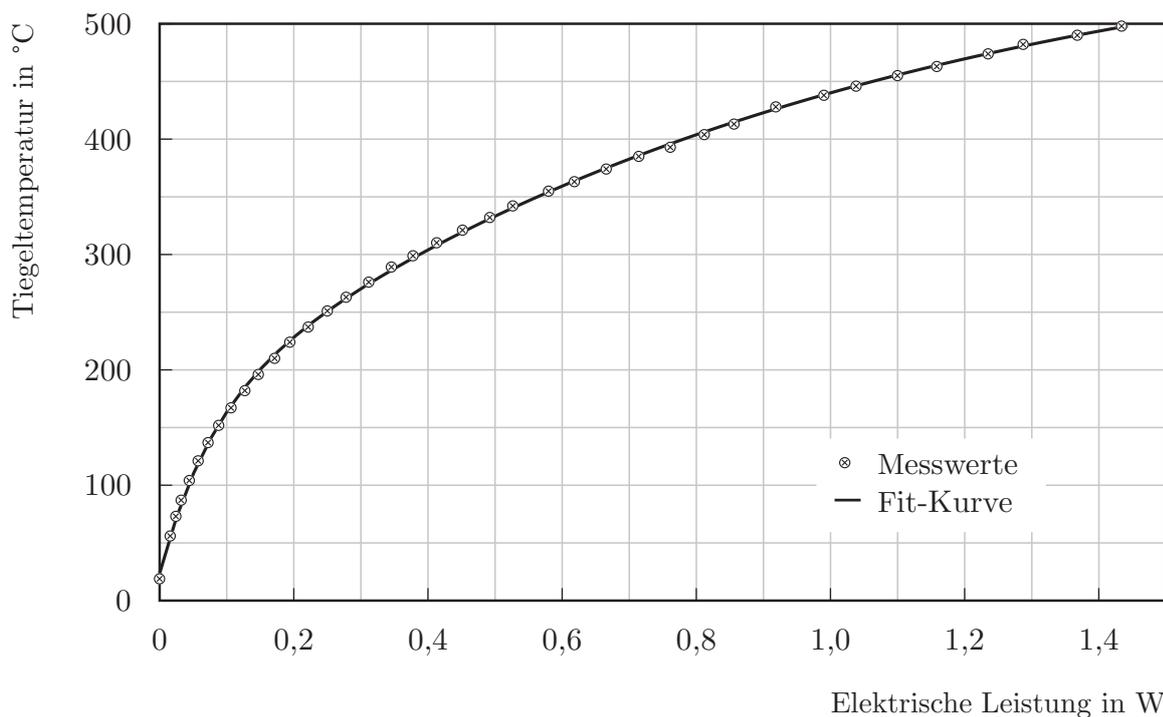
und Griffstück diejenige zwischen Grundplatte und Aufnahme übersteigt. Aus diesem Grund ist die Klammer, wie in Abbildung 3.9 zu sehen, so aufgebaut, dass, wenn sie mit dem Greifarm bedient wird, die beiden als Federn ausgebildeten Kontakte geöffnet sind und sich automatisch beim Lösen des Greifarms schließen. Wenn die Klammer nicht für die Kontaktierung eingesetzt wird, kann sie in einer Halterung aus Teflon in der Aussparung/Zugangsöffnung (siehe Abbildung 3.2b)) im  $^4\text{He}$ -Tank des Kryostaten gelagert werden. Da für die Klammer mehr Bauraum zur Verfügung steht, sind die Keramik- und Metallkomponenten im Gegensatz zur Grundplatte konventionell durch einfache Verschraubungen zusammengefügt. Dies ist zum einen in der Konstruktion einfacher und zum anderen werden so oder so Punkte benötigt um die Zuleitungen an den Kontakten der Klammer zu befestigen. Für die Konstruktion wurden die nichtmagnetischen Materialien Titan, Molybdän und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verwendet, so dass es beim Betrieb des Magnetfeldes im Kryostaten keine unerwünschten Effekte seitens der Klammer gibt. Für die Zuleitungen werden zwei miteinander verdrillte 0,355 mm starke, Polyimid beschichtete Kupferkabel verwendet, die am Ende mit Lötflanschen an die Klammer geschraubt werden. Dabei ist zu beachten, dass viele Lote die Eigenschaft haben bei kryogenen Temperaturen zu verspröden, was in Kombination mit Bewegungen der Lötstelle, wie sie beim Aufsetzen und Lösen der Klammer entstehen, zu Wackelkontakten führt. Um dies zu vermeiden, wird eine Lotlegierung aus 95 % Zinn und 5 % Antimon eingesetzt. In Untersuchungen [92] konnte gezeigt werden, dass die Zugfestigkeit dieser Legierung mit sinkender Temperatur steigt. Aufgrund des Anteils an Antimon spricht eigentlich der entsprechend niedrige Dampfdruck gegen einen Einsatz der Legierung im UHV. Jedoch ist zu beachten, dass die Gesamtmasse der Lötstellen sehr gering ist und dass die Temperatur im Messbetrieb 77 K beträgt, wodurch ein Ausgasen ausgeschlossen wird.

Anders als man intuitiv erwartet, werden die Zuleitungen nur am  $\text{LN}_2$ -Strahlungsschild thermisch abgefangen und dann in den  $^4\text{He}$ -Teil des Kryostaten geführt. Auf ein thermisches Abfangen der Zuleitungen im  $^4\text{He}$ -Teil wird verzichtet. Die Überlegung ist, dass im vorliegenden Design der Verdampfer nur für die Präparation in das Mikroskop eingesetzt wird und somit die Zuleitungen lediglich beim Betrieb des Verdampfers mit dem Mikroskop verbunden werden müssen. Ansonsten ist es ausreichend sie im  $^4\text{He}$ -Teil des Kryostaten, thermisch durch ein Stück Teflon isoliert, zu lagern. Eine Lagerung der Zuleitungen außerhalb des  $^4\text{He}$ -Teils wäre noch sinnvoller, führt jedoch durch die viel größere Kabellänge, die bewegt wird, zu großen Problemen hinsichtlich der Bedienbarkeit. Folglich gibt es dann zwar Bauteile im  $^4\text{He}$ -Teil, die etwa  $\text{LN}_2$ -Temperatur haben, jedoch ist die Oberfläche der Zuleitungen und der an ihnen befestigten Kontaktklemme so klein, dass die von ihr ausgehende Strahlungs-

wärme keinen messbaren Einfluss auf die Standzeit des  $^4\text{He}$ -Teils oder dessen Basistemperatur hat. So wird eine zusätzliche Wärmebrücke zwischen dem  $^4\text{He}$ -Teil und dem Strahlungsschild des Kryostaten weitestgehend vermieden.

### 3.3.3 Test und Leistungsfähigkeit des Verdampfers

Vor dem Betrieb des Verdampfers im Kryostaten der UHV-Anlage wurden einige Tests in einer separaten Vakuumkammer durchgeführt. Diese Tests dienen dazu, die Tiegeltemperatur des Verdampfers in Abhängigkeit der elektrischen Leistung zu bestimmen. Es sei darauf hingewiesen, dass diese Tests in einer Umgebung mit Raumtemperatur erfolgten, so dass die Tiegeltemperatur in einem kryogenen Umfeld, in dem der Verdampfer über die Grundplatte gekühlt wird, geringer ausfallen kann. Aufgrund des Designs, bei dem der Tiegel nur von dem Heizleiter gehalten wird, wirkt sich dies aber eher auf die Aufheizzeit als auf die Endtemperatur aus. Die Temperaturmessung wird mit einem Thermopaar (Typ K) durchgeführt, das sich anstatt des Verdampfungsguts im Tiegel befindet. Da die Abmessungen des Tiegels mit 3 mm in Höhe und Durchmesser sehr klein sind, er durch die Wicklungen des Heizleiters keine homogene Oberfläche hat und die Temperaturen im Bereich von 50 - 400 °C liegen, scheiden andere kontaktlose Verfahren, wie die Verwendung von Pyrometern, aus. Es ist zu erwarten, dass durch die Kabel des Thermopaars sich wiederum ein Fehler ergibt, da über sie Wärme abgeführt wird. Aus diesem Grund wurden sehr dünne Thermoelemente mit einem Durchmesser von je 0,125 mm verwendet. Auf eine detaillierte Fehlerbetrachtung wurde aber verzichtet, da an dieser Stelle nur eine erste Charakterisierung des Verdampfers angestrebt war. Für die späteren Präparationen ist ohnehin eine zusätzliche Eichung des Verdampfers erforderlich, auf die später eingegangen wird. In Abbildung 3.10 ist die Tiegeltemperatur gegen die elektrische Leistung aufgetragen. Wie der Kurve zu entnehmen ist, erreicht der Tiegel schon bei einer Leistung von 0,8 W (0,52 A / 1,54 V) eine Temperatur von 400 °C. Diese Temperatur ist für die Präparation der angedachten Moleküle völlig ausreichend, zumal dafür nur etwa 1/3 des Stromes  $I_{\text{max}}$  angelegt wurde, für den die Zuleitungen konzipiert sind. Wie sich später aber noch herausstellen wird, ändern sich Standzeit und Basistemperatur des Kryostaten bei dieser Konfiguration jedoch nicht bzw. nicht messbar, so dass auf eine Verkleinerung des Kabeldurchmessers verzichtet wird um noch Leistungsreserven vorzuhalten. Die Aufheizzeit für die 400 °C liegt bei etwa 240 s, was für die spätere Präparation ebenfalls akzeptabel ist. Andernfalls könnte mit einer gesteuerten Stromquelle eine Strom-/Zeitkurve vorgegeben werden, die das Aufheizen durch einen höheren Strom  $I$  in der ersten Aufheizphase beschleunigt.



**Abbildung 3.10:** Tiegeltemperatur in Abhängigkeit der elektrischen Heizleistung. Die Messungen für diese Kurve wurden in einer separaten Vakuumkammer vorgenommen. Anstelle des Verdampfungsguts wurde ein Thermopaar in das Reservoir des Tiegels geklemmt.

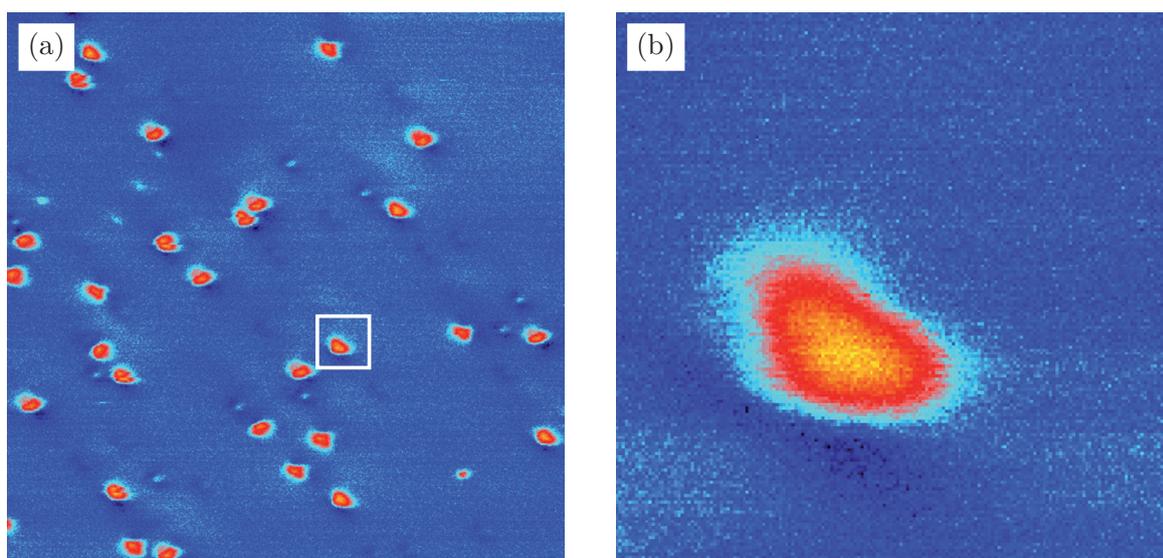
Anschließend wurde der Verdampfer im Kryostaten getestet. Dazu wurde ein mit Co-Salen gefüllter Tiegel in die UHV-Anlage eingeschleust und über Nacht bei einer Temperatur, bei der die Co-Salen Moleküle noch nicht sublimieren (ca. 150 °C), ausgeheizt. Durch die Tests zur Charakterisierung mit Temperaturen von bis zu 500 °C konnte dabei auf ein vorheriges Ausheizen des Tiegels ohne Verdampfungsgut verzichtet werden. Die Testpräparationen im Kryostaten wurden dann, wie sie in Kapitel 4.3.2 detailliert beschrieben sind, durchgeführt. Als Substrat dienten dabei Cu(111) und NaCl(001). Da man einige Versuche benötigt, um die geeigneten Präparationsparameter wie Heizleistung und Aufdampfzeit zu bestimmen und um am Ende reproduzierbar Submonolagenbedeckungen zu erreichen, bietet sich zuerst ein leicht zu reinigendes Substrat wie Cu(111) an. Um anschließend jedoch beurteilen zu können, ob der Verdampfer auch geeignet ist einzelne Moleküle auf einem Isolator zu präparieren, wurden weitere Versuche auf dem NaCl(001)-Substrat unternommen. In Abbildung 3.11 ist das Ergebnis einer solchen Präparation gezeigt. In Bild 3.11 b) kann man auf  $50 \times 50 \text{ nm}^2$  eine Anzahl von 29 statistisch verteilten bogenförmigen Objekten erkennen, die voneinander getrennt adsorbiert sind, was einer Bedeckung von 1,16 Objekten auf  $100 \text{ nm}^2$  entspricht.

In Bild 3.11 c) sind desweiteren Messdaten eines  $5 \times 5 \text{ nm}^2$  großen Bereichs gezeigt, der eines dieser Objekte aufweist. Aufgrund ihrer Form sowie ihrer Größe können diese Objekte als Co-Salen Moleküle identifiziert werden, die sehr ähnlich auch in Messungen mit einem Rastertunnelmikroskop auf einem NaCl/Cu(111)-Substrat abgebildet wurden [23]. Wie die Orientierung der einzelnen Moleküle zu interpretieren ist wird ausführlich in Kapitel 5.2 beschrieben. Wichtig bei der Bewertung der Leistungsfähigkeit des Verdampfers ist eine andere Größe, die Anzahl der Fremdadorbate. In den Daten können verschiedene, meist runde Objekte eindeutig von den Molekülen unterschieden werden. All diese Objekte werden als Fremdadorbate gezählt, deren Rate mit 0,76 Adsorbaten pro  $100 \text{ nm}^2$  kleiner ist als die der Co-Salen Moleküle. Die Standzeit des Kryostaten und die Basistemperatur des RKM haben sich durch die Nachrüstung nicht messbar verschlechtert. Auch scheint die RKM-Temperatur beim Präparieren im Wesentlichen durch die geöffnete Blende in den Strahlungsschilden bestimmt zu sein. Durch das Öffnen der Blenden steigt die Temperatur auf 27 K, was in etwa der Temperatur während des Betriebs des Verdampfers entspricht. Die eigentliche Substrattemperatur während der Präparation ist unbekannt. Es ist anzunehmen, dass sie aufgrund der Wärmestrahlung und des geringen Abstands zum Tiegel von etwa 4 mm größer als 27 K ist. Dies ist unkritisch, solange die einzelnen Moleküle auf der Substratoberfläche nicht aggregieren.

### 3.3.4 Ergänzende Techniken

In Zukunft kann auf Grundlage dieses Verdampferdesigns sehr einfach ein Verdampfer entwickelt werden, der zur Präparation von einzelnen Metallatomen auf dem gekühlten Substrat dient. Dazu wird analog zu dem in [93] beschriebenen Verdampfer eine dünne Wolframwendel aus einer Glühlampe anstelle des Tiegels mit Heizleiter zwischen den beiden stiftförmigen Goldkontakten befestigt (siehe Abbildung 3.12). Ein Punktverschweißen ist an dieser Stelle jedoch nicht ratsam, da die Schmelzpunkte von Wolfram und der verwendeten Goldlegierung Au585/200 etwa  $2580 \text{ °C}$  auseinander liegen. Es ist besser, die Wolframwendel in kleinen Sägeschlitzen oder feinen Bohrungen in den Goldkontakten einzuklemmen.

Die Wolframwendel wird als Direktstromheizung betrieben und erreicht, sofern sie nur dünn genug ausgelegt ist, die notwendige Temperatur um Metalle zu verdampfen. Das zu präparierende Metall wird als dünner Draht in der Wendel deponiert und anschließend durch Erhitzen der Wendel geschmolzen, sodass es die Wendel benetzt. Dabei ist zu beachten, dass nur Metalle verwendet werden können, die nicht mit Wolfram legieren. Die Zuleitungen



**Abbildung 3.11:** a) Darstellung eines Bereichs von  $50 \times 50 \text{ nm}^2$  der Probenoberfläche. Es können 29 Co-Salen Moleküle, die in verschiedenen Richtungen orientiert sind, deutlich anhand ihrer charakteristischen Form erkannt werden. Die Moleküle sind, genau wie die Fremdadorbate, die als kleinere, in der Regel runde Objekte erscheinen, statistisch auf der Oberfläche verteilt. b) Ausschnittvergrößerung des in a) durch den Kasten markierten Bereichs. Für diese Darstellung wurden nur Messdaten in einem Bereich von  $5 \times 5 \text{ nm}^2$  aufgenommen um eine größere laterale Auflösung zu erreichen. Abbildungsparameter für a) und b):

$$f_0 = 185773,1 \text{ Hz} \quad \Delta f = -0,66 \text{ Hz} \quad A_0 = 5,3 \text{ nm} \quad U_{\text{Bias}} = -0,85 \text{ V}$$

der Kontaktklemme sind bis zu einer Stromstärke von 1,5 A getestet und erste Versuche in einer separaten Vakuumkammer haben gezeigt, dass es prinzipiell möglich ist unter den oben genannten Randbedingungen einen solchen Verdampfer zu betreiben. Problematisch ist der sich bei dem Aufschmelzvorgang des Metalls stark ändernde Widerstand des Verdampfers. Zu Beginn dieser Prozedur sind die meisten der Wendelwindungen durch den eingelegten Draht kurzgeschlossen. Beim Schmelzen des Metalls ändert sich dies sprunghaft und somit auch der Gesamtwiderstand. Dabei kommt es sehr leicht zu einer Überlastung der Wendel, falls der Strom nicht rechtzeitig begrenzt wird.

Eine zweite Technik wurde angedacht, die notwendig ist, wenn ein solcher Verdampfer überkopf bzw. in einer Lage eingesetzt werden soll, in der das Verdampfungsgut herausfällt, wie es in anderen UHV-Anlagen der Fall sein kann. Dazu wird die Öffnung des Verdampfers nach dem Befüllen mit Verdampfungsgut mit Glaswolle verschlossen. Andere Forschungsgruppen<sup>1</sup> haben mit dieser

<sup>1</sup>A. Kühnle, Johannes Gutenberg Universität Mainz



**Abbildung 3.12:** Photographie eines Verdampfers, der anstelle eines Tiegels einen aus einer Halogenlampe entnommenen Wolframdraht heizt. Durch ein Beschichten des Drahts mit einem nicht mit Wolfram legierenden Metall kann so ein Verdampfer aufgebaut werden, der dazu geeignet ist einzelne Atome auf einer gekühlten Probe zu deponieren.

Technik gute Ergebnisse erzielt und prinzipiell spricht nichts dagegen, wobei durch die zusätzlich erhitzte Oberfläche sehr wahrscheinlich mehr Fremdadorbate auf der Probe die Folge sind, insbesondere da für Glas im UHV bekannt ist, dass es sehr gut Wasser bindet.



# Kapitel 4

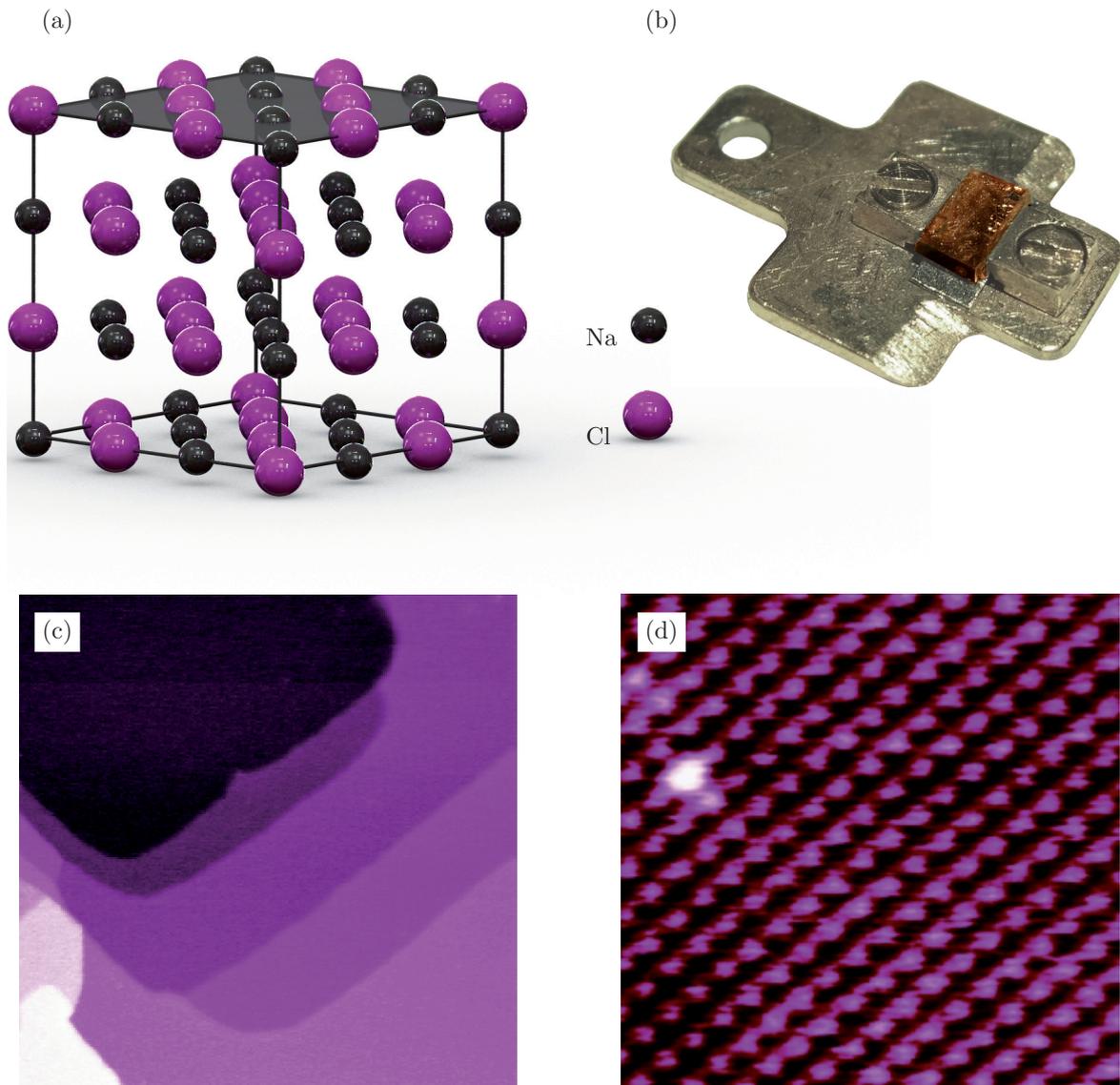
## Präparation der Probensysteme und der Kraftsensoren

Die Untersuchung einzelner Moleküle auf Oberflächen stellt hohe Anforderungen an die Präparation der Proben: Zum einen an die Präparation der Substrate, auf denen die Moleküle später aufgebracht werden, und zum anderen an die Reinheit der Molekülsubstanz und die Technik, mit der diese präpariert wird. Ziel ist es, bei allen Präparationsschritten die Kontamination der Probe durch Fremdadsorbate so gering wie möglich zu halten.

### 4.1 Substrate und deren Präparation

#### 4.1.1 Natriumchlorid - NaCl(001)

Natriumchlorid ist ein Ionenkristall, der in der nach ihm benannten Natriumchlorid-Struktur kristallisiert. Dabei handelt es sich um ein kubisch-flächenzentriertes Gitter mit einer zweiatomigen Basis. Die beiden Basisatome sind dabei, wie es in Abbildung 4.1 gezeigt wird, um eine halbe Gitterkonstante  $a$  zueinander versetzt. Damit hat jedes Ion sechs Ionen des jeweils anderen Elements als nächste Nachbarn. Die Elektronenkonfiguration der Ionen im Kristallgitter ist dabei für die Natriumionen  $[\text{He}] 2s^2 2p^6$  und für die Chlorionen  $[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$ . Die Gitterkonstante liegt im Fall von Natriumchlorid bei 563 pm [94], die Bandlücke nach [95] bei 8,97 eV. An der (001)-Oberfläche des Kristalls ist die erste Atomlage nach [96] um 27,6 pm relaxiert und die Cl-Ionen sind gegenüber den Na-Ionen nach aussen verschoben, wodurch sich eine Korugation in der Größenordnung von etwa 7 pm ergibt [96].



**Abbildung 4.1:** **a)** Gittermodell von Natriumchlorid. Die Natriumionen sind als schwarze Kugeln und die Chlorionen als violette Kugeln dargestellt. Die in den Experimenten genutzte (001) Ebene ist durch die graue Fläche markiert. **b)** Foto einer NaCl-Probe. Der Einkristall ist im wesentlichen transparent. Hier erhält der Kristall seine Färbung durch die seitlich und auf der Rückseite aufgebracht Kupferschichten. **c)**  $600 \times 600 \text{ nm}^2$  großer Ausschnitt eines NaCl-Substrats vor dem Aufbringen der Moleküle. Dieses Spaltfläche wurde durch "Abbrechen" im Vakuum erzeugt, wodurch sich eine insgesamt sehr flache Topographie mit sehr großen Terrassen, die durch monoatomare Stufen getrennt sind, ergibt. **d)**  $5 \times 5 \text{ nm}^2$  der Oberfläche aufgenommen mit atomarer Auflösung. Der sehr hell erscheinende Defekt an der linken Bildseite beweist, dass es sich hier um wahre atomare Auflösung handelt.

Abbildungsparameter für:

c):	$f_0 = 187784,2 \text{ Hz}$	$\Delta f = -3,7 \text{ Hz}$	$A = 14,5 \text{ nm}$	$U_{\text{Bias}} = -1 \text{ V}$
d):	$f_0 = 186572,9 \text{ Hz}$	$\Delta f = -2,6 \text{ Hz}$	$A = 10,2 \text{ nm}$	$U_{\text{Bias}} = 0 \text{ V}$

### 4.1.2 Präparation von NaCl(001)

Das Ausgangsmaterial für die Präparation von geeigneten NaCl(001)-Oberflächen im UHV sind NaCl-Einkristalle, die von den Firmen Mateck [97] oder Korth [98] bezogen werden. Die Abmessungen dieser Kristalle sind bei Anlieferung  $3 \times 3 \times 16 \text{ mm}^3$ . Nach dem Befeilen der Kristalle und vor dem Aufkleben auf den Probenträger und Einschleusen in die UHV-Anlage wird eine Kupferschicht aufgedampft. Der Grund dafür ist folgender: Es ist bekannt, dass, wenn man Isolatoren im UHV spaltet, auf den entstehenden Spaltflächen Ladungen zurückbleiben [77], die die anschließenden Messungen durch starke elektrostatische Wechselwirkungen mit der Messspitze behindern. Das gängige Verfahren, um diese Ladung zu neutralisieren oder abfließen zu lassen, ist den Kristall nach dem Spalten zu heizen und so die Beweglichkeit der Ladung zu erhöhen. Der Kupferfilm dient dazu die isolierte Strecke von der späteren Spaltfläche zum leitfähigen Probenträger zu minimieren.

Nach dem Einschleusen des Probenhalters mit aufgeklebtem Kristall in die UHV-Anlage wird dieser für eine Stunde auf etwa  $320 \text{ }^\circ\text{C}$  geheizt um alle Kontaminationen, die bis zu dieser Temperatur desorbieren, zu entfernen. Anschließend wird der Kristall gespalten. Nach dem Spaltvorgang wird der Probenträger abermals für eine Stunde geheizt. Bei diesem zweiten Heizen wird die Temperatur auf etwa  $285 \text{ }^\circ\text{C}$  reduziert um sicherzustellen, dass möglichst nichts mehr von den heißen Oberflächen desorbiert und auf der Spaltfläche landet. Das fertige Substrat kann nun zur weiteren Probenpräparation verwendet werden.

### 4.1.3 Nickeloxid - NiO(001)

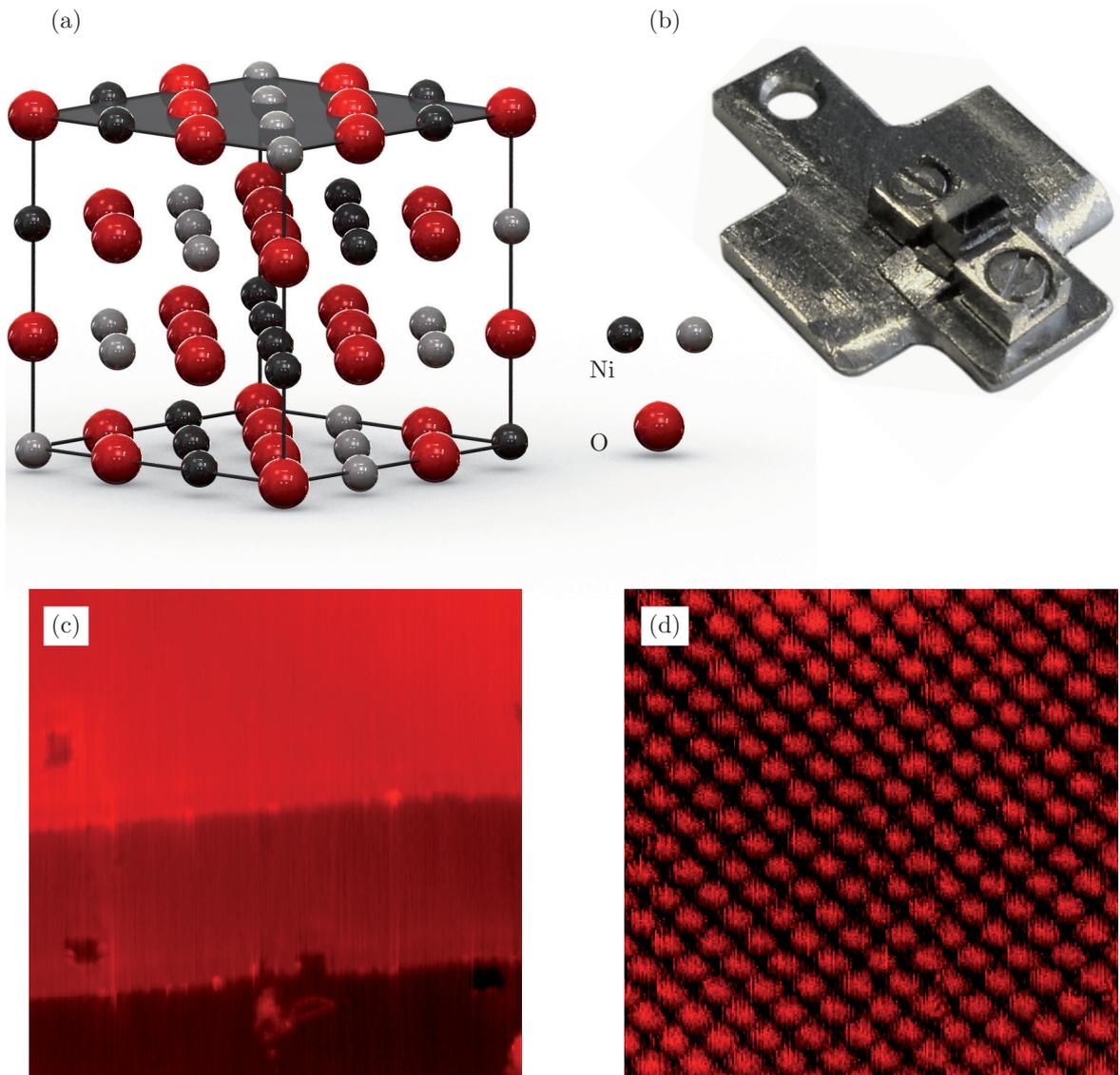
Nickeloxid hat, wie in Abbildung 4.2 a) dargestellt, Natriumchlorid-Struktur, so dass auf der (001)-Ebene Nickel- und Sauerstoffatome schachbrettartig mit einer Gitterkonstanten  $a$  von  $417 \text{ pm}$  [99] angeordnet sind. Bei der Ausbildung der Bindungen innerhalb des Gitters kommt es zu einem Ladungstransfer zwischen Nickel und Sauerstoff, so dass deren Elektronenkonfiguration (Nickel  $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ , Sauerstoff  $[\text{He}] 2s^2 2p^4$ ) verändert wird. Die Bindung hat ionische und kovalente Anteile, wobei letztere durch die  $s$ - und  $p$ -Orbitale bestimmt werden. Die stärker lokalisierten  $3d$ -Orbitale bewirken durch Ladungstransfer mit den  $2p$ -Orbitalen des Sauerstoffs den teils ionischen Charakter der Bindung und die große Bandlücke von  $3,8 \text{ eV}$  [99], die Nickeloxid zu einem Mott-Isolator macht. Darüber hinaus bestimmen die zwei ungepaarten Elektronen in den nicht gesättigten  $3d$ -Orbitalen die magnetischen Eigenschaften. Sie bewirken durch einen über die  $2p$ -Orbitale des Sauerstoffs vermittelten Superaustausch

entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen die antiferromagnetische Kopplung zwischen verschiedenen Nickelatomen. Die magnetische Struktur von Nickeloxid ist in der Abbildung 4.2 a) skizziert. Die Orientierung der magnetischen Momente der einzelnen Nickelatome wird durch zwei verschiedene Graustufen angedeutet. Die Orientierung dieser Momente ist dabei zueinander antiparallel. Die magnetischen Momente der Nickelatome einer (111)-Ebene sind zueinander parallel und zu denen der benachbarten (111)-Ebenen antiparallel. Dies hat zur Folge, dass auf der (001)-Ebene eine in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung streifenweise antiferromagnetische Orientierung der Nickelatome entsteht. Die (001)-Ebene zeigt dabei eine leichte Relaxation der Oberflächenlage von etwa 1,5% in Richtung Kristall, sowie eine leichte Korrugation durch eine Verschiebung der Nickelatome der ersten Lage  $\leq 10$  pm in Richtung Vakuum  $[100]$ . Es tritt jedoch keine Rekonstruktion auf. Damit sind jeweils alle Nickel- und Sauerstoffatome sowohl chemisch als auch strukturell identisch, womit sich die chemische Oberflächeneinheit zelle durch ihre  $(1 \times 1)$ -Symmetrie von der magnetischen mit  $(2 \times 1)$ -Symmetrie unterscheidet.

#### 4.1.4 Präparation von NiO(001)

Die NiO(001)-Oberfläche wird analog zu der NaCl(001)-Oberfläche durch Spalten eines Einkristalls im UHV erzeugt. Da NiO jedoch härter als NaCl und ein Spalten dadurch schwerer ist, werden Einkristalle mit einer kleineren Grundfläche von nur  $2 \times 2$  mm<sup>2</sup> anstelle der  $3 \times 3$  mm<sup>2</sup> im Fall des NaCl verwendet. Die Kristalle werden von der Firma Mateck [97] bezogen.

Zur Befestigung des NiO auf den Probenträgern gibt es zwei Möglichkeiten. Zum einen kann das gleiche Klemmverfahren, wie es auch für NaCl verwendet wird, eingesetzt werden. Die Gewindelöcher in den Probenträgern zur Befestigung der seitlichen Halter müssen dann entsprechend der kleineren Kristallgrundfläche angepasst werden. Ein zweites Verfahren wurde von N. Plock in seiner Diplomarbeit [76] entwickelt. Dabei wird der NiO-Einkristall mit einer kleinen Menge einer AgCu-Legierung auf den Probenträger aufgeschmolzen. Das Verfahren hat den großen Vorteil, dass es korrekt durchgeführt zu einer sehr festen Verbindung führt, die in vielerlei Hinsicht als Optimum der Kristallbefestigung gelten kann. Jedoch ist der Prozeß des Aufschmelzens schwer zu kontrollieren und führt auch bei großer Erfahrung relativ oft zu unbrauchbaren Ergebnissen. In den später beschriebenen Experimenten und Zitaten wurden beide Arten der Kristallbefestigung verwendet. Bezüglich der Eignung für die spätere Probenpräparation und die Messungen gibt es keinen Vorzug einer der Methoden. Bei Befestigung mittels Aufschmelzen wird die Kupferbeschichtung jedoch erst nach dem Aufschmelzen aufgebracht.



**Abbildung 4.2:** **a)** Gittermodell von Nickeloxid. Die Ni-Atome sind als schwarze, bzw. graue Kugeln und die O-Atome als rote Kugeln dargestellt. Die Magnetisierung der Ni-Atome ist zwischen den schwarz und grau dargestellten Atomen antiparallel und bis auf eine leichte Verkippung senkrecht zur (001)-Ebene. Diese Ebene ist durch die graue Fläche markiert. **b)** Foto einer NiO-Probe. Der Einkristall ist, wie an der Spaltfläche zu sehen ist, schwarz. **c)**  $45 \times 45 \text{ nm}^2$  großer Ausschnitt eines NiO-Substrats vor dem Aufbringen der Moleküle. Diese Spaltfläche wurde durch “Abbrechen“ im Vakuum erzeugt, wobei im Vergleich zu NaCl eine sehr viel “rauhere“, teilweise auch sehr zerklüftete Topographie entsteht. **d)**  $4 \times 4 \text{ nm}^2$  der Oberfläche aufgenommen mit atomarer Auflösung. Die Messdaten in c) wurden aus [35] entnommen.

Abbildungsparameter für:

c):	$f_0 = 164989 \text{ Hz}$	$\Delta f = -2 \text{ Hz}$	$A = 22,5 \text{ nm}$	$U_{\text{Bias}} = 0,2 \text{ V}$
d):	$f_0 = 168361 \text{ Hz}$	$\Delta f = -23,7 \text{ Hz}$	$A = 5 \text{ nm}$	$U_{\text{Bias}} = -0,3 \text{ V}$

Die restliche Präparation verläuft analog zu der des NaCl, wobei das Vorheizen bei etwa 420 °C und das Heizen nach dem Spalten bei ca. 400 °C durchgeführt werden. Allgemein ist zu sagen, dass NiO beim Spalten sehr viel kleinere Terrassen bildet als NaCl und auch sehr viel empfindlicher auf einen schlechten Druck in der UHV-Anlage reagiert, was die Anzahl der Fremd-Adsorbate auf der Spaltfläche angeht. Der Druck sollte während der Präparation  $3 \cdot 10^{-10}$  hPa nicht überschreiten.

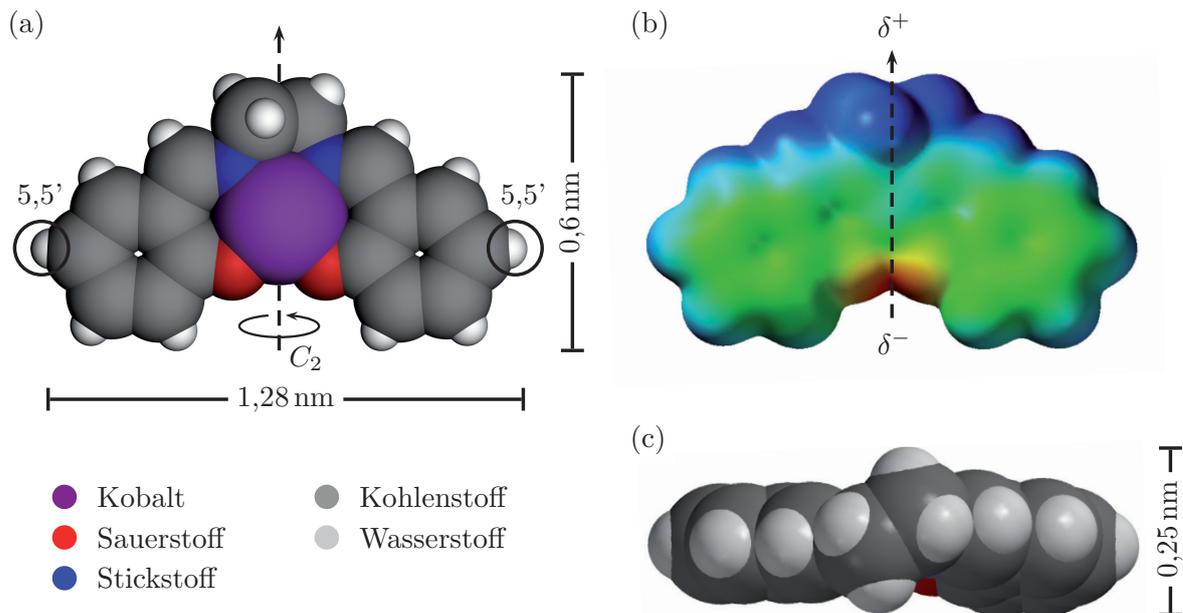
## 4.2 Das Co-Salen Molekül

Der Komplex *N,N'*-bis(salicylidenato)ethylenediamin-cobalt(II) steht im Fokus dieser Arbeit, wobei dieser Name nur einer von mehreren ist, die für den Komplex verwendet werden (siehe Anhang A.2) und schon teilweise durch Trivialnamen vereinfacht wurde. Um in diesem Text die Lesbarkeit zu erhöhen wird im folgenden nur noch der Ausdruck Co-Salen verwendet.

Dieses Molekül zählt zu den ersten Komplexen, bei denen die Fähigkeit entdeckt wurde molekularen Sauerstoff reversibel durch Koordination am Kobaltatom zu binden [17]. Dabei ändert sich die ursprünglich rot-braune Färbung zu einem braunen Farbton. Der Salenligand zählt zu den Schiff-Base-Liganden; diese werden durch Kondensation aus Aldehyden und Aminen dargestellt. Salen ist ein vierzähliger, zweifach negativ geladener Ligand, der das zentrale Metallatom annähernd quadratisch planar umgibt. Die Koordination erfolgt über zwei anionische *cis*-Sauerstoff- und zwei dative *cis*-Stickstoffatome. Die Ligandenatome stellen alle für die Bindungen notwendigen Elektronen bereit. In Abbildung 4.3 ist ein Kalottenmodell des Co-Salens in verschiedenen Ansichten gezeigt.

### 4.2.1 Eigenschaften des Co-Salens

Die Experimente an molekularen Systemen im Sonderforschungsbereich 668, im Rahmen dessen diese Arbeit angefertigt wurde, haben die Erforschung des molekularen Magnetismus zum Ziel. Dass es sich beim Co-Salen um ein paramagnetisches Molekül handelt ist daher eine grundlegende, wenn auch nicht die einzige Eigenschaft, weshalb es für die hier beschriebenen Experimente ausgewählt wurde. Betrachtet man das in Kapitel 1 vorgestellte Messprinzip der Rasterkraftmikroskopie, ist es darüber hinaus notwendig, dass das Messspitzenende des Kraftsensors möglichst direkt über alle Teile des Moleküls gerastert werden kann. Dies gilt insbesondere für das Metallzentrum des Moleküls. Soll-



**Abbildung 4.3:** **a)** Kalottenmodell des Co-Salen Moleküls. Neben den Abmessungen sind mit 5,5' zwei H-Atome markiert, die leicht durch verschiedene funktionelle Gruppen substituiert werden können. Mit  $C_2$  ist die zweizählige Drehachse gekennzeichnet, die die Chiralität des Moleküls beschreibt. **b)** Ladungsdichteverteilung des Co-Salens wie es in a) dargestellt ist. **c)** Ansicht des Co-Salen Moleküls mit Blick auf die  $C_2H_4$ -Gruppe. Es ist deutlich die Verdrehung dieser Gruppe und der Ringstrukturen gegeneinander erkennbar, wobei letztere weniger stark ausgeprägt ist. Alle Abbildungen zeigen die Struktur des Co-Salens in der Gasphase und wurden von J.-P. Klöckner zur Verfügung gestellt.

ten einzelne Teile des Moleküls gegenüber dem Messspitzenende durch andere Teile “verdeckt“ werden, ist eine Dateninterpretation sehr viel aufwändiger und nicht unbedingt eindeutig. Durch die planare Geometrie wird dieses Problem beim Co-Salen ausgeschlossen. Neben der planaren Geometrie des Moleküls sind noch weitere Eigenschaften ausschlaggebend dafür, genau dieses Molekül als erstes mittels RKM und MA-RKM zu untersuchen. Zum einen ist sowohl die Größe des Moleküls, wie sie in Abbildung 4.3 angegeben ist, als auch die Anzahl der Atome, aus denen es aufgebaut ist, so klein, dass es noch durch Sublimation und anschließende Adsorption präpariert werden kann. Andererseits ist die Anzahl der Atome ausreichend, damit die Wechselwirkungen auch bei ausschließlicher Physisorption auf isolierenden Substraten groß genug sind, so dass zumindest bei kryogenen Temperaturen einzelne, voneinander isolierte Moleküle untersucht werden können. Ein weiterer Punkt, der durch die Anzahl der Atome im Molekül bestimmt wird, ist der notwendige Aufwand für theoretische Rechnungen, die das Molekül auf einem Substrat beschreiben.

Des Weiteren ist es leicht möglich, Salene mit einem von Kobalt verschiedenen Metallatom, wie z.B. Nickel oder Eisen, im Zentrum herzustellen. Die Idee dabei ist, dass man dadurch die magnetischen Eigenschaften des Moleküls verändern kann. Das Co-Salen ist paramagnetisch mit einem Spin  $S=1/2$  am Kobaltatom. Ein Ni-Salen wäre hingegen diamagnetisch und ein Fe-Salen, je nach der Oxidationsstufe des Eisens, dia- oder paramagnetisch.

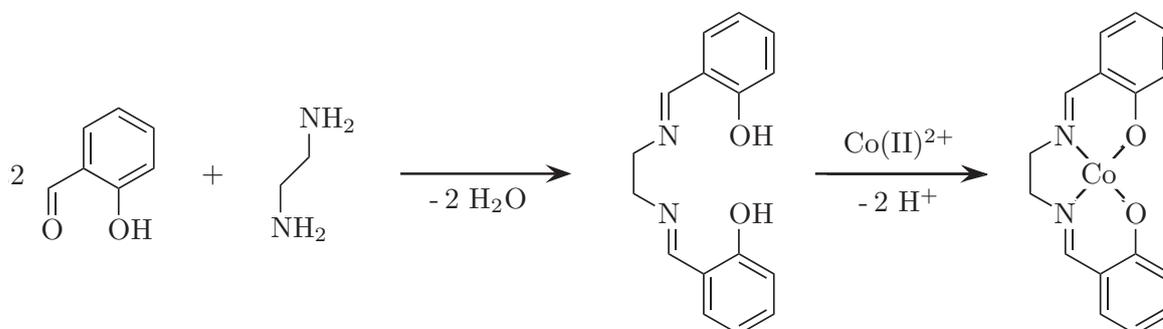
Zusätzlich lässt sich mit dem Austausch der Wasserstoffatome an den 5,5'-Positionen (siehe Abbildung 4.3 a)) durch funktionelle Gruppen wie  $\text{CH}_3$ , F, Cl, Br, I,  $\text{NO}_2$ , etc. die Elektronendichte im Molekül gezielt verändern [69]. Eine entsprechende Ladungsdichteverteilung des Co-Salens ohne funktionelle Gruppen ist in Abbildung 4.3 b) wiedergegeben. Eine weitere Eigenschaft, die jedoch nicht ausschlaggebend für die Wahl des Co-Salens war, aber in der Diskussion in Kapitel 5.2 wichtig wird, ist die Chiralität des Co-Salens. Das Wort Chiralität leitet sich aus dem griechischen ab und bedeutet soviel wie Händigkeit. Damit ist eins der allgegenwärtigsten Beispiele für Chiralität auch schon genannt. Die menschlichen Hände sind chiral. Die Chiralität ist so definiert, dass Objekte, die keine Drehspiegelachse haben als chiral und andere als achiral bezeichnet werden. Da die  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Gruppe des Co-Salens in zwei verschiedenen Winkeln zur planaren Struktur des Co-Salens (Abbildung 4.3 d)) stehen kann, gibt es eine  $C_2$ -Symmetrie. Damit ist nach dem System von Schönflies eine einzige zweizählige Drehachse, die das Molekül nach einer Drehung von  $360^\circ/2$  auf sich selbst abbildet, vorhanden (Abbildung 4.3 a)).

### 4.2.2 Synthese

Die Synthese der Co-Salen Moleküle wurde von J.-P. Klöckner am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg in der Arbeitsgruppe von Prof. M. Prosenc durchgeführt. Dabei wurde durch die Schlenk-Technik [101] konsequent für den Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit gesorgt. Teile des Synthesepfades sind in Abbildung 4.4 skizziert.

Die Synthese der Salen-Liganden erfolgt mit einer modifizierten Floriani-Synthese [14] über eine Schiff-Base-Reaktion mit einem äquivalent Ethylendiamin und zwei äquivalenten Salicylaldehyd in Ethanol. Die Salen-Liganden werden nach der Aufarbeitung und Umkristallisation in einer Komplexbildungsreaktion zu Co(II)-Salen umgesetzt. Dazu wird einer Suspension aus Kobalt(II)-acetattetrahydrat (537 mg, 2,16 mmol) und Ethanol (50 ml) eine wässrige Lösung von Salen- $\text{H}_2$  (578 mg, 2,16 mmol) und Ethanol (50 ml) unter Rühren hinzugefügt. Nach zwei Stunden im Reflux wird das Produkt filtriert und mit

kaltem Ethanol gewaschen sowie anschließend bei 150 °C über einen Zeitraum von 90 Stunden im Vakuum ( $10^{-3}$  hPa) von Nebenprodukten befreit. Das entstandene kristalline Pulver wird mehrmals aus Dichlormethan umkristallisiert.



**Abbildung 4.4:** Verkürzt dargestellter Syntheseweg für Co-Salen. Die Reaktionsgleichung wurde von J.-P. Klöckner zur Verfügung gestellt.

### 4.2.3 Kristallstruktur

Die Experimente mit dem Molekül umfassen unter anderem auch Präparationen mit großen Depositionsmengen, an denen das Wachstum des Co-Salens auf den Substraten untersucht wird. Bei der Analyse dieser Daten sind Vergleiche mit bereits bekannten Kristallstrukturen des Co-Salens [16, 102] hilfreich. Dabei gilt es jedoch zu beachten, dass diese Strukturen an Kristallen mit einem Radius von  $\sim 200 \mu\text{m}$  ermittelt wurden und somit für den Volumenkörper gelten. Solche Kristallstrukturen werden üblicherweise durch Beugung geeigneter Strahlung am Kristallgitter, in der Regel monochromatische Röntgenstrahlung, bestimmt. Dabei wurden mindestens zwei stabile Strukturen für das Co-Salen gefunden:

#### Orthorhombische Struktur aus Monomeren

Die aus acht einzelnen Monomeren bestehende orthorhombische Einheitszelle ist in Abbildung 4.5 c) abgebildet, ein Kugelstabmodell der Monomere in a). Dabei sind die Moleküle in der *ab*-Ebene in einer doppelten Zick-Zack-Struktur angeordnet. Die einzelnen Kantenlängen der Einheitszelle betragen:

$$a = 0,75 \text{ nm} \quad b = 1,38 \text{ nm} \quad c = 2,61 \text{ nm}$$

## Monokline Struktur aus Dimeren

Die monokline Einheitszelle, die aus acht in Dimeren gebundenen Molekülen besteht, wird in Abbildung 4.5 d) gezeigt, ein Kugelstabmodell der Dimere in b). Das Dimer wird durch zwei koordinative Bindungen zwischen je einem Kobalt-Atom des einen und einem Sauerstoff-Atom des anderen Moleküls gebildet. Die einzelnen Dimere sind in der Einheitszelle entlang der  $c$ -Achse in Ketten angeordnet und in der  $cb$ -Ebene leicht gekippt. Zwischen den Dimeren kommt es dabei zu Wechselwirkungen von H-C-Bindungen mit den Co-Zentren. Diese als agostisch bezeichneten Wechselwirkungen wurden erstmals von Brookhart und Green [103] beschrieben. Die Einheitszelle ist, anders als bei der orthorhombischen Struktur, schiefwinklig. Die  $a$ - und  $c$ -Achse stehen in einem Winkel von  $\gamma = 97,96^\circ$  zueinander. Die einzelnen Kantenlängen der Einheitszelle betragen:

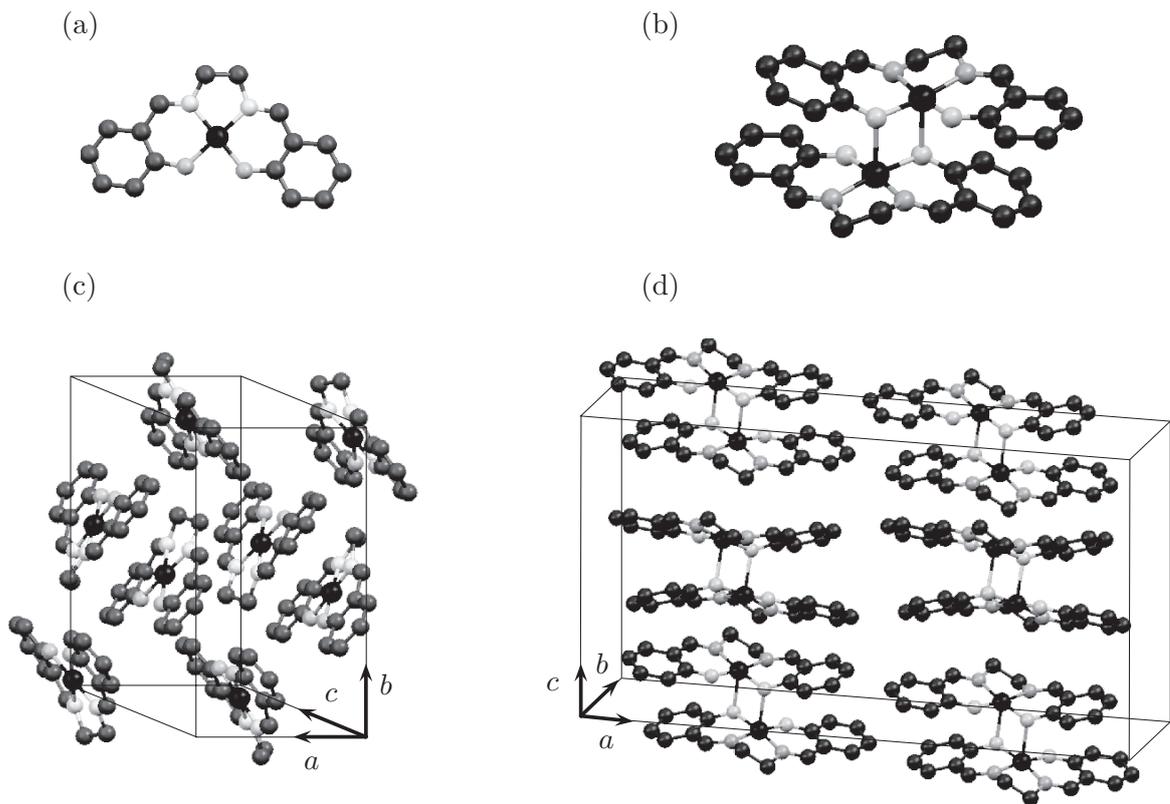
$$a = 2,64 \text{ nm} \quad b = 0,71 \text{ nm} \quad c = 1,45 \text{ nm}$$

## 4.3 Präparation der Probensysteme

Es ist bekannt, dass die Substrattemperatur einen großen Einfluß auf das Verhalten von adsorbierten Molekülen auf dem Substrat haben kann. So kann es auch schon bei Raumtemperatur zu Selbstanordnung von Molekülen kommen [105]. Je nach Experiment wird mitunter gezielt die Substrattemperatur beim oder nach dem Präparieren der Moleküle erhöht um das Wachstum der Moleküle zu beeinflussen [106]. Bei der Beschreibung der Probenpräparation wird daher im Folgenden zwischen einer Präparation bei Raumtemperatur (RT) und einer bei kryogenen Temperaturen (KT) unterschieden.

### 4.3.1 Präparation dünner Schichten

Eine Präparation bei Raumtemperatur wird wie folgt durchgeführt: Das entsprechende Substrat wird in eine Probenaufnahme eingesetzt, die etwa 70 mm über dem Tiegel angebracht ist, der mit dem entsprechenden Molekül gefüllt wird. Zwischen dem Substrat und dem Tiegel befindet sich eine Blende, die von aussen geöffnet und geschlossen werden kann. In gleicher Geometrie zum Tiegel wird eine Quarzwaage betrieben, die nicht durch die Blende verdeckt wird und zur Kontrolle der Aufdampftrate dient. Ist das Substrat eingesetzt, wird überprüft, ob die Blende geschlossen ist. Anschließend wird der Tiegel auf eine Temperatur erhitzt, bei der die Moleküle sublimieren und ein ausreichender Molekülstrahl erzeugt wird. Die Intensität des Molekülstrahls wird



**Abbildung 4.5:** **a)** Einzelnes Co-Salen Molekül, das als Monomer in der Struktur aus **c)** kristallisiert. **b)** Ein aus zwei Co-Salen Molekülen gebildetes Dimer. Es werden dabei jeweils zwischen dem Kobalt-Atom des einen und einem Sauerstoff-Atom des anderen Moleküls koordinative Bindungen ausgebildet. **c)** Orthorhombische Einheitszelle, die aus acht Co-Salen Monomeren gebildet wird. **d)** Monokline Einheitszelle; sie setzt sich aus insgesamt acht Molekülen zusammen, die in Dimeren gebunden sind. Anders als die Einheitszelle in **c)** ist diese schiefwinklig und weist einen Winkel von  $\gamma = 97,96^\circ$  zwischen der  $a$ - und  $c$ -Achse auf. Die Abbildung wurde [104] entnommen.

mit der Quarzwaage bestimmt und als Aufdampfrate in Monolagen Moleküle pro Sekunde (ML/s) angegeben. Was für das jeweilige Experiment als ausreichender bzw. geeigneter Molekülstrahl gilt ist sehr unterschiedlich. Neben der Substrattemperatur kann sich auch die Aufdampfrate auf das Wachstum auf dem Substrat auswirken. Die Aufdampfrate wird über die Tiegeltemperatur manuell geregelt. Der physikalische Zusammenhang wird durch die Formel 3.1 für den Dampfdruck beschrieben. Ist die geeignete Aufdampfrate eingestellt und konstant, wird die Blende vor dem Substrat solange geöffnet, wie es für die angestrebte Bedeckung mit Molekülen auf dem Substrat notwendig ist. Anschließend wird die Tiegelheizung abgestellt und die Probe aus der Aufnahme entnommen. Wenn für ein Experiment die Substrattemperatur nach oder während des Bedampfens mit Molekülen erhöht werden soll, ist dies über eine

Heizung, die von hinten auf den Proben/Substrathalter gepresst wird, möglich. Die Temperatur wird dabei durch Thermoelemente geregelt.

### 4.3.2 Präparation von Einzelmolekülen

Die Präparation auf Substrate, die kryogene Temperatur haben, ist im Gegensatz zur Präparation bei Raumtemperatur wesentlich zeitaufwändiger und in Teilen auch zeit- und abfolgenkritischer. Als erstes wird der Kraftsensor gegen die Tiegeleinheit des Verdampfers ausgewechselt. Anschließend wird das Substrat nach dem Nachheizen schnell und möglichst noch in erwärmtem Zustand in die kalte Probenaufnahme im KT-RKM eingesetzt. Diese Vorgehensweise gewährleistet die geringste Kontamination durch Fremdadsorbate während des Transfers. In der Probenaufnahme wird das Substrat bis auf 8,3 K abgekühlt. Die beweglichen Schilde vor der Zugangsöffnung zum Mikroskop sind dazu wieder zu schließen. Da der Temperatursensor im KT-RKM nicht direkt an der Probenaufnahme installiert ist, wird, um sicherzustellen, dass auch das Substrat komplett abgekühlt ist, solange gewartet, bis sich die Gleichgewichtstemperatur im RKM von 8,3 K wieder eingestellt hat. Jetzt kann mit dem Aufbringen der Moleküle begonnen werden. Dazu werden in einem ersten Schritt die Schilde wieder geöffnet und die Kontaktklemme auf das Griffstück der Tiegeleinheit gesetzt. Im zweiten Schritt wird mit dem mechanischen Greifarm eine Blende zwischen die Tiegelöffnung und das Substrat gehalten und der Tiegel etwa vier Minuten lang aufgeheizt. Das eigentliche Aufbringen der Moleküle erfolgt durch das Entfernen der Blende für wenige Sekunden. Nach dem Abschalten und Abkühlen des Verdampfers wird dieser wieder aus dem Mikroskop entfernt und durch einen Kraftsensor ersetzt. Die Mikroskoptemperatur steigt bei dem gesamten Vorgang auf etwa 27 K.

## 4.4 Kraftsensoren

Sowohl im RT-RKM als auch im KT-RKM werden Kraftsensoren verwendet, wie sie in 1.2 beschrieben wurden.

### 4.4.1 Präparation der Kraftsensoren

Die Sensoren werden, um sie in der UHV-Anlage handhaben zu können, am Chip mit dem UHV-kompatiblen und leitfähigen Kleber EpoTek H20E [107] auf speziellen Haltern (siehe Abbildung 3.3f)) befestigt. Diese Halter haben eine federbelastete Schwalbenschwanzführung und sorgen, wenn die Kraftsensoren in der richtigen Position auf ihnen aufgeklebt wurden, für eine korrek-

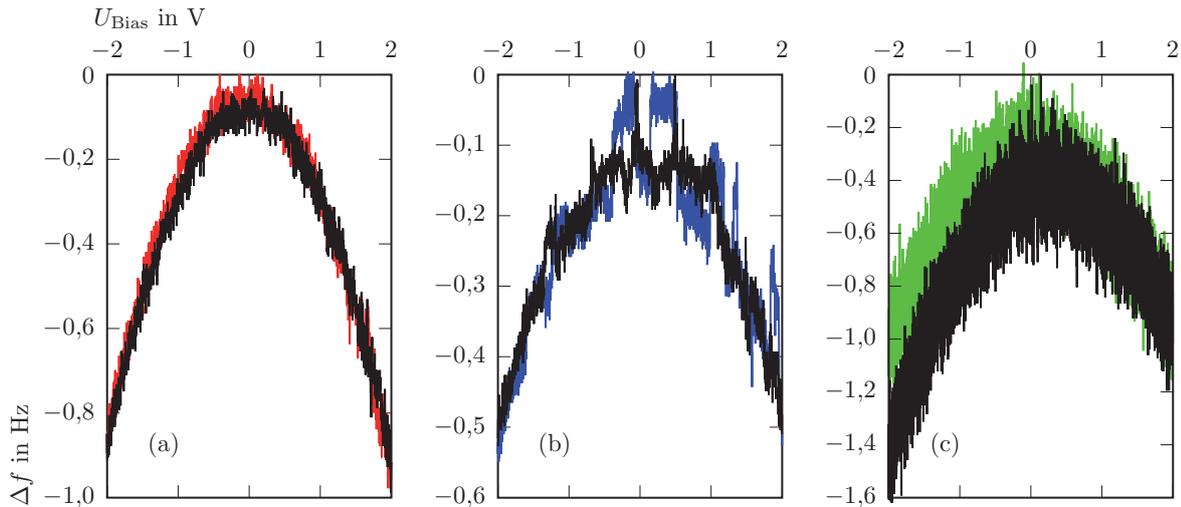
te Ausrichtung der Kraftsensoren in den RKM. Dies ist wichtig, damit die lichtbasierte Auslenkungsdetektion, wie sie in Kapitel 1.2 beschrieben wurde, funktioniert.

Die auf den Spitzenhaltern montierten Kraftsensoren werden nach dem Einschleusen in die UHV-Anlage mit verschiedenen Metallen bedampft. Es gibt je nach Experiment verschiedene Notwendigkeiten für diesen Prozeß. Alle Si-basierten Kraftsensoren weisen herstellungsbedingt oder durch Lagerung an Luft eine mehr oder weniger dicke elektrisch isolierende Oxidschicht auf. Bei Kraftsensoren des Typs SSS, mit einem sehr kleinen Spitzenradius von etwa 2 nm, bestehen, wie in Abbildung 1.4 c) erkennbar, die vordersten 100 nm der Messspitze aus Siliziumoxid. Werden wie in der vorliegenden Arbeit isolierende Proben untersucht, kann es in Verbindung mit unbehandelten Kraftsensoren leicht zu großen elektrostatischen Kräften zwischen Spitze und Probe kommen, da beide lokalisierte Ladungen aufweisen können. Kryogene Temperaturen verstärken aufgrund der geringeren Mobilität von Ladungen diese Problematik. Daher werden die Kraftsensoren mit einer wenige Nanometer dicken Metallschicht versehen, die durch einen Elektronenstrahlverdampfer aufgetragen wird. Der Metallfilm ist im Rasterkraftmikroskop über den Messspitzenhalter mit einem Kontakt verbunden, an den eine Biasspannung angelegt werden kann. Als Material kommen dabei alle Metalle in Frage, die ein möglichst glattes, geschlossenes Wachstum auf der Siliziumoxidoberfläche zeigen. In Versuchen hat sich Titan als sehr brauchbar herausgestellt, weil es besser als Chrom und das noch weniger geeignete Eisen auf Siliziumoxid haftet. Eisen und Chrom wurden zuvor in MA-RKM Experimenten verwendet. Mittlerweile wird Titan auch als Zwischenschicht für Chrom und Eisen verwendet. Dadurch werden auch bei magnetisch sensitiven Beschichtungen insgesamt besser haftende und glattere Filme erreicht.

Um diese Eigenschaften noch weiter zu verbessern, werden in neuesten Versuchen die Kraftsensoren vor der Beschichtung zusätzlich für etwa eine Stunde auf 150 °C geheizt, damit möglichst viele Adsorbate von der Oberfläche der Kraftsensoren entfernt werden können. Dazu wäre eigentlich eine noch höhere Temperatur anzustreben; diese führt jedoch zu einem starken Ausgasen bis hin zum Versagen des Klebers, mit dem die Sensoren befestigt wurden. Die Ergebnisse sind durch die sehr geringe Statistik bis jetzt leider nur subjektiv besser. Es ist jedoch ein Verfahren, das auf jeden Fall ausgiebig geprüft werden sollte, da die ersten Erfahrungen vielversprechend sind.

### 4.4.2 Charakterisierung der Kraftsensoren

Nach der Metallbeschichtung sind die Kraftsensoren bereit, um für Messungen eingesetzt zu werden. Um zu überprüfen, ob die Metallbeschichtung erfolgreich war und eine leitfähige Messspitze vorliegt, werden zu Beginn der Messung oder nach Messspitzenänderungen  $\Delta f(U)$ -Spektroskopiekurven aufgenommen. In Abbildung 4.6 sind beispielhaft sechs Spektroskopiekurven gezeigt.



**Abbildung 4.6:** **a)**  $\Delta f(U)$ -Spektroskopiekurven einer leitfähigen Messspitze mit der typischen Parabelform. Die schwarz dargestellte Kurve zeigt die Frequenzverschiebung  $\Delta f$  für eine lineare Änderung von  $U_{\text{Bias}}$  von -2 V nach 2 V, die rote Kurve den entgegengesetzten Fall. **b)**  $\Delta f(U)$ -Spektroskopiekurven einer Messspitze mit unvollständiger Metallbeschichtung. Bei der Änderung der Biasspannung von -2 V nach 2 V (schwarze Kurve) und von 2 V nach -2 V (blaue Kurve) treten Sprünge innerhalb der Kurven auf, die spontane Ladungsänderungen anzeigen. **c)**  $\Delta f(U)$ -Spektroskopiekurven einer Messspitze mit einer ebenfalls unvollständiger Metallbeschichtung. In diesem Fall tritt zwischen der Änderung der Biasspannung von -2 V nach 2 V (schwarze Kurve) und von 2 V nach -2 V (grüne Kurve) Hysterese auf, die durch nicht oder nur langsam abfließende Ladungen verursacht wird.

Die schwarz dargestellten Kurven zeigen den Verlauf der Frequenzverschiebung  $\Delta f$  in Abhängigkeit einer Biasspannung  $U_{\text{Bias}}$ , die in positiver Richtung, z.B. von -2 V zu 2 V verändert wird. Die rot, blau bzw. grün dargestellten Kurven zeigen den Verlauf bei einer Veränderung von  $U_{\text{Bias}}$  in negativer Richtung. Die Kurven in a) zeigen die Charakteristik einer leitfähigen Messspitze mit der typischen Parabelform, die Kurven in 4.6 b) und c) die von unbrauchbaren Messspitzen. Die Sprünge in den Kurven aus 4.6 b) lassen sich durch Umkonfiguration lokalisierter Ladungen auf der Messspitze erklären, was eine unvollständige Beschichtung des Messspitzenendes bedeutet. In der isolieren-

den  $\text{SiO}_x$ -Schicht können zahlreiche lokalisierte Zustände existieren, zwischen denen, abhängig von Vorzeichen und Stärke der angelegten Spannung, Elektronen hin und her tunneln können. Prinzipiell könnten auch sprunghafte Wechselwirkungen zwischen lokalisierten Zuständen der Messspitze und lokalisierten Zuständen in der Probe auftreten. Die Sprünge in den  $\Delta f(U)$ -Kurven werden aber auch bei großen Abständen und bei metallischen Proben beobachtet, so dass die Ursache als unabhängig von der Probe angesehen werden kann und eine Aussage über die Messspitze gestattet. Die Hysterese zwischen den Kurven aus 4.6 c) entsteht, wenn die Messspitze durch die Änderung von  $U_{\text{Bias}}$  aufgeladen wird und diese Ladungen durch eine unvollständige Beschichtung nur langsam abfließen können. Neben diesen Messspitzen, werden auch Spitzen beobachtet, die beide Phänomene gleichzeitig aufweisen. In jedem dieser Fälle ist die Beschichtung unvollständig und die Messspitze nur bedingt brauchbar, da keine eindeutigen Aussagen über das Material am Messspitzenende gemacht werden können.



# Kapitel 5

## Adsorption von Co-Salen auf Isolatoren

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Experimente zur Adsorption von Co-Salen Molekülen auf den isolierenden Substraten NaCl(001) und NiO(001) vorgestellt und analysiert. Beide Substrate haben, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, die gleiche Festkörperstruktur, unterscheiden sich aber hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften und vermutlich auch hinsichtlich ihrer chemischen Reaktivität mit dem sauerstoffaffinen Co-Salen Molekül. Dabei wird zwischen zwei Typen von Experimenten unterschieden. In der ersten Reihe von Experimenten wurde das Wachstum der Moleküle untersucht, wozu relativ große Bedeckungen ( $> 0,3$  Monolagen) von Molekülen bei Raumtemperatur oder leicht erhöhten Temperaturen ( $< 75$  °C) präpariert wurden. Diese Messungen wurden teilweise bereits im Rahmen zweier Diplomarbeiten [104, 108] und einer Publikation [109] veröffentlicht. Sie werden hier zusammengefasst, in Teilen hinsichtlich der Interpretation erweitert und vergleichend dargestellt. Die zweite Reihe von Experimenten, die im Mittelpunkt dieser Arbeit steht, hatte das Ziel, die Adsorption hinsichtlich Position und Orientierung der einzelnen Moleküle zu untersuchen. Dafür wurden vergleichsweise geringe Bedeckungen, im Bereich von 0,01 bis 0,02 Monolagen von Molekülen, auf etwa 27 K kalte Substrate aufgebracht. Für das Probensystem Co-Salen auf NaCl(001) wurden entsprechende Ergebnisse bereits zusammen mit Rechnungen publiziert [110]. Neben diesen Untersuchungen wurde zusätzlich dreidimensionale Rasterkraftspektroskopie an einzelnen Molekülen durchgeführt. Die so gewonnenen Daten zur Abstandsabhängigkeit der Wechselwirkung zwischen Messspitze und Probe werden am Ende des Kapitels diskutiert.

## 5.1 Wachstum von Co-Salen

Die Analyse des Wachstums der Moleküle auf den Substraten ermöglicht erste Rückschlüsse auf das Verhältnis zwischen den Wechselwirkungen von Substrat und Co-Salen Molekülen und den Wechselwirkungen der Moleküle untereinander. Je nach dem Verhältnis dieser Wechselwirkungen treten verschiedene Wachstumsformen auf (vergleiche Kapitel 2.4). Dazu wurde für beide Substrate je eine Wachstumsstudie angefertigt, deren Ergebnisse nachfolgend diskutiert werden. Die Studie für das System Co-Salen/NaCl(001) wurde von S. Fremy [108, 109] und die für Co-Salen/NiO(001) von J. Hattendorff [104] angefertigt, wobei letztere zur Zeit von J. Grenz [111] weitergeführt wird. Das Wachstum von Co-Salen auf NaCl(001) ist weitestgehend verstanden, im Gegensatz dazu sind auf dem NiO(001)-Substrat noch nicht alle Untersuchungen abgeschlossen. Es zeigt sich jedoch ein sehr unterschiedliches Wachstum auf den beiden Substraten. Die bisherigen Erkenntnisse und Messergebnisse werden bezüglich des Wachstums vergleichend diskutiert. Ein eigenes Kapitel (5.1.3) beschäftigt sich außerdem mit einer neuen tiefergehenden Analyse der Bedeutung der Stufenkanten für die Mobilität der Moleküle auf den jeweiligen Substraten und deren Einfluss auf Nukleation und Wachstum.

Im Sinne eines möglichst guten Verständnisses der Wechselwirkungen wurden im Zuge der Wachstumsstudien Präparationsparameter wie Substrattemperatur, Aufdampfmenge und Aufdampfrate gezielt variiert um die Auswirkungen auf das Wachstum zu bestimmen. Die Substrattemperatur wurde zwischen Raumtemperatur oder Temperaturen bis maximal 75 °C variiert (vergleiche Kapitel 4.3.1). Teilweise wurden die Proben auch erst nach dem Aufdampfen oder zwischen zwei Messperioden gezielt erwärmt um den Temperatureinfluss zu studieren. Bis auf wenige Ausnahmen wurden die Proben mit dem bei Raumtemperatur betriebenen RKM gemessen. In einzelnen Fällen wurden die Proben nach der Präparation auch bei 8,3 K mit dem KT-RKM gemessen um eine höhere Auflösung zu erzielen.

### 5.1.1 Wachstum auf NaCl(001)

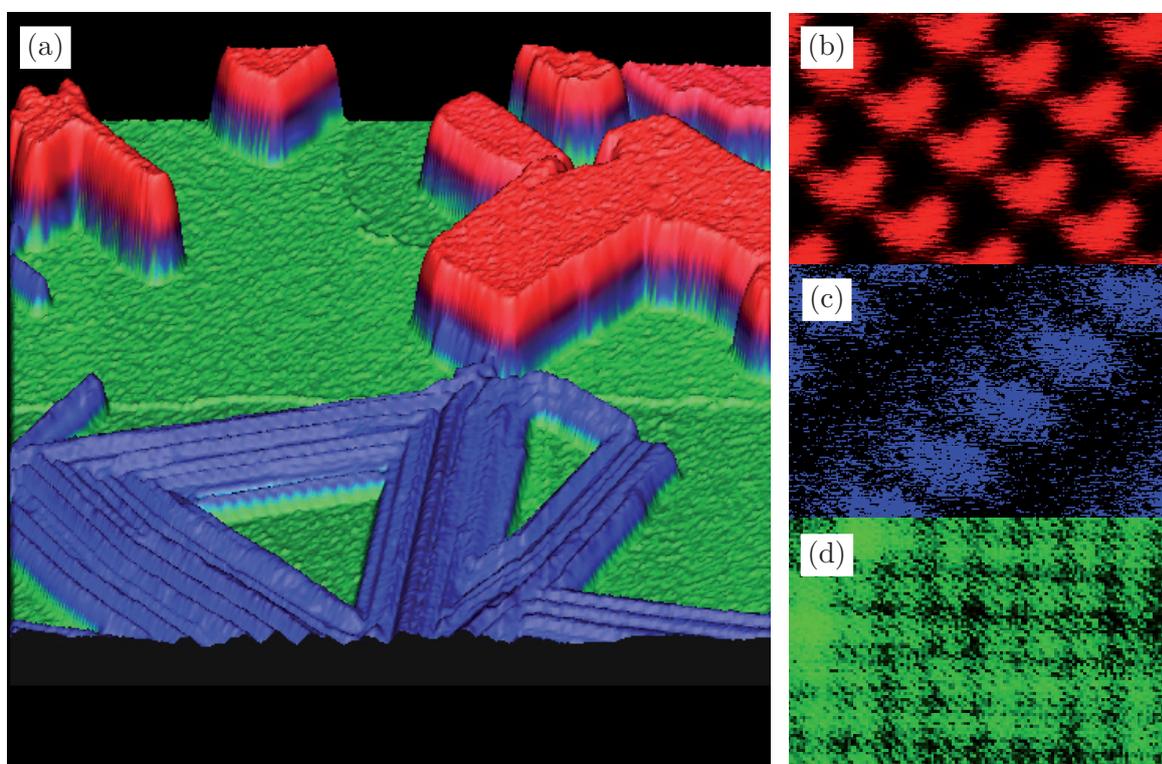
Auf der NaCl(001)-Oberfläche zeigen die Co-Salen Moleküle zwei verschiedene Wachstumsmorphologien, wie sie in Abbildung 5.1 abgebildet sind. In beiden Fällen handelt es sich um Kristallite, die an Stufenkanten zu wachsen anfangen. Messungen mit atomarer Auflösung auf den Bereichen zwischen den Kristalliten zeigen die NaCl(001)-Substratoberfläche, was bedeutet, dass diese Bereiche frei von Molekülen sind (Abbildung 5.1 d)). Im folgenden werden die

beiden Wachstumsmorphologien als “kompakte“ und “drahtförmige“ Kristallite bezeichnet. Durch Messungen auf den Oberflächen beider Kristallitformen mit molekularer Auflösung, wie sie in den Detailbildern 5.1 b) und c) zu sehen sind, lassen sich die jeweiligen Einheitszellen, aus denen die Kristallite aufgebaut sind, bestimmen. Die kompakten Kristallite weisen eine Höhe zwischen 20 nm und 40 nm auf, wachsen mit vierzähliger Symmetrie und sind entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen orientiert. Sie können scheinbar leicht über Stufenkanten im Substrat hinwegwachsen und koaleszieren mit steigender Depositionsmenge, wobei sich Korngrenzen ausbilden. Die drahtförmigen Kristallite sind im Vergleich dazu mit 2 nm bis 8 nm eher flach und zeigen eine bevorzugte Wachstumsrichtung parallel zur Substratoberfläche, meist entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen. Anders als bei den kompakten Kristalliten werden aber auch höher indizierte Richtungen wie z.B.  $\langle 120 \rangle$  beobachtet. Mit steigender Depositionsmenge bilden sich anstelle einzelner drahtförmiger Kristallite Bündel oder auch Netzwerke aus mehreren drahtförmigen Kristalliten. Die Orientierung der Bündel entspricht dabei den Vorzugsrichtungen der einzelnen Kristallite.

Variiert man die Präparationsparameter, so ergibt sich, dass mit steigender Depositionsmenge der drahtförmige Kristallittyp bevorzugt wird. Das gleiche Bild ergibt sich für steigende Depositionsraten, wobei dabei gleichzeitig die Länge der drahtförmigen Kristallite abnimmt. Wird jedoch die Substrattemperatur erhöht oder die Probe nach der Deposition von Molekülen geheizt, steigt die Zahl der kompakten Kristallite bis zum völligen Ausbleiben von drahtförmigen Kristalliten. Das gleiche Bild zeigt sich auch bei Raumtemperatur, wenn die Probe mit der Zeit “altert“.

Dies führt zu dem Schluss, dass das Wachstum der drahtförmigen Kristallite vor allem kinetisch bestimmt und damit direkt nach bzw. bei der Präparation bevorzugt ist. Die kompakten Kristallite stellen hingegen den thermodynamisch stabileren Kristallittyp dar, wodurch sich auch die Umformung mit der Zeit oder bei zugeführter Energie erklärt. Da keine Moleküle zwischen den einzelnen Kristalliten auftreten, handelt es sich dabei um ein reines Inselwachstum, was zeigt, dass die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen stärker sind als die mit dem Substrat. Vergleicht man darüber hinaus die Einheitszellen in den Aufnahmen 5.1 b) und c) mit den aus der Literatur bekannten und in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Kristallstrukturen für Co-Salen, stellt sich heraus, dass sie mit der einer monoklinen Volumenstruktur aus Dimeren übereinstimmen. Dabei unterscheiden sich die beiden Kristallitformen strukturell lediglich in der Orientierung der Dimere auf der Substratoberfläche. Die Dimere in den kompakten Kristalliten sind so orientiert, dass der  $c$ -Vektor der Einheitszelle (siehe Abbildung 4.5) in  $z$ -Richtung zeigt. Das bedeutet, dass

die Moleküle im wesentlichen parallel zur Substratoberfläche liegen, wodurch die Wechselwirkungsfläche der einzelnen Moleküle mit dem Substrat maximal ist. Im Fall der drahtförmigen Kristallite liegt der  $c$ -Vektor der Einheitszelle parallel zur Oberfläche und der  $b$ -Vektor zeigt in  $z$ -Richtung. Als Resultat dessen unterscheiden sich die bevorzugten Wachstumsrichtungen der beiden Kristallitformen, da die Richtungen, in denen die Wechselwirkungsfläche zwischen den einzelnen Molekülen maximal ist, verschieden ausgerichtet sind. Die der kompakten Kristallite liegt demnach, wie im Experiment beobachtet, in  $z$ -Richtung und die der drahtförmigen, ebenfalls wie im Experiment bestimmt, parallel zur Substratoberfläche.



**Abbildung 5.1:** a)  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  einer mit etwa 5 Monolagen Co-Salen bedampften NaCl(001)-Oberfläche (grün). Das NaCl-Substrat weist in diesem Bereich zwei monatomar hohe Stufenkanten auf, die gut an der Stufenkantenbedeckung erkennbar sind. Die restlichen Co-Salen Moleküle haben sich in Form von Kristalliten (rot und blau) zusammengelagert, so dass die grün dargestellten Bereiche weitgehend frei von Molekülen sind, wie die in d) dargestellte Messung beweist. b) - d) Die in den Abbildungen b) - d) gezeigten Strukturen wurden auf anderen, zu a) vergleichbaren, Proben aufgenommen. Sie zeigen mit molekularer bzw. atomarer Auflösung die Oberflächen der in a) gezeigten Strukturen.

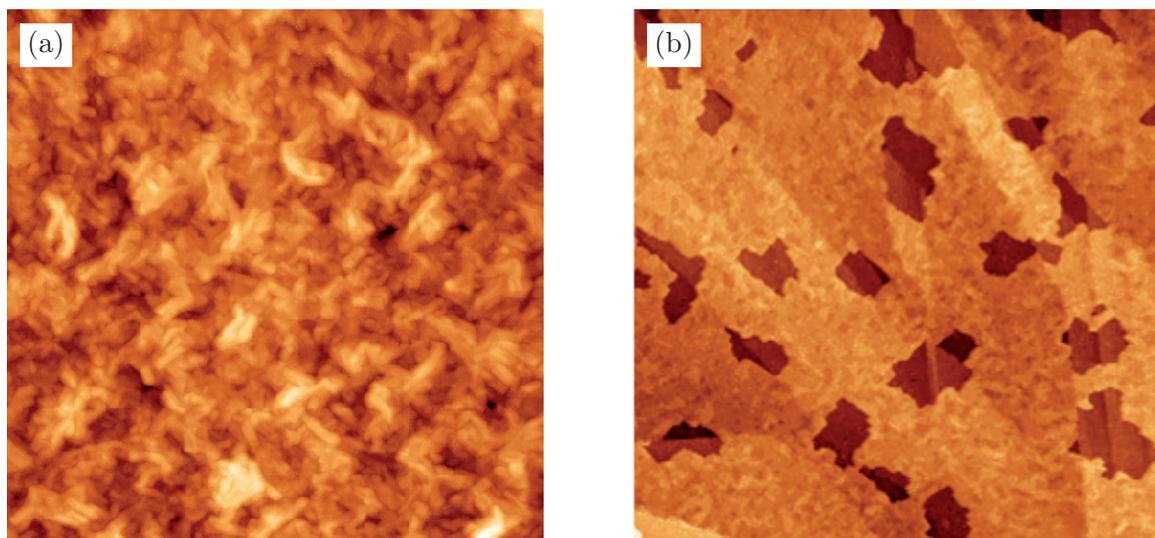
### 5.1.2 Wachstum auf NiO(001)

Das Wachstum von Co-Salen auf NiO(001) unterscheidet sich stark von dem auf NaCl(001). Bei niedriger Bedeckung wachsen die Moleküle in der Sonderform “Step-Flow-Growth“ des Frank-van der Merwe-Wachstums, wobei dies nicht an monoatomaren Stufenkanten, sondern nur an Stufenkanten einer Höhe  $h$  größer 417 nm beobachtet wird. Betrachtet man dabei die in Abbildung 5.4 gezeigte Wachstumsfront, so erkennt man einen unregelmäßigen Verlauf, der energetisch nicht ideal ist und ein deutliches Zeichen für einen kinetisch beeinflussten Prozess darstellt. Zudem bilden sich vereinzelt Inseln der gleichen Höhe auf den Terrassen, deren Form ebenfalls unregelmäßig ist. Die Höhe dieser Lage beträgt etwa 0,7 nm.

Mit zunehmender Depositionsmenge ändert sich der Wachstumsmodus vom Frank-van der Merwe-Wachstum zu einem Inselwachstum, was in Kombination als Stranski-Krastanov-Wachstum bezeichnet wird. Dabei bilden sich, wie in Abbildung 5.2 a) gezeigt ist, kleine Kristallite auf der Oberfläche, die zwischen 10 nm und 50 nm breit und 1 nm bis 3 nm hoch sind. Diese Kristallite zeigen eine Vierfachsymmetrie entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen. Genau wie im Fall des NaCl(001)-Substrats wurde auch hier der Einfluss der Temperatur auf das Wachstum studiert. Es hat sich gezeigt, dass die einzelnen Kristallite durch die Wärmezufuhr koaleszieren, wodurch sich insgesamt größere und glattere Strukturen bilden (Abbildung 5.2 b)). Die vormals kinetisch bestimmte Ordnung wird dabei zu einer thermodynamischen Ordnung verschoben. Eine zweite Beobachtung war, dass bei einer Proben temperatur von 75 °C Löcher im Molekülfilm entstehen, deren Kanten entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen verlaufen. Zur Zeit ist noch unklar, ob es innerhalb dieser Löcher zu einem “dewetting“, wie es z.B. in [19] beschrieben ist, kommt und das blanke Substrat vorliegt oder ob noch einzelne Moleküllagen am Boden der Löcher verbleiben. Anders als beim NaCl hat die Probenalterung bei Raumtemperatur keine Auswirkungen.

Neueste Messungen, die von J. Grenz an diesem Probensystem gemacht wurden, weisen auf ungeordnete “wetting layer“ hin, die die erste Monolage von Molekülen auf dem Substrat bilden. Das “Step-Flow-Growth“ scheint erst auf dieser Schicht von Molekülen einzusetzen, wobei es noch weiterer Messungen bedarf um zu klären, in wie weit das “Step-Flow-Growth“ selbst geordnet ist. Detailliertere Ausführungen und weitergehende Untersuchungen werden der Diplomarbeit von Herrn Grenz zu entnehmen sein [111].

Die Experimente zeigen, dass die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und dem Substrat stärker sind als die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen. Die Frage, in wie weit sich die einzelnen Moleküle des “wetting layers“ bei der Präparation überhaupt auf dem Substrat bewegen können oder ob sie direkt nukleieren, ist zur Zeit unklar, sollte jedoch speziell untersucht werden. In welcher Form die Moleküle auf dieser Schicht wachsen, ob das Molekül als Monomer oder als Dimer im Film vorliegt, ist allein aufgrund der Höhe der folgenden Lage von etwa 0,7 nm schwer zu entscheiden. Im Fall des Monomers wären die einzelnen Moleküle “schuppenähnlich“, d.h. aufrecht und leicht verkippt auf der Oberfläche angeordnet. Aus der für Co-Salen bekannten orthorhombischen Einheitszelle ist dafür eine Höhe von 0,69 nm abzuleiten. Liegen die Moleküle als Dimer vor, ergeben sich aus der monoklinen Einheitszelle zwei mögliche Orientierungen auf der Oberfläche. Zum einen könnten die Dimere aufrecht auf der Oberfläche stehen, woraus sich eine Höhe von 0,75 nm ergibt, andererseits können die Dimere auch in etwa planparallel zur Oberfläche liegen und so eine Höhe von 0,725 nm aufweisen.



**Abbildung 5.2:** a)  $600 \times 600 \text{ nm}^2$  großer Ausschnitt einer mit etwa 5 Monolagen Co-Salen bedampften NiO(001)-Oberfläche. Es sind kristalline Strukturen aus Co-Salen erkennbar, die bis auf eine vierzählige Symmetrie entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen ungeordnet sind. b)  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  großer Bereich einer Co-Salen/NiO(001)-Probe, die für etwa eine Stunde auf  $75^\circ\text{C}$  geheizt wurde. Vormalig vorhandene, zu den in a) vergleichbare, Kristallite sind zu einem Film koalesziert. Dieser Film ist teilweise durch Löcher unterbrochen, in denen Stufenkanten-ähnliche Strukturen erkennbar sind.

### 5.1.3 Diffusion und Stufenkantenbedeckung

Eine weitere Aussage über die Mobilität bzw. die Wechselwirkungen zwischen Molekülen und Substrat kann durch eine Untersuchung der Stufenkantenbedeckung gegeben werden. Kommt es bei der Präparation einer Molekülmenge von weniger als einer Monolage zu Stufenkantenbedeckung, die nicht durch die statistische Verteilung der Moleküle auf der Oberfläche erklärbar ist, bedeutet dies, dass die Moleküle über die Oberfläche diffundieren können. Daraus folgt, dass die thermische Energie der Moleküle  $E_{\text{th}}$ <sup>1</sup> entweder größer ist als die für die Diffusion zu überwindende Energiebarriere  $E_{\text{d}}$  (vergleiche Abbildung 2.1) oder nur geringfügig kleiner als  $E_{\text{d}}$  ist, so dass die Moleküle mit einer Boltzmann-Wahrscheinlichkeit zu einem benachbarten Adsorptionsplatz wechseln können. Die Zeitkonstante dafür kann näherungsweise durch  $\tau \propto \exp(E_{\text{d}}/k_{\text{B}}T)$  beschrieben werden. Jedoch ist der Umkehrschluss, dass bei ausbleibender Stufenkantenbedeckung die Moleküle immobil sind, unzulässig. Es sind grundsätzlich zwei Fälle zu unterscheiden, wobei  $E_{\text{b}}$  die Summe aus der Ehrlich-Schwöbel-Barriere  $E_{\text{S}}$  und der für die Diffusion zu überwindende Energiebarriere  $E_{\text{d}}$  ist:

- $E_{\text{th}} > E_{\text{b}}$ :  
Die Moleküle können zum einen frei über die Oberfläche einer Terrasse diffundieren und darüber hinaus auch die Ehrlich-Schwöbel-Barriere  $E_{\text{S}}$  an Stufenkanten überwinden. Es ist somit auch eine Interterrassen-Diffusion möglich.
- $E_{\text{th}} < E_{\text{b}}$ :  
In diesem Fall können die Moleküle die Ehrlich-Schwöbel-Barriere  $E_{\text{S}}$  einer Stufenkante nicht oder je nach der Differenz von  $E_{\text{b}}$  und  $E_{\text{th}}$  nur mit einer entsprechenden Boltzmann-Wahrscheinlichkeit überwinden. Die Interterrassen-Diffusion ist daher nicht bzw. nur eingeschränkt möglich.

Für die Co-Salen Moleküle sind je nach Substrat große Unterschiede hinsichtlich der Stufenkantenbedeckung auffällig.

#### Stufenkantenbedeckung auf NaCl(001)

Aus Messungen mit sehr niedrigen Mengen deponierter Moleküle ist abzuleiten, dass die Stufenkantenbedeckung vor dem eigentlichen Wachstum, wie es in Kapitel 2.4 definiert wurde, einsetzt. Die Stufenkantenbedeckung ist dabei

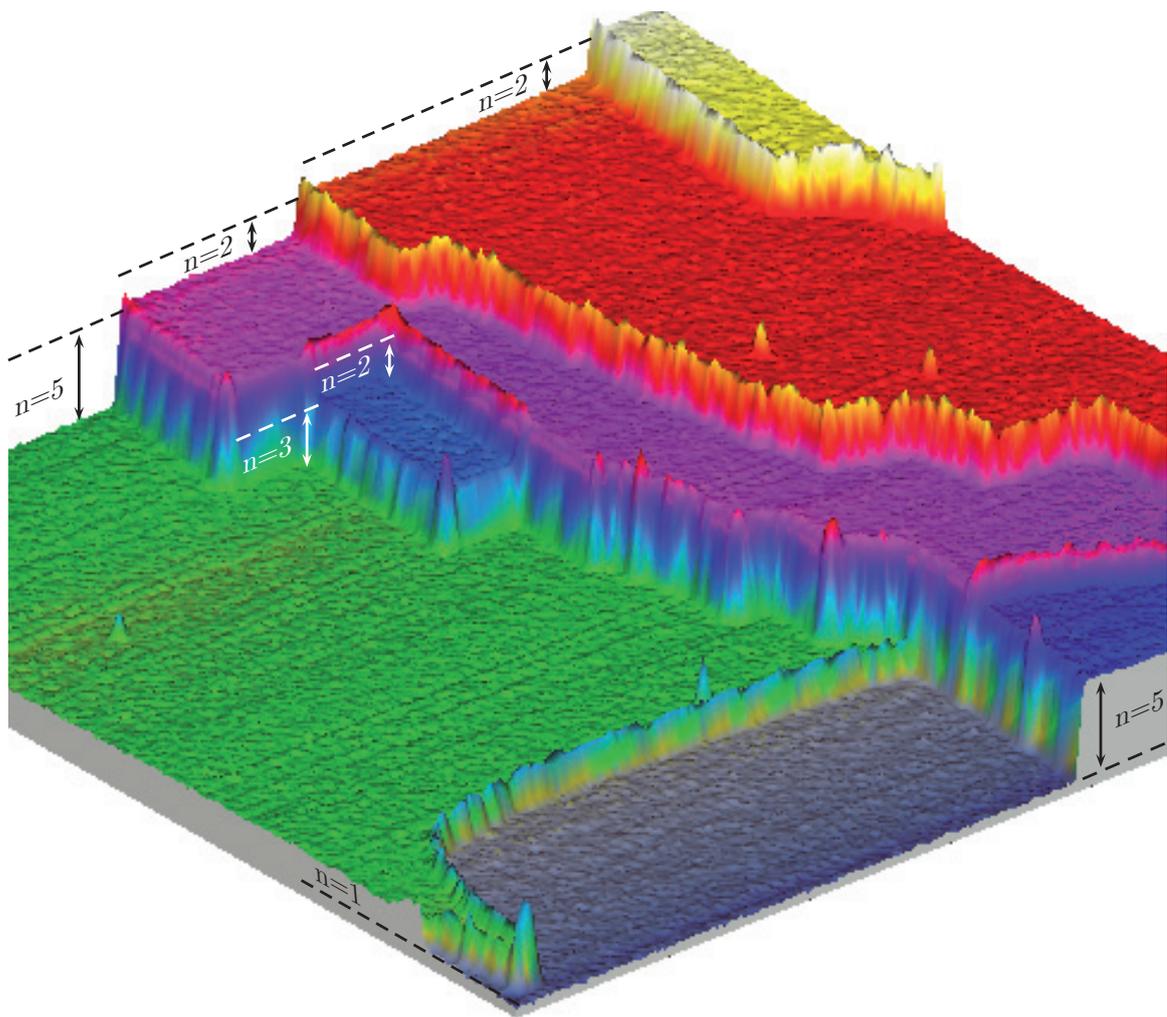
---

<sup>1</sup> $E_{\text{th}} \propto k_{\text{B}}T$

unabhängig von den vorgenommenen Änderungen in den Präparationsparametern (Substrattemperatur, Aufdampftrate und Aufdampfdauer) zu beobachten. Des Weiteren gibt es Messungen, die zeigen, dass ab einer kritischen Höhe  $h > 2a/2$  der Stufenkanten keine Bedeckung mehr stattfindet. Ein Beispiel dafür wird in Abbildung 5.3 gezeigt. Betrachtet man die Ergebnisse hinsichtlich des Wachstums von Co-Salen auf NaCl(001) wird zudem deutlich, dass es schon bei Raumtemperatur zu einem Materialtransport zwischen den einzelnen Terrassen des Substrats kommt. Da jedoch neben der thermodynamisch stabileren kompakten Kristallitform auch der drahtförmige Kristalltyp beobachtet wird, ist es wahrscheinlich, dass die Interterrassen-Diffusion bei Raumtemperatur zwar möglich ist, die Stufenkanten jedoch eine Barriere darstellen. Die Energie  $E_{\text{th}}$  wäre demnach bei Raumtemperatur kleiner  $E_{\text{b}}$ , wobei die Differenz so gering ist, dass die Moleküle die Stufenkanten mit einiger Wahrscheinlichkeit überwinden können. Wird die Substrattemperatur, wie im Experiment geschehen, erhöht, verschiebt sich das Verhältnis von  $E_{\text{th}}$  zu  $E_{\text{b}}$  und damit auch das Verhältnis des thermodynamischen Wachstums zum kinetisch bestimmten Wachstum.

Die Ursache dafür, dass die Stufenkantenbedeckung von der Höhe der Kanten abhängig ist, könnte in verschiedenen dimensional Ehrlich-Schwöbel-Barrieren, die in Kapitel 2.2 eingeführt wurden, liegen. Nach [62] kann sich  $E_{\text{S}}$ , je nachdem ob es sich um eine 2- oder 3-dimensionale Ehrlich-Schwöbel-Barriere handelt, deutlich unterscheiden, wobei  $E_{\text{S}}$  im Falle der 3-dimensionalen Barriere größer ist. Da Co-Salen Moleküle im Vergleich zu einzelnen Atomen recht groß sind und ihre Wechselwirkung mit dem Substrat über das Molekül betrachtet inhomogen ist, treffen sie, solange sie sich in planarer Orientierung über die Oberfläche bewegen, zuerst mit den wechselwirkungsschwächeren Ringstrukturen auf die Barriere. Wäre die Barriere im Fall einer 3-dimensionalen Barriere zu groß für ein Überwinden der Stufenkante, würde das Molekül an ihr reflektiert und könnte die Terrasse nicht verlassen, wenn es keine niedrigeren Stufenhöhen an einer anderen Seite gibt. Trifft das Molekül auf eine 2-dimensionale Barriere, könnte es sie in diesem Modell mit den Ringstrukturen überwinden, bliebe jedoch mit dem wechselwirkungstärkeren Co-Zentrum oder den O-Atomen an ihr haften. Ähnlich wie bei der Dimerbildung sollten starke Wechselwirkungen mit den Stufenkantenatomen, die über eine niedrigere Koordinierung als die sonstigen Substratatome verfügen, an dieser Stelle möglich sein.

Anhand der vorliegenden Daten kann jedoch nicht entschieden werden, ob Moleküle, die von der  $\alpha$ -Lage aus auf eine Stufenkante mit einer Höhe  $h > 2a/2$  zulaufen, an ihr gebunden werden oder nicht. Je nach Geometrie



**Abbildung 5.3:** Stufenkantenbedeckung auf einem NaCl(001)-Substrat nach der Deposition von 0,1 Monolagen Co-Salen. In der Grafik, die einen Ausschnitt von  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  zeigt, sind die einzelnen Stufenhöhen durch die Anzahl monoatomarer Substratlagen  $n$  zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Lage angegeben. Es ist auffällig, dass nur Stufenkanten mit einer Höhe  $h$  kleiner gleich  $n = 2$  ( $h \leq 2a/2$ ) eindeutig mit Molekülen bedeckt werden. Es sei darauf hingewiesen, dass es auch an der Stufenkante mit  $n=3$  eine Überhöhung mit einer Höhe von etwa 61 pm gibt, die auf ein Anlagern von Molekülen auf der  $\alpha$ -Lage hinweist.

der Anlagerung ist es möglich, dass ein Übertreten der Stufenkante ausbleibt. Insbesondere eine in der Abbildung 5.3 mit dem Auge sehr schlecht erkennbare Erhöhung an der 3-lagigen Stufenkante in der Bildmitte weist darauf hin, dass es ein Anlagern von Molekülen auf der  $\alpha$ -Lage an der Stufenkante gibt. Es gäbe demnach zwei Typen von Stufenkantenbedeckungen: Zum einen die, deren Moleküle beim Überwinden der Kante an ihr gebunden werden und zum anderen eine Bedeckung, deren Moleküle an der Stufenkante auf der  $\alpha$ -Lage gebunden werden.

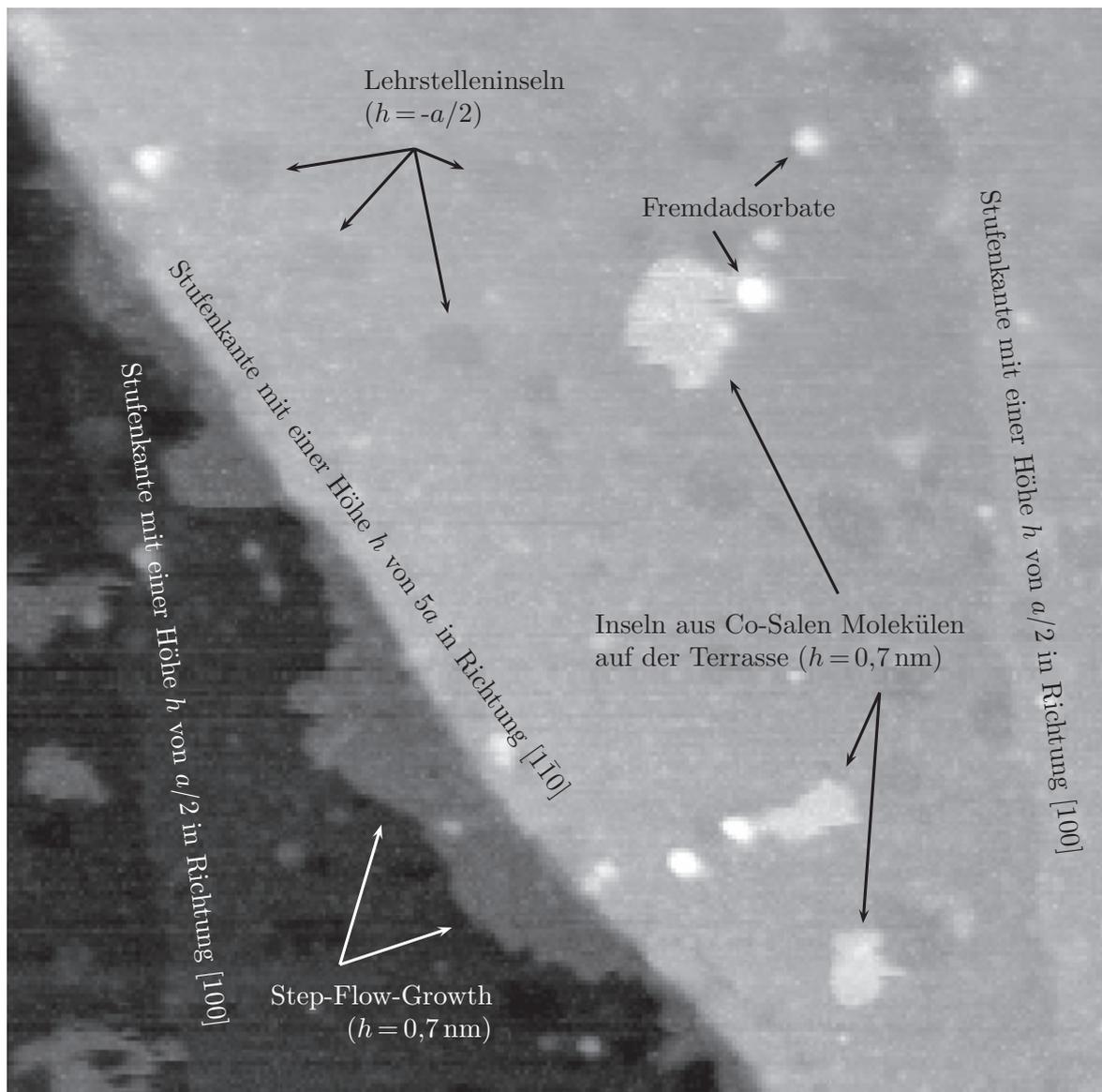
Zudem besteht aufgrund des nachweisbaren Materialtransports über Stufenkanten hinweg die Annahme, dass bei der Präparation zuerst alle Stufenkanten von Molekülen bedeckt werden, jedoch auch anschließend eine Diffusion der Moleküle über die bedeckten Stufenkanten hinweg möglich ist. Dies bietet zugleich einen möglichen Ursprung für die Kristallitbildung. Es wird im Zuge der Experimente bei kryogenen Temperaturen gezeigt werden, dass die einzelnen Co-Salen Moleküle als Monomer planar auf der Substratoberfläche adsorbieren. Alle Kristallite sind hingegen aus Dimeren aufgebaut und wachsen ausgehend von den Stufenkanten. Es ist somit wahrscheinlich, dass zumindest die Dimere, die das Kristallitwachstum initiieren, an den Stufenkanten gebildet werden. An diese Initialdimere können sich anschließend, aufgrund der schwachen Wechselwirkung von Substrat und Molekülen, weitere Moleküle anlagern, die wiederum Dimere bilden.

### Stufenkantenbedeckung auf NiO(001)

Im Falle der Präparation von Co-Salen auf NiO(001) wird neben dem “wetting layer“ keine gesonderte Stufenkantenbedeckung beobachtet. Es kommt bei niedriger Bedeckung von Molekülen vielmehr zu dem in Kapitel 2.4 beschriebenen “Step-Flow-Growth“ und lagenweisen Wachstum. In Abbildung 5.4 ist dazu beispielhaft ein Probenbereich mit einer mehr- sowie einer einfachen Stufenkante gezeigt. Des Weiteren sind einige Fehlstelleninseln mit einer Tiefe von etwa 200 pm erkennbar, die ebenfalls keine Stufenkantenbedeckung zeigen.

## 5.2 Adsorption einzelner Moleküle

Anders als im vorigen Abschnitt werden hier die Experimente beschrieben, die speziell so angelegt waren, um einzelne, voneinander isolierte Co-Salen Moleküle auf NaCl(001)- und NiO(001)-Substraten zu studieren. Dazu ist es notwendig, dass bei der Präparation und den anschließenden Messungen eine Agglomeration der Moleküle auf der Substratoberfläche unterdrückt wird. Die dazu angewendete Präparationstechnik ist detailliert in den Kapiteln 3.3 und 4.3.2 beschrieben. Um die Adsorption eines Moleküls auf einem Substrat zu beschreiben, sind neben der Adsorptionsenergie vor allem der Adsorptionsplatz und die Orientierung des Moleküls zu den Kristallachsen des Substrats entscheidend. Die Adsorptionsenergie ist mit der Rasterkraftmikroskopie nicht bestimmbar. Der Adsorptionsplatz und die Orientierung des Moleküls lassen sich hingegen, eine entsprechend hohe Ortsauflösung vorausgesetzt, relativ einfach aus den Topographiedaten der Probe bestimmen.



**Abbildung 5.4:**  $300 \times 300 \text{ nm}^2$  großer Ausschnitt einer NiO(001)-Oberfläche auf der 0,35 Monolagen Co-Salen aufgebracht wurden. Neben einzelnen Fehlstelleninseln auf den Terrassen mit Tiefen von 200 pm sind zwei monoatomar hohe Stufenkanten ( $h=a/2$ ) und eine Stufenkante mit der Höhe  $h$  der fünffachen Gitterkonstanten  $a$  sichtbar. Auffällig ist, dass nur auf der  $\alpha$ -Lage der höheren Stufenkante Moleküle in Form von “Step-Flow-Growth“ angelagert werden. Die Höhe des “Step-Flow-Growth“ ist etwa 0,7 nm und entspricht der Höhe der Inseln, die mehrfach auf den Terrassen zu finden sind. Eine Stufenkantendekoration, wie etwa auf NaCl(001), wird nicht beobachtet.

Um den Adsorptionsplatz zu bestimmen, ist man auf Topographiedaten angewiesen, in denen ein Molekül zusammen mit dem atomar aufgelösten Substrat abgebildet wird. In solchen Daten, wie sie z.B. in Abbildung 5.8 a) gezeigt sind, kann, wenn ein Modell des Moleküls und Linien entsprechend des Substrat-Kristallgitters überlagert werden, der Adsorptionsplatz bestimmt werden.

Für die Bestimmung der exakten Orientierung der Moleküle relativ zum Kristallgitter des Substrats kann ein anderes Verfahren eingesetzt werden, das eine Bestimmung auch dann erlaubt, wenn die Moleküle nicht auf einem atomar aufgelösten Substrat abgebildet werden. Bei diesem Verfahren reicht es aus, dessen Oberfläche in einem beliebigen Bereich atomar aufzulösen. Diese Daten geben die Orientierung des Kristallgitters im Koordinatensystem der Rastereinheit (die vom Rasterpiezo aufgespannte  $xy$ -Ebene) wieder. Da bei der konstanten Temperatur von 8,3 K die thermische Drift vernachlässigbar klein und Piezohysterese nur im sehr geringen Maße auftritt, kann diese Orientierung auf alle Daten des jeweiligen Experiments angewendet werden. Aus Topographiedaten, in denen die Orientierungen der Molekül- $C_2$ -Achsen eindeutig zu bestimmen sind, lassen sich somit die Orientierungen der Moleküle bezüglich des Kristallgitters rekonstruieren.

Um die Adsorptionsgeometrie vollständig beschreiben zu können, wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. A. Shluger am University College London [112] detaillierte Rechnungen angefertigt. Es wurde dabei zum einen die Adsorption der Moleküle auf der Substratoberfläche und zum anderen die Wechselwirkung der verwendeten Messspitzen mit dem Substrat berechnet. Diese Rechnungen werden in den einzelnen Abschnitten hinsichtlich der Orientierung und des Adsorptionsplatzes mit den experimentell gewonnenen Daten verglichen. Darüber hinaus geben sie Aufschluss über die Bindungs- bzw. Adsorptionsenergien und den Abstand der Moleküle zu den Substraten.

### 5.2.1 Co-Salen auf NaCl(001)

#### Adsorptionsplatz auf NaCl(001)

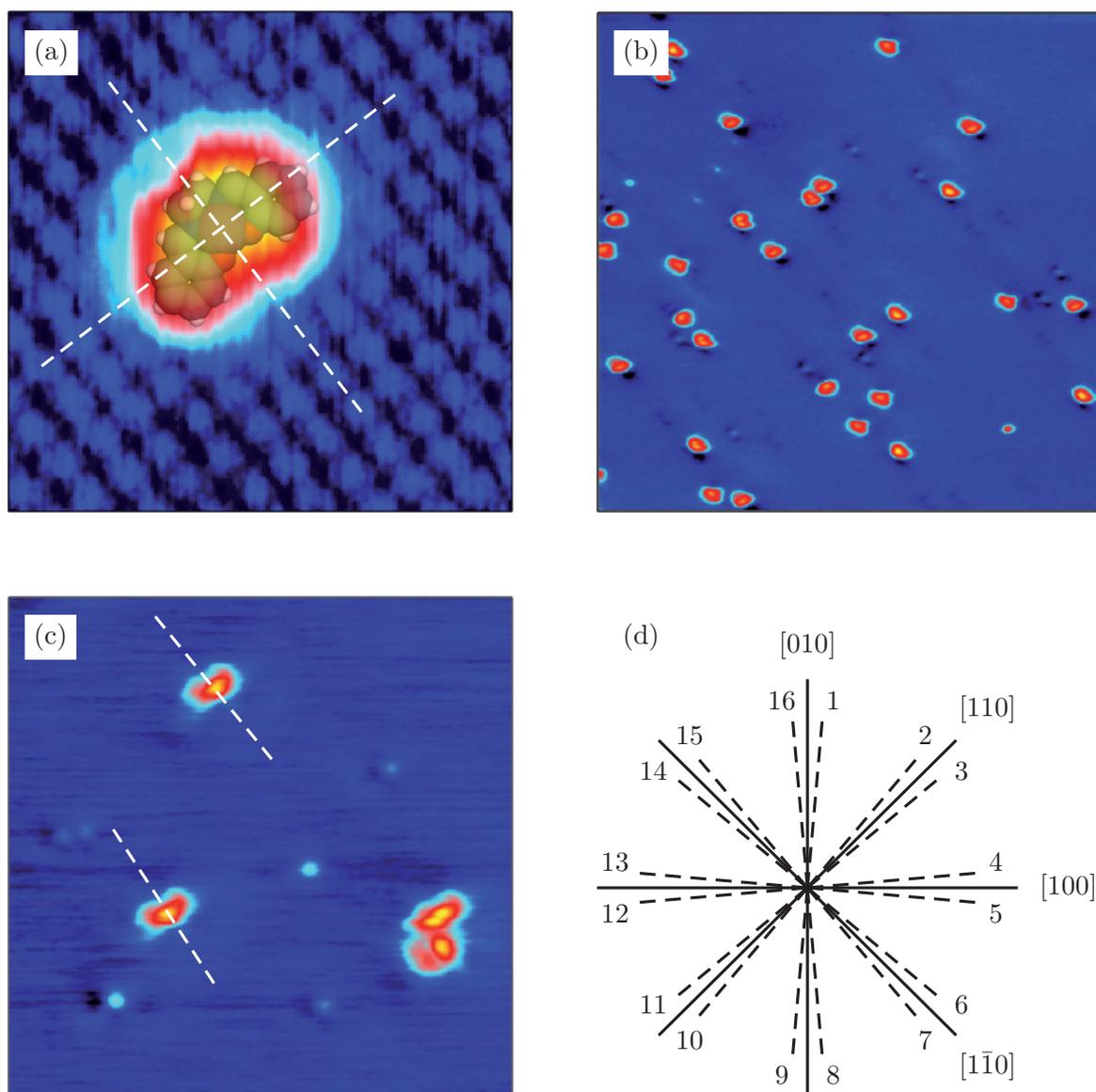
Um eine Aussage über den Adsorptionsplatz des Co-Salen Moleküls auf einer NaCl(001)-Oberfläche zu machen, wird das Co-Atom im Zentrum des Moleküls als Referenzpunkt verwendet. In geeigneten Topographiedaten, wie sie für das System Co-Salen/NaCl(001) in Abbildung 5.8 a) gezeigt sind, wird zuerst das atomare Gitter des Substrates ermittelt und in der Grafik in Form von Linien

ingezeichnet. Dabei ist es unerheblich, ob die Linien an den Minima oder den Maxima in den Daten ausgerichtet werden. Ist die Lage und Ausrichtung des Kristallgitters bestimmt, wird ein Kalottenmodell des Moleküls, in einem dem Rasterbereich angepasstem Maßstab, eingefügt. Der Punkt innerhalb des Kristallgitters, der unter der Position des Co-Atoms des Moleküls liegt, stellt dann den Adsorptionsplatz dar und wird nachfolgend auch als Adsorptionsplatz des Moleküls bezeichnet. In der Abbildung ist deutlich erkennbar, dass in dem hier beschriebenen System das Co-Atom über einem Maximum im Substratgitter liegt. Welches Element des Substrats durch Minima und Maxima repräsentiert wird, ist abhängig von dem Element, welches das vorderste Ende der Messspitze bildet [54, 113]. Die verwendeten Messspitzen wurden vor dem Einsatz im RKM mit einer Chromschicht präpariert und durch entsprechende  $\Delta f(U_{\text{Bias}})$ -Kurven, wie in 4.4 beschrieben, charakterisiert. Somit ist, solange ein direkter Kontakt zwischen Messspitze und Probe während der Messung ausgeschlossen werden kann, das vorderste Ende der Messspitze höchstwahrscheinlich aus Chrom. Um die Maxima und Minima den entsprechenden Ionen im Kristallgitter zuordnen zu können wurde die Wechselwirkung eines Cr-Clusters, der das Messspitzenende darstellt, mit einer NaCl(001)-Oberfläche berechnet. Wie in Abbildung 5.6 dargestellt ist, sind die Wechselwirkungen zwischen dem Cr-Cluster und Cl-Ionen größer als die mit den Na-Ionen. Die Maxima entsprechen somit den Positionen der Cl-Ionen. Dies bedeutet, dass die Moleküle mit dem Co-Atom direkt über den Cl-Ionen der NaCl(001)-Oberfläche adsorbieren. Eine generelle Aussage bezüglich der Wechselwirkungen zwischen einer metallischen Messspitze und einem Isolator und der daraus resultierenden Zuordnung der Minima und Maxima wird in Kapitel 6 gemacht.

Anders als in den Experimenten, die bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, kann in diesen Messungen keine Stufenkantenbedeckung festgestellt werden, die über eine Zufallsverteilung hinausgeht. Die Substratatome an den Stufenkanten werden somit, obwohl es energetisch günstiger wäre, nicht als Adsorptionsplatz bevorzugt. Dies bedeutet, dass die mittlere freie Weglänge der Moleküle auf der Substratoberfläche kleiner sein muss als die Breite der einzelnen Terrassen des Substrats. Die Terrassenbreite liegt in diesen Experimenten im Bereich von wenigen zehn Nanometern.

### **Orientierung auf NaCl(001)**

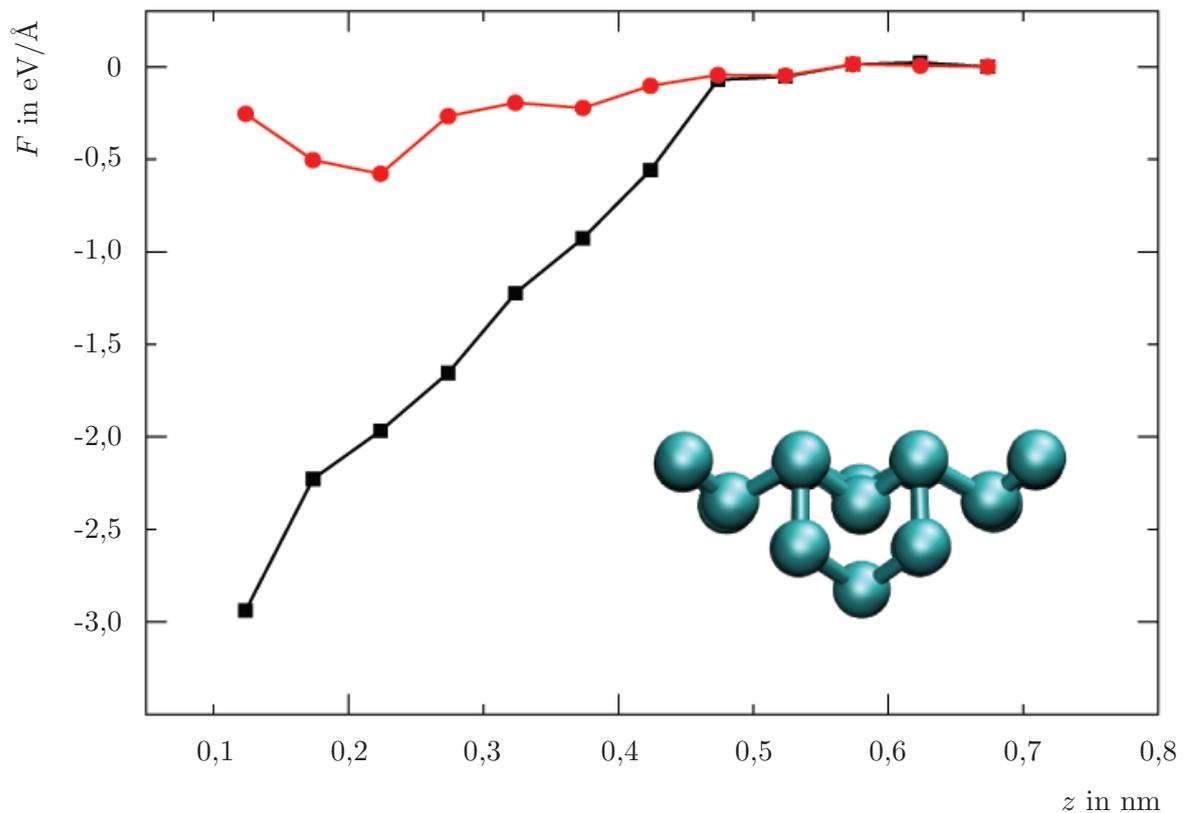
Auf der NaCl(001)-Oberfläche können 16 verschiedene Orientierungen der Co-Salen Moleküle unterschieden werden. In Abbildung 5.5 d) sind diese Orientierungen bezüglich der Substrat-Kristallachsen eingezeichnet. Dafür wurden in Topographiedaten, wie sie beispielhaft in Abbildung 5.5 b) und c) dargestellt



**Abbildung 5.5:** **a)**  $4 \times 4 \text{ nm}^2$  großer Bereich, auf dem das NaCl(001)-Substrat atomar aufgelöst ist. Das in dem Bereich adsorbierte Co-Salen Molekül liegt mit dem Co-Atom direkt über einem der Ionen, die durch die Maxima repräsentiert werden. **b)** Darstellung eines  $50 \times 50 \text{ nm}^2$  großen Ausschnitts einer bei 27 K mit Co-Salen Molekülen bedampften NaCl(001)-Oberfläche. Die einzelnen Moleküle sind gut in ihrer Ausrichtung und von Adsorbaten zu unterscheiden. **c)**  $15 \times 15 \text{ nm}^2$  großer Bereich einer zu **b)** vergleichbaren Probe, in dem die Aufspaltung der Molekülorientierung entlang der  $[1\bar{1}0]$  Richtung sehr gut aufgelöst ist. **d)** Übersicht über die 16 für dieses System bestimmten Orientierungen bezüglich der Kristallachsen.

Abbildungsparameter für:

a):	$f_0 = 186901,6 \text{ Hz}$	$\Delta f = -2 \text{ Hz}$	$A = 3 \text{ nm}$	$U_{\text{Bias}} = -0,25 \text{ V}$
b):	$f_0 = 185773,1 \text{ Hz}$	$\Delta f = -0,66 \text{ Hz}$	$A = 5,3 \text{ nm}$	$U_{\text{Bias}} = -0,85 \text{ V}$
c):	$f_0 = 186900,8 \text{ Hz}$	$\Delta f = -1,31 \text{ Hz}$	$A = 5 \text{ nm}$	$U_{\text{Bias}} = 0 \text{ V}$



**Abbildung 5.6:** Simulierte  $F(z)$ -Kurven für die Wechselwirkung einer aus einem Cr-Cluster bestehenden Messspitze und den Cl- bzw. Na-Ionen einer NaCl(001)-Oberfläche.

sind, insgesamt 87 Co-Salen Moleküle evaluiert. In Abbildung 5.5 d) fällt auf, dass es jeweils um die  $\langle 100 \rangle$ - und  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen eine symmetrische Orientierung mit jeweils einem Winkel von  $5^\circ$  zur Kristallachse gibt. Zur Abschätzung des Fehlers in der Winkelauflösung wurden aus den Topographiedaten der 87 evaluierten Moleküle diejenigen mit der größten Ungenauigkeit hinsichtlich der Winkelauflösung gewählt. Der so abgeschätzte Fehler liegt bei  $\pm 2^\circ$ . In Tabelle 5.1 ist die Statistik für die Verteilung der 16 Orientierungen gegeben. Auffällig ist ein signifikanter Unterschied in der Verteilung der Orientierungen entlang der  $\langle 100 \rangle$ - und  $\langle 110 \rangle$ -Substratrichtungen. Von den insgesamt 87 Molekülen sind 62 mit einem Winkel von  $\pm 5^\circ$  entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen (Orientierungen 2, 3, 6, 7, 10, 11, 14, 15) und 25 mit einem Winkel von  $\pm 5^\circ$  entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen (Orientierungen 1, 4, 5, 8, 9, 12, 13, 16) orientiert. Dies entspricht einem Verhältnis von 71 % zu 29 %. Hingegen ist die Anzahl der Orientierungen von  $+5^\circ$  zu denen von  $-5^\circ$  in etwa gleichverteilt.

Die Tatsache, dass es 16 klar bestimmbare Orientierungen gibt und die Moleküle nicht isotrop verteilt sind, lässt den Schluss zu, dass die Moleküle bei der Adsorption auf der Oberfläche rotieren und sich in energetisch günstigen Orientierungen anordnen können. Es muss folglich für die 16 Orientierungen Maxima in der Adsorptionenergie geben. Dass es einen Unterschied in der Anzahl der Moleküle, die entlang der verschiedenen Kristallachsen orientiert sind, gibt, wäre dadurch zu erklären, dass es sich bei diesen Maxima in den  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen um globale Maxima und entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen um lokale Maxima handelt.

Eine andere Frage wirft die Aufspaltung von  $\pm 5^\circ$  relativ zu den Kristallachsen auf, die prinzipiell durch zwei Effekte verursacht werden kann. Zum einen ist es aus Symmetriegründen zwingend, dass es, wenn die Moleküle in einem Winkel zu den Kristallachsen adsorbieren, auch eine an der Achse gespiegelte Orientierung geben muss. Eine andere Ursache könnte in der Chiralität des Co-Salen Moleküls liegen, die in Abbildung 4.3 gezeigt ist. Die  $C_2H_4$ -Brücke im Molekül kann in zwei Richtungen verdreht sein und führt somit je nach Ausrichtung zu einer unterschiedlichen Geometrie auf der Oberfläche. Da die Auflösung der Topographiedaten jedoch nicht ausreicht, um die Orientierung der  $C_2H_4$ -Brücke eindeutig zu bestimmen, ist diese Frage nur durch Rechnungen, wie sie im Anschluß vorgestellt werden, zu beantworten.

Orientierung		Anzahl	Anteil
$\langle 100 \rangle$	(1, 4, 5, 8, 9, 12, 13, 16)	25	29 %
$\langle 110 \rangle$	(2, 3, 6, 7, 10, 11, 14, 15)	62	71 %
+ $5^\circ$	(1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15)	38	44 %
- $5^\circ$	(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16)	49	56 %

**Tabelle 5.1:** Verteilung der Molekülorientierungen in Abhängigkeit der Kristallachsen (oberer Teil) und bezüglich der Aufspaltung von + bzw. -  $5^\circ$  um die Kristallachsen (unterer Teil).

## Vergleich mit Rechnungen

Für die Simulationen wurden eine Reihe von DFT<sup>1</sup>-Rechnungen unter Berücksichtigung der van der Waals-Wechselwirkungen zwischen Molekül und Substrat durchgeführt.

<sup>1</sup>engl. **D**ensity **F**unctional **T**heory

Für die Bestimmung der Orientierung sowie des Adsorptionsplatzes wurde das Molekül in dem in der Gasphase vorherrschenden Zustand (siehe Kapitel 4.2) in verschiedenen Anfangsorientierungen über dem Substrat platziert, von wo aus es in die energetisch günstigste Form relaxieren konnte. Alle Anfangsorientierungen wurden aufgrund der experimentellen Erkenntnisse planar auf der Oberfläche gewählt, wobei der Winkel zwischen  $C_2$ -Achse des Moleküls und  $[100]$ -Richtung des Substrates in  $5^\circ$  Schritten zwischen  $0^\circ$  und  $45^\circ$  verändert wurde. Da auch die relative Position über dem Substrat einen Einfluss haben kann, wurde dies für vier verschiedene Positionen des Moleküls im Abstand von  $0,4\text{ nm}$  über dem Substrat vorgenommen. Dabei wurde das Co-Atom des Moleküls als Bezugspunkt gewählt und jeweils über einem Na-Ion, einem Cl-Ion, einem Zwischengitterplatz und einem Sattelplatz platziert. Im Ergebnis wurden für die zwei in Abbildung 5.7 gezeigten Orientierungen entsprechende Energieminima gefunden. In Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen haben die Moleküle dabei einen Winkel von  $5^\circ$  zur  $\langle 100 \rangle$ - bzw.  $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Berücksichtigt man die Symmetrie des Substrates, ergeben sich daraus die in Abbildung 5.8 d) dargestellten 16 Orientierungen. Bei der Betrachtung der Adsorptionsenergien für die beiden Fälle fällt auf, dass die Energie für die Moleküle, die  $\pm 5^\circ$  um die  $\langle 110 \rangle$ -Richtung orientiert sind, mit  $0,82\text{ eV}$  größer ausfällt als für die  $\pm 5^\circ$  um die  $\langle 100 \rangle$ -Richtung orientierten Moleküle mit  $0,76\text{ eV}$ . Dieses Ergebnis beweist damit die These, dass die Unterschiede in der Orientierungsstatistik durch verschieden starke Adsorptionsenergien hervorgerufen werden.

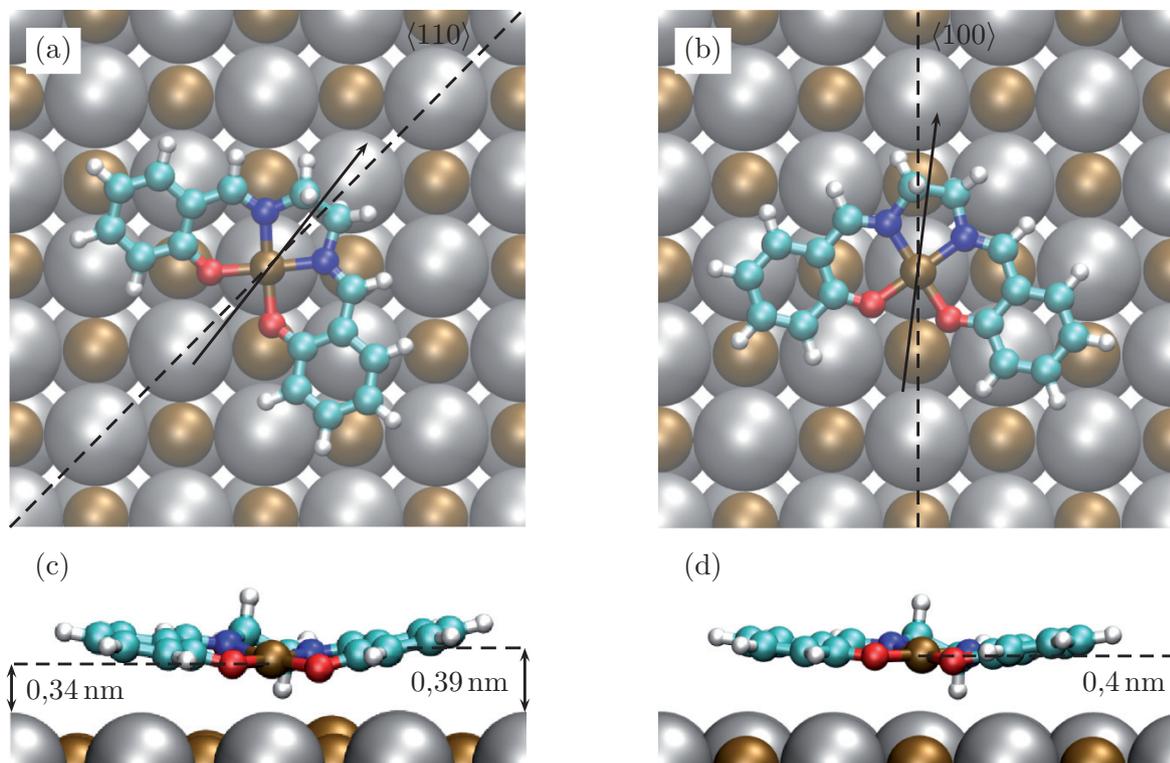
In der Abbildung 5.7 ist deutlich sichtbar, dass das Molekül, analog zu den für das Experiment angestellten Überlegungen, mit dem Co-Atom direkt über einem Cl-Ion liegt. Die Wechselwirkung zwischen Molekül und Substrat wird dabei überwiegend durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem Co-Atom und dem Cl-Ion sowie durch die zwischen den O- bzw. N-Atomen und den Na-Ionen hervorgerufen. Ein Ladungstransfer, wie er auf metallischen Substraten auftritt [23], findet nicht statt. Es werden daher auch weder die Spin-, die Ladungsdichten noch HOMO<sup>1</sup>- oder LUMO<sup>2</sup>-Energiezustände durch die Wechselwirkung signifikant verändert. Des Weiteren wechselwirkt das zur Oberfläche ausgerichtete H-Atom der  $C_2H_4$ -Brücke stark mit dem unter ihm befindlichen Cl-Ion. Dies lässt den Schluss zu, dass die Abweichung der Molekülorientierung um  $\pm 5^\circ$  von den Kristallachsen durch die Chiralität bestimmt wird. Die aromatischen Ringsysteme an den Seiten des Moleküls tragen hingegen nur wenig zur Adsorptionsenergie bei. Für beide Adsorptionsenergien sind die Ringsysteme, wie es in Abbildung 5.7 gezeigt wird, weiter von der Oberflä-

---

<sup>1</sup>Highest Occupied Molecular Orbital

<sup>2</sup>Lowest Unoccupied Molecular Orbital

che entfernt als das Zentrum der Moleküle. Bei geringeren Abständen würde der attraktive Charakter der Wechselwirkung zwischen den Ringsystemen und der Oberfläche repulsiv.



**Abbildung 5.7:** a), c) Orientierung eines Co-Salen Moleküls auf NaCl(001) im Winkel von  $5^\circ$  zur  $\langle 110 \rangle$ -Richtung. In dieser Ausrichtung hat das Molekül die energetisch günstigste Position auf der Oberfläche. Die Cl-Ionen sind silber- die Na-Ionen goldfarben dargestellt. In c) ist besonders die Position des H-Atoms der  $C_2H_4$ -Brücke über einem Cl-Ion zu beachten, da so die Verdrehung von  $5^\circ$  zur  $\langle 110 \rangle$ -Richtung erklärbar ist. b), d) Orientierung im Winkel von  $5^\circ$  zur  $\langle 100 \rangle$ -Richtung. Die Adsorptionsenergie dieser Orientierung ist etwa 0,06 eV kleiner als die der in a) und c) dargestellten Orientierung.

## 5.2.2 Co-Salen auf NiO(001)

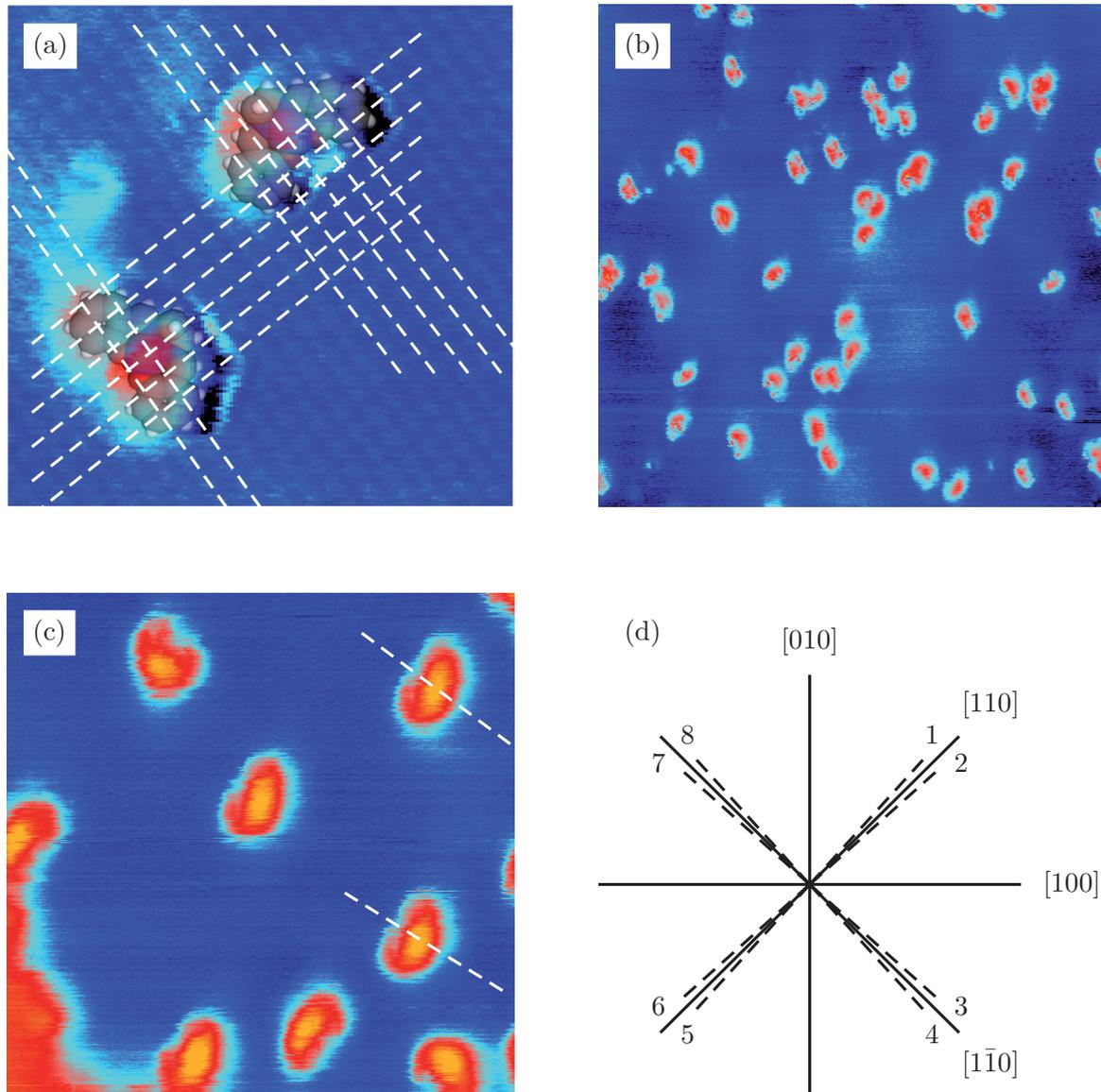
### Adsorptionsplatz auf NiO(001)

Zur Bestimmung des Adsorptionsplatzes auf dem NiO(001) Substrat wird analog zum Fall des NaCl(001)-Substrats vorgegangen. Wie in den Abbildungen 5.8 a) zu sehen ist, wird auch zuerst die Orientierung des Kristallgitters bestimmt und anschließend Modelle des Moleküls überlagert. Genau wie bei den Experimenten auf dem NaCl(001)-Substrat wurden auch hier Cr-beschichtete

Messspitzen eingesetzt, deren Beschichtung nach dem in Kapitel 4.4 beschriebenen Verfahren charakterisiert wurde. Den Ergebnissen aus dem Kapitel 6 vorgehend und analog den Gegebenheiten auf NaCl(001) gilt, dass metallische Messspitzen auf Isolatoren stärker mit den Anionen des Substrats wechselwirken als mit den Kationen. Somit lässt sich auch in diesem Fall der Adsorptionsplatz der Moleküle eindeutig festlegen. Die einzelnen Moleküle adsorbieren mit dem Co-Atom über den O-Atomen des Substrats.

### Orientierung auf NiO(001)

Die Adsorption von Co-Salen Molekülen auf der NiO(001)-Oberfläche zeigt 8 verschiedene Orientierungen. Wie in Abbildung 5.8 d) dargestellt, sind die Molekül- $C_2$ -Achsen entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Kristallachsen orientiert. Anders als auf dem NaCl(001)-Substrat wurden keine Moleküle gefunden, die entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Kristallachsen ausgerichtet sind. Trägt man die Anzahl der Moleküle, die im Wesentlichen entlang der  $[110]$ ,  $[1\bar{1}0]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}0]$  und  $[\bar{1}10]$  Richtungen orientiert sind, gegeneinander auf, sollte aufgrund der Symmetrie des Substrates das Ergebnis eine Gleichverteilung sein. Tatsächlich ergibt sich bei der Auswertung von 124 Molekülorientierungen eine Streuung, die innerhalb der Standardabweichung  $\sigma$  liegt. Bei 8 der 124 Moleküle ist die Auflösung so gut, dass eine Aufspaltung der Orientierung, analog zum NaCl(001)-Substrat, um die  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen festgestellt werden kann. Der Winkel der Aufspaltung ist mit  $\pm 2^\circ$  jedoch deutlich kleiner als auf NaCl(001) und gerade noch messbar. Aus diesem Grund reicht die Anzahl der auswertbaren Molekülorientierungen nicht aus, um eine aussagefähige Statistik bezüglich der Verteilung durchzuführen. Da jedoch die verschiedenen Richtungen die Symmetrie des Substrates widerspiegeln, sollte auch hier eine Gleichverteilung das Ergebnis einer solchen Statistik sein. Die Ursache für die Aufspaltung von  $\pm 2^\circ$  kann genau wie im Fall des NaCl(001) einfach durch Symmetriegründe sowie durch die Chiralität des Co-Salen Moleküls gegeben sein. Was die Größe der Adsorptionsenergie angeht, wird diese vermutlich größer als im Fall des NaCl(001)-Substrats sein. Diese Einschätzung beruht, neben den Erkenntnissen aus den Experimenten bei Raumtemperatur, auch auf Erfahrungen aus den Messungen mit dem KTRKM. Im Fall des NaCl(001)-Substrats ist es nur mit sehr scharfen Messspitzen und idealen Regelparametern für den  $\Delta f$ - und Amplitudenregelkreis möglich, ein Molekül und das Substrat mit atomarer Auflösung abzubilden. In allen anderen Fällen führt das Rastern der Messspitze über das Molekül in einem entsprechend geringen Abstand zu einem Verschieben des Moleküls auf dem Substrat oder zu einer Adsorption des Moleküls an der Messspitze. Diese Probleme treten im Fall von NiO(001) als Substrat sehr viel seltener auf, was einen Hinweis auf eine stärkere Bindung zwischen Molekül und Substrat liefert.



**Abbildung 5.8:** **a)**  $8 \times 8 \text{ nm}^2$  großer Bereich eines atomar aufgelösten NiO(001)-Substrats, auf dem zwei Co-Salen Moleküle mit dem Co-Atom direkt über einem der O-Atome adsorbiert sind. **b)** Darstellung eines  $50 \times 50 \text{ nm}^2$  großen Ausschnitts einer bei 27 K mit Co-Salen Molekülen bedampften NiO(001)-Oberfläche. Die einzelnen Moleküle sind gut in ihrer Ausrichtung und von Adsorbaten zu unterscheiden. **c)**  $14 \times 14 \text{ nm}^2$  großer Bereich einer zu b) vergleichbaren Probe, in dem die Aufspaltung der Molekülorientierung entlang der  $[1\bar{1}0]$  Richtung sehr gut aufgelöst ist. In der linken unteren Ecke ist ein Teil einer Stufenkante zu sehen. **d)** Übersicht über die experimentell bestimmten Orientierungen bezüglich der Kristallachsen.

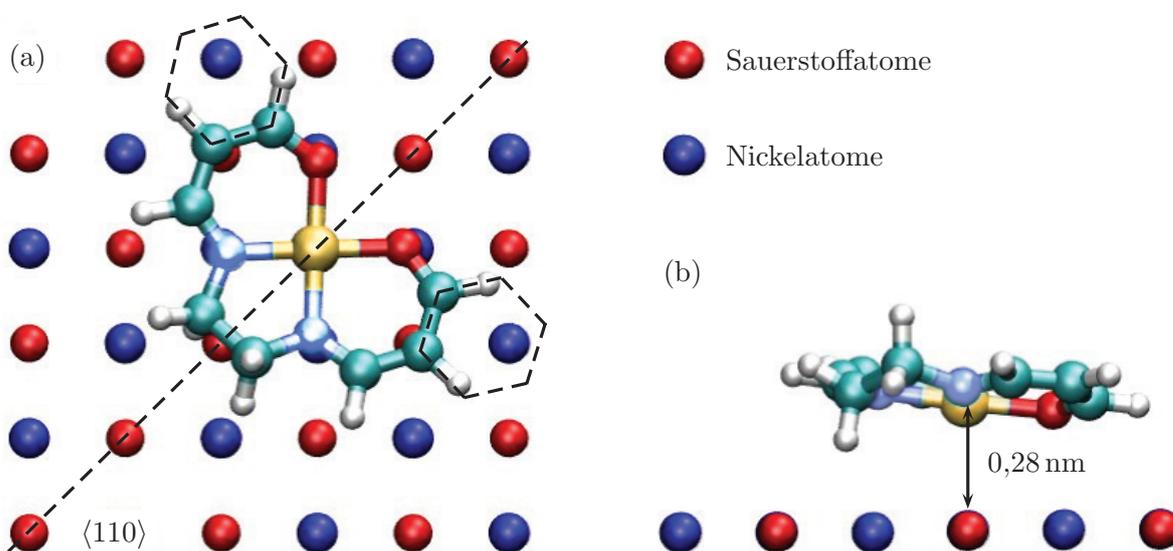
Abbildungsparameter für:

- |     |                             |                              |                       |                                 |
|-----|-----------------------------|------------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| a): | $f_0 = 188172,6 \text{ Hz}$ | $\Delta f = -6,1 \text{ Hz}$ | $A = 4,77 \text{ nm}$ | $U_{\text{Bias}} = 0 \text{ V}$ |
| b): | $f_0 = 190852,6 \text{ Hz}$ | $\Delta f = -9 \text{ Hz}$   | $A = 5 \text{ nm}$    | $U_{\text{Bias}} = 0 \text{ V}$ |
| c): | $f_0 = 186895,7 \text{ Hz}$ | $\Delta f = -2.2 \text{ Hz}$ | $A = 6,91 \text{ nm}$ | $U_{\text{Bias}} = 0 \text{ V}$ |

## Vergleich mit Rechnungen

Die DFT-Rechnungen gestalten sich für das System Co-Salen/NiO(001) sehr viel aufwändiger als im Fall des NaCl(001)-Substrats. Da die Gitterkonstante von NiO kleiner ist als die von NaCl müssten sehr viel mehr Substratome berechnet werden, um ein komplettes Co-Salen Molekül aufzunehmen. Um die Rechnungen mit vertretbarem Zeitaufwand trotzdem durchführen zu können, wurde ein ähnliches, hinsichtlich der elektronischen Struktur und Atomladungen vergleichbares Molekül (Abbildung 5.9) verwendet, dem jedoch die äußeren Ringstrukturen fehlen.

Aufgrund der größeren Komplexität wurden diese Rechnungen bisher nur für vier verschiedene Konfigurationen, ohne die Berücksichtigung von van der Waals-Wechselwirkungen, durchgeführt. Das Co-Atom des Moleküls als Referenzpunkt verwendend, wurden die Adsorptionsenergien bei einer Adsorption über dem Ni- und dem O-Atom des Substrats in zwei verschiedenen Orientierungen bestimmt. Ausgehend von den Ergebnissen des Experiments und den Erkenntnissen auf dem NaCl(001)-Substrat wurden dabei Orientierungen der Molekül- $C_2$ -Achse entlang der  $\langle 100 \rangle$ - und  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen gewählt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.



**Abbildung 5.9:** a) Darstellung des Moleküls auf der NiO(001)-Oberfläche, welches anstelle des Co-Salens für dieses Substrat simuliert wurde. Die dargestellte Ausrichtung entspricht der für das Molekül energetisch günstigsten Orientierung auf NiO(001). Die durch Linien an den Seiten angedeuteten Ringstrukturen illustrieren, wie ein Co-Salen Molekül, wenn es in dieser Orientierung adsorbiert, aussähe. b) Seitliche Ansicht der in a) beschriebenen Simulation. Die Abbildung wurde von T. Trevethan zur Verfügung gestellt.

	$d_{\text{Co}}$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 100 \rangle$
<b>Ni</b>	0,35 nm	0,72 eV	0,56 eV
<b>O</b>	0,28 nm	0,94 eV	0,65 eV

**Tabelle 5.2:** Übersicht über die von T. Trevethan vorläufig berechneten Adsorptionsenergien für das in Abbildung 5.9 dargestellte Molekül in zwei Orientierungen. Alle Rechnungen wurden für verschiedene Adsorptionsplätze, sowohl über einem O- als auch Ni-Atom der NiO(001)-Oberfläche, berechnet. Zusätzlich zu den Adsorptionsenergien ist auch der Abstand zwischen dem Co-Atom des Moleküls und der Oberfläche für die verschiedenen Adsorptionsplätze angegeben.

Das Maximum der Adsorptionsenergie ergibt sich dabei für ein Molekül, dessen Co-Zentrum über dem O-Atom des Substrats adsorbiert und das entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen ausgerichtet ist. Da dieses Ergebnis auch mit den experimentellen Beobachtungen überein stimmt, wurde für diese Orientierung eine Rechnung durchgeführt, die zusätzlich die van der Waals-Wechselwirkungen berücksichtigt. Das Ergebnis ist eine Adsorptionsenergie von 1,38 eV. Somit ist die Einschätzung, dass die Moleküle auf dem NiO(001)-Substrat (1,38 eV) stärker gebunden werden als auf dem NaCl(001)-Substrat (0,82 eV) durch die Rechnungen belegt. Es zeigt sich zudem, dass, im Vergleich zu dem NaCl(001) Substrat, die Wechselwirkung zwischen dem Co-Atom des Moleküls und dem O-Atom des Substrats einen stärker kovalenten Bindungscharakter hat. Die Spins der jeweiligen Atome werden dadurch jedoch nicht signifikant in Orientierung oder Größe verändert.

In zukünftigen Rechnungen sollte zusätzlich auch für ein um  $2^\circ$  von der  $\langle 110 \rangle$ -Richtung verdrehtes Molekül die Adsorptionsenergie bestimmt werden, um die Aufspaltung der Orientierungen von  $\pm 2^\circ$  um die  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen theoretisch zu bestätigen.

### 5.2.3 Rasterkraftspektroskopie auf Co-Salen

In den rein topographischen Messungen, wie sie in den Abbildungen 5.5 und 5.8 gezeigt sind, ist deutlich erkennbar, dass das Zentrum der Moleküle meist erhöht dargestellt wird. Aus den theoretischen Rechnungen ist jedoch bekannt, dass eher die seitlichen Ringsysteme und nicht das Molekülzentrum weiter von der Substratoberfläche entfernt sind. Dies führt zu dem Schluss, dass die Wechselwirkung des Molekülzentrums mit der Messspitze, bei gleichem Abstand  $z$ , attraktiver ist als die zwischen den Ringsystemen und der Messspitze. Für detailliertere Aussagen bedarf es einer quantitativen Bestimmung der wirkenden Kräfte. Um diese Kräfte abstandsabhängig zu bestimmen, wird die im Ka-

pitel 1.4.2 beschriebene 3D-Rasterkraftspektroskopie angewendet. Unter Verwendung der Algorithmen, die in [43] beschrieben sind, lassen sich aus den Messdaten anschließend dreidimensionale Karten der Kräfte bzw. der Potentiale erstellen.

In den beiden nachfolgend vorgestellten Experimenten wurden dabei jeweils über einem Molekül auf einem  $3 \times 3 \text{ nm}^2$  großen Bereich in einem symmetrischen Raster von  $32 \times 32$  Punkten 1024  $\Delta f(z)$ -Spektroskopiekurven aufgenommen. Um die einzelnen  $\Delta f(z)$ -Spektroskopiekurven bei der Auswertung vergleichen zu können, bedarf es dabei eines gemeinsamen Bezugspunkts. Dazu wurde im “Constant  $\Delta f$  Modus“ eine Frequenzverschiebung  $\Delta f_{\text{Start}}$  bestimmt, bei der keine Kontrastunterschiede zwischen dem Molekül und dem Substrat messbar waren. Somit wirkt bei dieser Frequenzverschiebung auf dem gesamten Bereich von  $3 \times 3 \text{ nm}^2$  die gleiche Kraft zwischen Probe und Messspitze. Der zu  $\Delta f_{\text{Start}}$  gehörende Abstand  $z_{\text{Start}}$  zur Probe legt dabei den Abstand fest, der anschließend bei der Spektroskopie als Startparameter in  $z$ -Richtung verwendet wird. Während der Aufnahme der Daten wird jeder Rasterpunkt im “Constant  $\Delta f$  Modus“ angefahren und die Messspitze für wenige Millisekunden im Abstand  $z_{\text{Start}}$  über der Probe stabilisiert. Anschließend wird der  $\Delta f$ -Regelkreis abgeschaltet und der Abstand zur Probe um einen zuvor festgelegten Wert  $z_{\text{Hub}}$  verringert. Die dabei messbare Frequenzverschiebung  $\Delta f(z)$  wird aufgezeichnet.

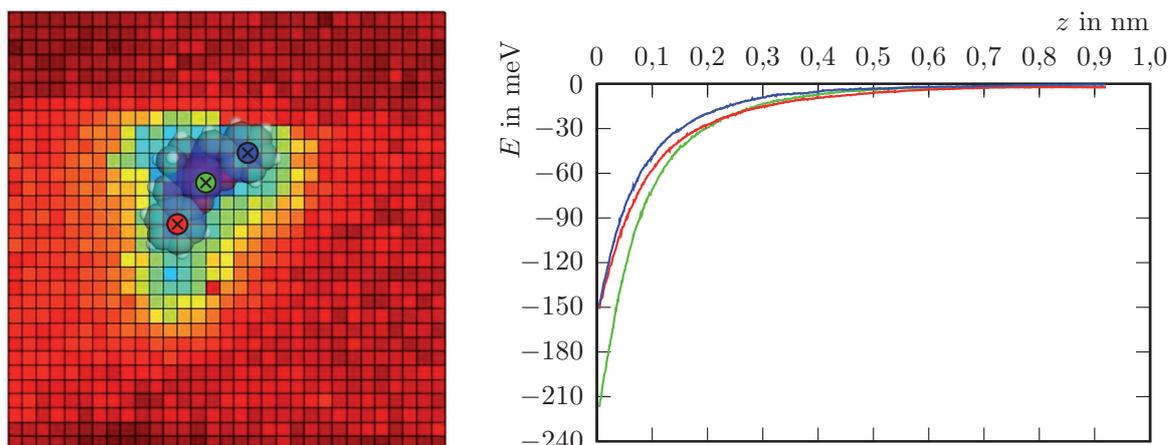
Für das Studium der lokalen Eigenschaften der Moleküle ist dabei nicht die messspitzenabhängige Gesamtkraft zwischen Messspitze und Probe von Interesse, sondern die Kraftbeiträge, die durch das Molekül verursacht werden. Um diese Kraftbeiträge zu isolieren, wird aus verschiedenen Kurven an Rasterpunkten, die am Rand des Messbereichs und somit ausschließlich über dem Substrat liegen, eine  $\Delta f(z)$ -Kurve gemittelt, die vor allem die langreichweitigen Wechselwirkungen zwischen Messspitze und Substrat beschreibt. Diese mittlere Kurve wird von allen  $\Delta f(z)$ -Kurven des Spektroskopiefeldes subtrahiert. Diesem Vorgehen liegt das Modell zugrunde, dass die langreichweitigen Kräfte des Substrats nicht wesentlich durch das Molekül beeinflusst werden und sich wie beschrieben herausrechnen lassen. Die kurzreichweitigen Kräfte des Substrats sollten hingegen in dieser Weise nicht abgezogen werden, da sie nicht durch das Molekül hindurch wirken und somit die für das Molekül bestimmten Kräfte zu klein ausfielen. In Fällen wie den nachfolgenden Messungen, wo auf dem Substrat keine atomare Auflösung erkennbar und die kurzreichweitigen Kräfte des Substrats in dieser Entfernung zur Oberfläche entsprechend klein sind, kann jedoch davon ausgegangen werden, dass der Fehler in der Bestimmung der Kräfte über dem Molekül, der durch diese Vorgehensweise entsteht,

zu vernachlässigen ist. Somit werden in den nachfolgend präsentierten Daten nur die durch das Molekül verursachten Wechselwirkungen abgebildet. Die Separation der Kräfte schon vor der Umrechnung der Frequenzverschiebung  $\Delta f(z)$  in die Kraft  $F(z)$  durchzuführen hat zwei Vorteile: Zum einen werden so Fehler bei numerischen Berechnungen von  $F(z)$ - aus  $\Delta f(z)$ -Kurven minimiert und zum anderen bedürfen diese Berechnungen eines Nullpunkts, an dem keine Wechselwirkung zwischen Probe und Messspitze messbar ist, was im Abstand  $z_{\text{Start}}$  nicht der Fall ist. Da die messbare Wechselwirkung in diesem Abstand jedoch nahezu ausschließlich durch die langreichweitige Wechselwirkung mit dem Substrat bestimmt wird, erhält man durch die Subtraktion dieses Anteils für die Startpunkte der  $\Delta f(z)$ -Kurven des Spektroskopiefeldes den notwendigen Nullpunkt.

### Rasterkraftspektroskopie auf Co-Salen/NaCl(001)

Im Fall der Spektroskopie auf Co-Salen/NaCl(001) wurden Spektroskopiekurven über einen Bereich von  $z_{\text{Hub}} = 1$  nm aufgenommen, wobei zuvor darauf geachtet wurde, dass das Molekül in der stabileren Ausrichtung entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Richtung vorlag. Der Abstand der einzelnen Messpunkte in  $z$ -Richtung betrug dabei 0,88 pm. Die aufbereiteten Daten sind in Abbildung 5.10 gezeigt. Im Verlauf der Messung fand am Rand des Moleküls ein Spitzenwechsel statt, der jedoch keine Auswirkungen hinsichtlich eines Vergleichs der drei in 5.10 a) dargestellten Potentialkurven hat. In der Aufsicht auf das Punktraster, das alle Positionen der  $\Delta f(z)$ -Kurven zeigt, ist der Spitzenwechsel im oberen Viertel am Rand des Moleküls sichtbar. Es wird durch den Spitzenwechsel der Eindruck vermittelt, dass die Auswahl der dargestellten Kurven asymmetrisch zur Molekül- $C_2$ -Achse ausfällt. Tatsächlich liegen die Punkte, so gut es die Auflösung der  $32 \times 32$  Kurven erlaubt, auf dem Co-Atom und den Zentren der beiden Ringsysteme. Insbesondere der Vergleich der Kurven auf den Ringsystemen zeigt nur geringe Abweichungen voneinander, die eher in der geringen  $x, y$ -Auflösung von etwa 93 pm begründet sind als in einer falschen Wahl der Kurvenpositionen.

Um aus den Potentialkurven Werte für die Bindungsenergie  $E_0$  und den Gleichgewichtsabstand  $z_0$  zu bestimmen wurde an die einzelnen Kurven jeweils ein Lennard-Jones-Potential (Kapitel 1.3) angefügt. Die daraus gewonnenen Parameter sind in Tabelle 5.3 aufgeführt. Neben dem Lennard-Jones-Potential wurde auch versucht ein Morse-Potential zu verwenden, was jedoch zu einer schlechteren Beschreibung der Messdaten führte.



**Abbildung 5.10:** Potentialverteilung zwischen der Probe und der Messspitze im kleinsten Abstand, der bei den einzelnen Spektroskopiekurven angefahren wurde ( $z=0$  nm). Die Form des Moleküls ist deutlich zu erkennen, wobei am (oberen) Rand des Moleküls, die Auswirkungen einer Messspitzenänderung zu sehen sind. In dem Graphen sind drei ausgewählte Potentialkurven aus dem Spektroskopiefeld gezeigt. Die Positionen der einzelnen Kurven sind farblich in der Aufsicht auf das Punktraster dargestellt. Die rot und blau markierten Positionen entsprechen in etwa den Zentren der Ringsysteme, die grün markierte entspricht dem des Co-Atoms.

	<b>Co-Atom</b>	<b>rechter Ring</b>	<b>linker Ring</b>
$E_0$	$498,7 \pm 9,9$ meV	$249,2 \pm 4,8$ meV	$217,1 \pm 3,6$ meV
$z_0$	$0,333 \pm 0,001$ nm	$0,353 \pm 0,001$ nm	$0,416 \pm 0,001$ nm

**Tabelle 5.3:** Bindungsenergie  $E_0$  und Gleichgewichtsabstand  $z_0$  für die drei in Abbildung 5.10 gezeigten Potentialkurven. Die Parameter wurden durch Fitfunktionen (Lennard-Jones-Potentiale) aus den Messdaten ermittelt.

Alle Werte der einzelnen Parameter liegen in einem Bereich, der sinnvoll und vergleichbar ist mit den im folgenden präsentierten Ergebnissen für das System Co-Salen/NiO(001). Für weitere Schlüsse bedarf es jedoch detaillierter Rechnungen. Die angegebenen Fehler ergeben sich aus den einzelnen Fit-Prozeduren und beschreiben wie gut die einzelnen Fitparameter zu den Messdaten passen. Dabei ist zu beachten, dass hier keine systematischen Fehler, wie sie etwa bei der Bestimmung der Federkonstante, der Amplitude, der Frequenz und der Längenänderung des Röhrenpiezos entstehen, berücksichtigt werden. Im Fall der systematischen Fehler überwiegt der Fehler bei der Bestimmung der Federkonstante  $k$  (vgl. Kapitel 1.2) alle weiteren. Unter Verwendung der in Tabelle 1.1 angegebenen Fehler für die Länge, Breite und Dicke der Federbalken und einem Frequenzrauschen von 17 mHz [35] ergibt sich für die Federkonstante  $k$  ein Fehler von 14,8 %. Da sich dieser und die übrigen Fehler

jedoch auf die verschiedenen Werte gleichermaßen auswirken und die Ergebnisse somit quantitativ, jedoch nicht qualitativ abweichen, wird an dieser Stelle auf eine detailliertere Fehleranalyse verzichtet.

### Rasterkraftspektroskopie auf Co-Salen/NiO(001)

Für das System Co-Salen/NiO(001) wurden Spektroskopiekurven über einen Bereich von  $z_{\text{Hub}} = 0,65$  nm aufgenommen. Der Abstand der einzelnen Messpunkte in  $z$ -Richtung betrug dabei 1 pm. Die zugehörigen Daten sind in der Abbildung 5.11 gezeigt. Auch in dieser Messung ist ein Spitzenwechsel am Rand des Moleküls wahrscheinlich, wie der Kontrastwechsel in der in 5.11 a) dargestellten Aufsicht zeigt. Auch für dieses System werden Potentialkurven für die Positionen auf dem Co-Atom bzw. den Ringsystemen dargestellt, die eine deutlich größere Wechselwirkung zeigen als im Fall des NaCl-Substrates. Dies ist im Wesentlichen damit zu erklären, dass die Moleküle auf dem NiO(001)-Substrat stärker gebunden sind und es daher möglich ist, die Messspitze dichter an die Oberfläche anzunähern, bis die Moleküle durch den Einfluss der Spitze in ihrer Lage verändert werden. Analog zum Experiment auf NaCl(001) wurde auch hier durch das Anfitten eines Modellpotentials versucht, die Adsorption charakterisierende Parameter zu bestimmen. Es wurde neben dem Lennard-Jones- auch das Morse-Potential verwendet, wobei in diesem Fall letzteres die kleineren Fehler ergab. Eine Erklärung wäre, dass der Abstand der Messspitze zum Molekül in diesem Fall kleiner ist, und somit das Morse-Potential nach [56] die Daten besser beschreibt. Auf diese Weise lassen sich Werte für die Bindungsenergie  $E_0$ , den Gleichgewichtsabstand  $z_0$  und die Abfalllänge der Wechselwirkung  $\lambda$  bestimmen. Bei den Kurven, die über den Ringsystemen aufgenommen wurden, gelang es Morsepotentiale anzufitten, deren Parameter in der Tabelle 5.4 aufgeführt sind. Die Potentialkurve, die über dem Co-Atom aufgenommen wurde, weist jedoch einen “Knick“ etwa bei  $z=1,3$  nm auf. Die Ursache des “Knicks“ liegt darin, dass sich die gezeigte Potentialkurve scheinbar aus zwei verschiedenen Potentialkurven zusammensetzt, wobei es einen sprunghaften Übergang von der einen zur anderen Potentialkurve gibt. Zusätzlich kommt es bei den Spektroskopiekurven, die diese “Knicke“ zeigen zu einem sprunghaften Anstieg der dissipierten Energie  $E_{\text{diss}}$ . In Abbildung 5.11 b) sind alle Bereiche des Spektroskopiefeldes, in denen solche sprunghaften Änderungen auftreten, farblich markiert. Es wird dabei in Gebiete unterschieden, die eine ein- oder zweistufige Änderung in  $E_{\text{diss}}$  zeigen. Exemplarisch sind beide Fälle in dem gezeigten Graphen wiedergegeben. Die Sprungamplitude von etwa 60 meV bzw. 40 meV pro Schwingungszyklus des Federbalkens ist dabei bei den einzelnen ein- und zweistufigen Änderungen im wesentlichen gleich. Der Abstand  $z$  zwischen Messspitze und Probe, in dem die Änderungen in  $E_{\text{diss}}$  auftreten, kann

jedoch zwischen den einzelnen Spektroskopiekurven variieren. Betrachtet man die räumliche Verteilung der Änderungen fällt auf, dass sie insbesondere nahe der beiden O-Atome des Co-Salens auftreten. Was die Änderung bewirkt kann jedoch allein anhand der experimentellen Daten nicht geklärt werden. Der Betrag, um den sich  $E_{\text{diss}}$  ändert, ist im Vergleich zu Bindungsenergien von kovalenten oder ionischen Bindungen, die typischerweise wenige Elektronenvolt betragen, klein. Er liegt etwas unterhalb des Energiebereichs, der für Wasserstoffbrückenbindungen angegeben wird (nach [42] 0,1 - 0,4 eV). Eine Mögliche Erklärung für die Ergebnisse wären sich zwischen Atomen der Messspitze und den O-Atomen des Moleküls ausbildende Bindungen. Welcher Art diese sind und wie sich die Wechselwirkungen der Messspitze mit dem Komplex aus Co-Atom und Salen-Ligand genau gestalten muss berechnet werden.

	rechter Ring	linker Ring
$E_0$	$317,3 \pm 0,7 \text{ meV}$	$205,9 \pm 1,6 \text{ meV}$
$z_0$	$630 \pm 0,4 \text{ pm}$	$590 \pm 1,4 \text{ pm}$
$\lambda$	$75,4 \pm 0,3 \text{ pm}$	$87,5 \pm 0,5 \text{ pm}$

**Tabelle 5.4:** Bindungsenergie  $E_0$ , Gleichgewichtsabstand  $z_0$  und Abfalllänge der Wechselwirkung  $\lambda$  für die in Abbildung 5.10 gezeigten Potentialkurven über den Ringsystemen. Die Parameter wurden durch entsprechend angefitzte Morsepotentiale ermittelt. Die angegebenen Fehler ergeben sich aus den einzelnen Fit-Prozeduren und beschreiben wie gut die einzelnen Fitparameter zu den Messdaten passen. Es handelt sich hierbei um keine systematischen Fehler, diese wurden im letzten Abschnitt diskutiert und liegen im Bereich von etwa 15%.

Ein anderer Punkt ist, dass sich die Spektroskopiekurven auf den beiden Ringstrukturen unterscheiden. Dies widerspricht den Rechnungen aus dem Abschnitt 5.2.1 bezüglich der Adsorption, die einen symmetrischen Abstand der Ringsysteme zum Substrat zeigen und der symmetrischen Ladungsdichteverteilung (vgl. Abbildung 4.3 b)). Die einfachste Erklärung wäre, dass durch ein Driften der Resonanzfrequenz oder das Auftreten von Nachkriecheffekten im Röhrenpiezo der Abstand  $z_{\text{Start}}$  verschoben wurde. Dabei wären jedoch nur die Positionen der Extremstellen der Kurven in  $z$ -Richtung gegeneinander verschoben. Die Spektroskopiekurve auf der einen linken Ringstruktur (rote Kurve) zeigt im Gleichgewichtsabstand eine Energie von etwa -206 meV und zusätzlich noch über ca. 60 pm einen linearen Verlauf. Die (blaue) Spektroskopiekurve über der rechten Ringstruktur zeigt hingegen einen Gleichgewichtsabstand, der um etwa diesen Abstand dichter am Molekül und bei ca. -318 meV liegt, was im Vergleich eine größere attraktive Wechselwirkung mit der Messspitze bedeutet.

Die Ursache dafür liegt sehr wahrscheinlich in einer asymmetrischen Messspitze. In Abbildung 5.11 b) ist erkennbar, dass auch der Bereich, der eine zusätzliche Dissipation zeigt, asymmetrisch über dem Molekül verteilt ist und dichter an der rechten Ringstruktur liegt. Wenn es in einzelnen Bereichen zu einem zusätzlichen dissipativen Prozess kommt, ist das ein Zeichen dafür, dass die Wechselwirkung zwischen Molekül und Messspitze in diesen Bereichen größer ist. Anders als die Pixel in der gezeigten Aufsicht ändert sich die Wechselwirkung lateral kontinuierlich; demnach wechselwirkt die Messspitze durch eine Asymmetrie über der rechten Ringstruktur zusätzlich noch mit Bereichen im Zentrum des Moleküls. Die gleiche Asymmetrie hat jedoch über der linken Ringstruktur keine Auswirkung, da in diesem Fall in der entsprechenden Richtung nur das niedrigere Substrat liegt.

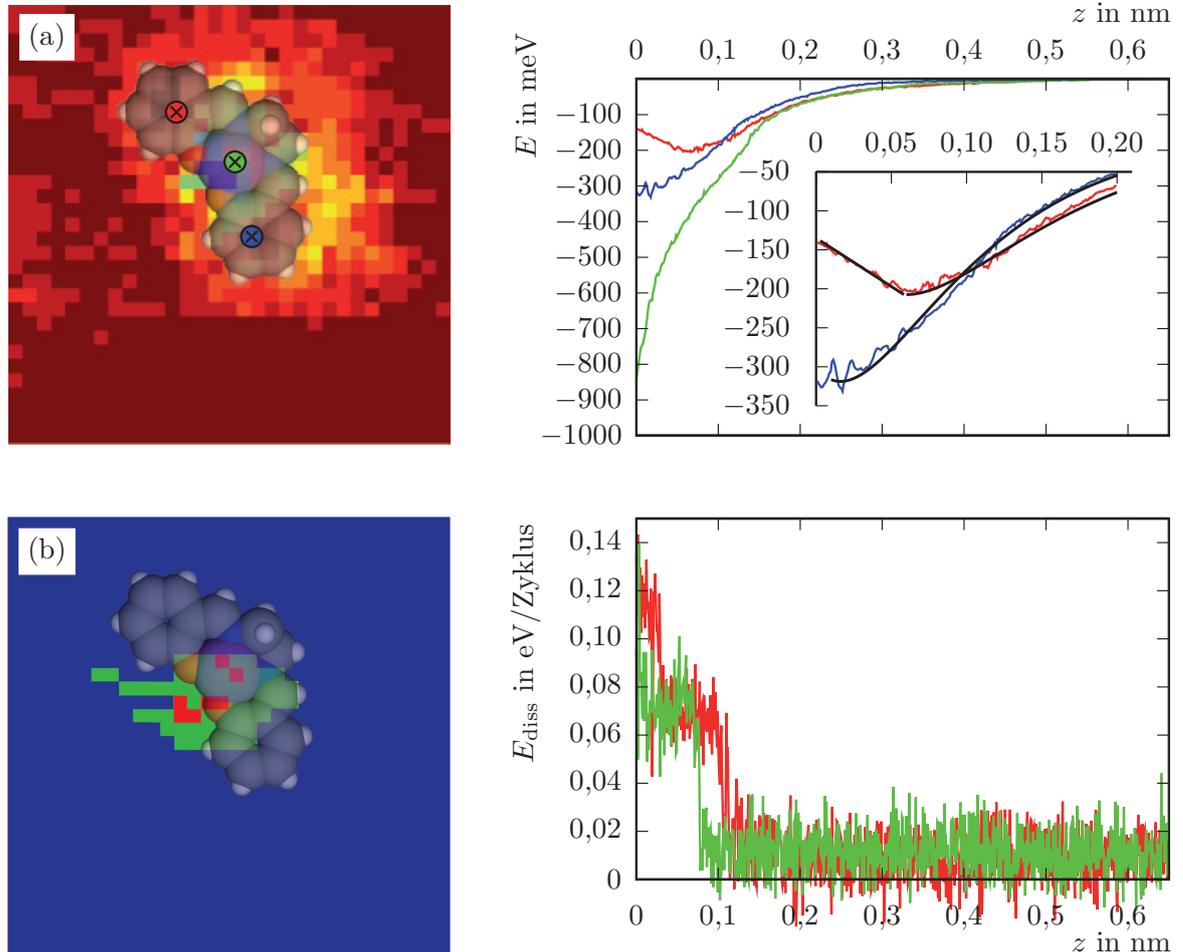
Nach dieser Erklärung ist die Spektroskopiekurve über der linken Ringstruktur unbeeinflusst, folgt aber, wie in der Ausschnittsvergrößerung in Abbildung 5.11 a) gezeigt ist, ab dem Gleichgewichtsabstand in Richtung Molekül nicht mehr einem typischen Potentialmodell, wie z.B. dem Morsepotential, sondern verläuft in etwa linear. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Messspitze das Molekül elastisch verformt. Dass dies vorkommen kann, zeigt ein Versuch [115], in dem ein "Bein" eines Cu-TBPP Moleküls unter dem Einfluss der Messspitze verbogen wird. Im Unterschied zu diesem Versuch bietet sich hier nicht die Möglichkeit eines direkten Vergleichs mit der Spektroskopiekurve über der zweiten Ringstruktur des Co-Salen Moleküls. Somit muss für diesen Teil der Spektroskopiekurve ein Modell angesetzt werden, das eine solche Verformung beschreibt. Es gibt eine Vielzahl sogenannter Kontaktmodelle, die jedoch im wesentlichen den Kontakt einer Kugel mit einem, im Vergleich zu den verwendeten Messspitzen, großen Radius mit einer Oberfläche beschreiben. Je nach Material bilden die einzelnen Modelle die Realität verschieden gut ab. Eine Übersicht der gängigen Modelle ist in [116] zu finden.

Der genaue Radius der verwendeten Messspitze ist nicht bekannt, jedoch kann die Kontaktfläche nicht größer als das Molekül selbst sein. Im folgenden wird hier das Hertz-plus-Offset Model (5.1) angesetzt um eine Abschätzung für die Federkonstante der Verbiegung zu machen:

$$E_{\text{Hz+Offset}}(z) = -\sqrt{R} k_{\text{Mol}} z^{5/2} + F(z_0) z \quad (5.1)$$

$k_{\text{Mol}}$  beschreibt dabei die Federkonstante für den verformten Molekülteil,  $R$  den Spitzenradius und  $F(z_0)$  die Kraft im Gleichgewichtsabstand. Mit den Fitparametern aus Tabelle 5.4 und einem angenommenen Spitzenradius von 1 nm erhält man für  $k_{\text{Mol}}$  einen Wert von etwa 2 N/m. Vergleicht man diesen

Wert mit dem Experiment aus [115] oder RKM-Zugexperimenten an Molekülen [117] zeigt sich, dass er in der gleichen Größenordnung liegt.



**Abbildung 5.11:** a) Potentialverteilung zwischen Probe und Messspitze im Abstand  $z=0$  nm. Es sind drei Kurven aus dem Spektroskopiefeld gezeigt, deren Positionen in der Potentialverteilungskarte markiert sind. Die rot und blau markierten Positionen entsprechen in etwa den Zentren der Ringsysteme, die grün markierte dem des Co-Atoms. In der Ausschnittsvergrößerung sind die Fitkurven für die verschiedenen Bereiche der Potentiale gezeigt. b) Karte der Positionen, an denen es nahe der Probe zu einem Anstieg der Dissipationsenergie  $E_{\text{diss}}$  kommt. Die grün markierten Bereiche weisen einen Sprung in  $E_{\text{diss}}$  von etwa 60 meV auf, die rot markierten darüber hinaus einen zweiten Sprung von ca. 40 meV.  $E_{\text{diss}}$  ist dabei pro Schwingungszyklus des Federbalkens angegeben und beispielhaft für zwei Kurven aufgetragen.



## Kapitel 6

# Rasterkraftspektroskopie auf NaCl(001)

Im letzten Kapitel wurde bei der Adsorptionsplatzbestimmung deutlich, dass die Zuordnung, welches der Elemente der Substrate durch die Maxima und welches durch die Minima in den Messdaten repräsentiert wird, entscheidend für die Interpretation der Daten ist. So war es nur durch den Vergleich mit den Rechnungen möglich, den Adsorptionsplatz des Co-Salens eindeutig zu bestimmen. Dies gilt allgemein für rasterkraftmikroskopische Messungen auf Proben mit Oberflächen, die aus verschiedenen Elementen aufgebaut sind. Zur Zeit ist lediglich für einzelne Messspitzen/Proben-Kombinationen bekannt, welche Elemente miteinander stärker wechselwirken. Ein Beispiel dafür sind Messspitzen, deren vorderstes Ende aus Silizium besteht. In diesem Fall ist bekannt, dass die Wechselwirkung über Anionen stärker ist als über Kationen [118]. Des Weiteren gibt es Studien, in denen es gelang, Si-terminierte Messspitzen dazu zu verwenden, die einzelnen Elemente einer Probe aus Si-, Sn- und Pb-Atomen zu identifizieren [119].

Falls eine solche Messspitze einzelne Atome oder Cluster eines ionischen Probenmaterials aufnimmt, ist, wie in [54] beschrieben, eine eindeutige Zuordnung nicht mehr ohne weiteres möglich. In der Praxis entsteht diese Situation leicht, wenn es zu einer Kollision von Messspitze und Probe gekommen ist. Die Wahrscheinlichkeit für Kollisionen dieser Art nimmt dabei mit kleiner werdendem Abstand zwischen Probe und Messspitze zu. Gleichzeitig nimmt jedoch mit kleineren Abständen die Auflösung und damit die Unterscheidbarkeit einzelner Atome auf der Probenoberfläche zu. In dem nachfolgend vorgestellten Experiment wird gezeigt, dass eine Cr-beschichtete Messspitze schon in Abständen, bei denen Kollisionen zwischen Probe und Messspitze relativ unwahrscheinlich sind, einen hohen Kontrastunterschied

zwischen den einzelnen Elementen des Substrats zeigt. Zusätzlich ermöglicht das Experiment in Kombination mit DFT-Rechnungen aus der Arbeitsgruppe von A. Shluger [112] eine generelle Aussage, so dass in Zukunft eine direkte und eindeutige Zuordnung der Maxima und Minima gemacht werden kann, ohne dass dazu Rechnungen notwendig werden. Diese Erkenntnisse sind dabei nicht auf das verwendete System aus Cr-Messspitze und NaCl(001)-Probe beschränkt, sondern lassen sich für alle metallischen Messspitzen auf ionischen Oberflächen verallgemeinern.

Im Zuge der Messungen auf Co-Salen/NaCl(001) ist es gelungen eine 3D-Kraftspektroskopie aufzunehmen, in der das NaCl(001)-Substrat neben einem Co-Salen Molekül atomar aufgelöst wurde. Das Co-Zentrum des Moleküls liegt dabei, genau wie in den im Kapitel zur Adsorption von Co-Salen auf NaCl(001) beschriebenen Experimenten, über einem Maximum des Substrats.

Für diesen Datensatz wurden, anders als bei den vorhergehend beschriebenen Spektroskopiemessungen, zwei Spektroskopiefelder auf dem gleichen Probengebiet aufgenommen, die sich in der Anzahl der Rasterpunkte, der Länge der einzelnen Spektroskopiekurven und dem Abstand der Datenpunkte auf den Kurven unterscheiden. Ziel war es zum einen ein Feld, das ausschließlich sehr dicht an der Probenoberfläche aufgenommen wird, zu erhalten. Die Idee dabei besteht darin, dass es durch die kurze Länge der Spektroskopiekurven von 1 nm innerhalb einer vertretbaren Zeit von etwa 80 Minuten möglich ist, in einem  $32 \times 32$  Punkteraster sehr viele, in  $z$ -Richtung dicht beieinander liegende Datenpunkte aufzunehmen. So gelingt es in dem Bereich, der die für die spätere Auswertung wichtigen Informationen beinhaltet, eine möglichst hohe  $z$ -Auflösung zu erhalten. Zum anderen wird für die Berechnung der zwischen Probe und Messspitze wirkenden Kräfte ein Nullpunkt benötigt, in dem keine Wechselwirkung zwischen Probe und Messspitze mehr messbar ist. Dieser wird durch die Aufnahme des zweiten Spektroskopiefeldes bestimmt. Dazu werden Daten über einen in  $z$ -Richtung sehr viel größeren Bereich von 15 nm bei gleichzeitig stark reduzierter Anzahl an Rasterpunkten ( $16 \times 16$ ) und einer geringeren Auflösung in  $z$ -Richtung aufgenommen. Die einzelnen Spektroskopiekurven dieses Feldes überlappen dabei mit den Kurven des ersten Feldes. Kombiniert man beide Felder, erhält man einen Datensatz, in dem je vier  $\Delta f(z)$ -Kurven des ersten ("kurzen") Feldes mit einer Kurve des zweiten ("langen") Feldes zusammengefügt werden.

In dem zusammengeführten Datensatz umfasst der Bereich von  $2,5 \times 2,5 \times 1 \text{ nm}^3$  direkt über der Probenoberfläche  $32 \times 32$   $\Delta f(z)$ -Kurven mit je 1000 Datenpunkten. Davon wurden einzelne Kurven ausgewählt, die

direkt über Maxima bzw. Minima des Substrates aufgenommen wurden. Dabei wurde darauf geachtet, dass die  $\Delta f(z)$ -Kurven soweit vom Co-Salen Molekül entfernt liegen, dass ein Einfluss des Moleküls ausgeschlossen werden kann.

Diese Spektroskopiekurven repräsentieren alle zwischen Messspitze und Probe herrschenden Wechselwirkungen. Um für die Auswertung die kurzreichweitigen Wechselwirkungen zu separieren wird an den Teil der  $\Delta f(z)$ -Kurven, der die langreichweitigen Wechselwirkungen beschreibt, die in Gleichung 6.1 beschriebene Funktion angefügt. Wird diese Gleichung auf  $F(z)$ -Kurven anstelle der  $\Delta f(z)$ -Kurven angewendet, kann der Parameter  $z_{\text{off}}$  als mittlerer Abstand der makroskopischen Spitze zur Probe interpretiert werden. Der Parameter  $b$  hängt dabei stark von der Messspitzengeometrie ab. Auch für dieses Experiment wurde anfänglich versucht entsprechende Parameter für, zuvor aus  $\Delta f(z)$ -Kurven bestimmte,  $F(z)$ -Kurven zu bestimmen. Es hat jedoch den Anschein, dass das Messspitzenende eine kompliziertere Geometrie aufweist als dass sie durch die Modelle aus [43, 44] beschrieben werden können. Mit dem Ziel, die Fehler in der Auswertung so gering wie möglich zu halten, werden in dieser Auswertung die Beiträge der langreichweitigen Wechselwirkungen daher schon vor der Umrechnung der  $\Delta f(z)$ -Kurven in  $F(z)$ -Kurven abgezogen. Für diese Anwendung ist es nicht entscheidend, was für eine Fitfunktion gewählt wird, solange sie die Daten ausreichend genau wiedergibt. Da sich der Verlauf der  $\Delta f(z)$ -Kurven von dem der  $F(z)$ -Kurven jedoch nur wenig unterscheidet, wurde auch hier die Gleichung 6.1 angesetzt. Die Grenze für den langreichweitigen Beitrag wurde so gewählt, dass in dem entsprechenden Abstand (1,2 nm) kein Kontrastunterschied zwischen Substrat und Molekül mehr festzustellen war.

$$\Delta f_{\text{lr}}(z) = \frac{a}{(z - z_{\text{off}})^b} \quad (6.1)$$

Mit den Fitparametern für  $a$ ,  $z_{\text{off}}$  und  $b$  war es anschließend möglich, den langreichweitigen Wechselwirkungsanteil für den gesamten Verlauf der  $\Delta f(z)$ -Kurven zu extrapolieren (Abbildung 6.1 a)). Zieht man diesen Anteil von den  $\Delta f(z)$ -Kurven ab, erhält man Kurven, die ausschließlich den kurzreichweitigen Wechselwirkungsanteil, d.h in diesem Fall den der chemischen Wechselwirkung zeigen. Die entsprechenden  $\Delta f(z)$ -Kurven wurden mit dem Algorithmus von Giessibl [43] in  $F(z)$ -Kurven umgerechnet. An diese Kurven kann ein Morsepotential, wie es in Gleichung 6.2 definiert ist, angefügt werden.

$$F_{\text{Morse}}(z) = \frac{2E_0}{\lambda} \left[ \exp\left(-2\frac{z - z_0}{\lambda}\right) - \exp\left(-\frac{z - z_0}{\lambda}\right) \right] \quad (6.2)$$

Für die Abfalllänge  $\lambda$ , die Bindungsenergie  $E_0$  und den Gleichgewichtsabstand  $z_0$  können anhand der ermittelten Werte der einzelnen Kurven anschließend Mittelwerte angegeben werden. In Tabelle 6.1 sind die Mittelwerte für die Maxima und Minima aufgeführt, wobei im Fall der Minima über die Parameter von 4 und im Fall der Maxima von 5 Spektroskopiekurven gemittelt wurde. Neben den Mittelwerten sind die aus der Mittelung resultierenden Standardabweichungen angegeben. Dabei ist zu beachten, dass in der Standardabweichung keine systematischen Fehler, wie sie etwa bei der Bestimmung der Federkonstante, der Amplitude, der Frequenz und der Längenänderung des Röhrenpiezos entstehen, berücksichtigt werden. Der systematische Fehler wird im wesentlichen durch den Fehler bei der Bestimmung der Federkonstante  $k$  bestimmt (vgl. Kapitel 1.2). Unter Verwendung der in Tabelle 1.1 angegebenen Fehler für die Länge, Breite und Dicke der Federbalken und einem Frequenzrauschen von 17 mHz [35] ergibt sich für die Federkonstante  $k$  ein Fehler von 14,8 %. Da sich dieser und die übrigen Fehler jedoch auf die Werte der Minima und Maxima gleichermaßen auswirken und die Ergebnisse somit quantitativ, jedoch nicht qualitativ abweichen, wird an dieser Stelle auf eine detailliertere Fehleranalyse verzichtet.

#### Parameter für die Minima

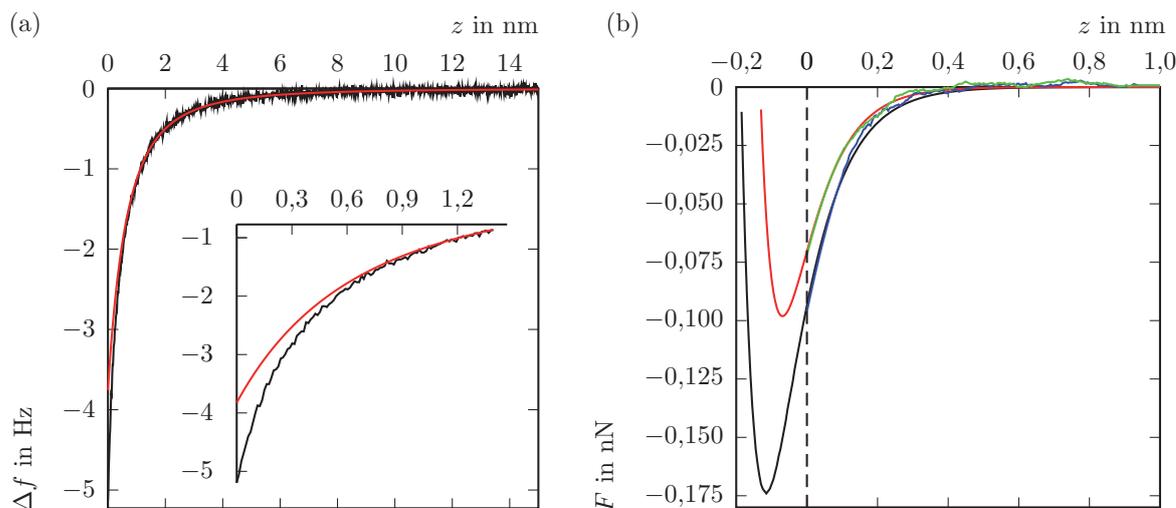
$E_0$	0,11 eV	$\pm 0,033$ eV
$z_0$	-0,132 nm	$\pm 0,026$ nm
$\lambda$	0,091 nm	$\pm 0,006$ nm

#### Parameter für die Maxima

$E_0$	0,221 eV	$\pm 0,091$ eV
$z_0$	-0,187 nm	$\pm 0,069$ nm
$\lambda$	0,102 nm	$\pm 0,016$ nm

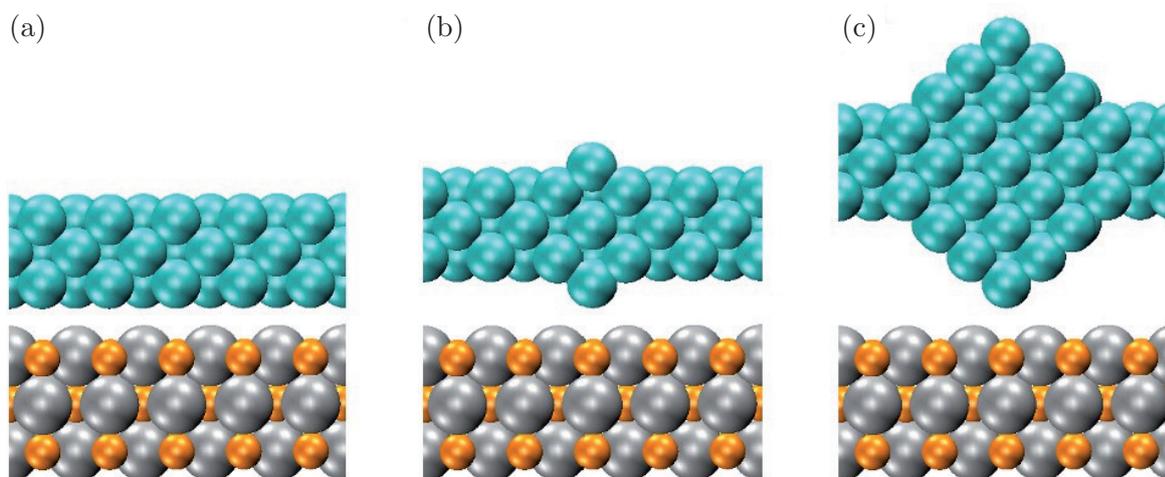
**Tabelle 6.1:** Mittlere Parameter und Standardabweichung für die an die Kraftkurven der Minima bzw. Maxima angefitzten Morsepotentiale. Im Fall der Minima gehen die Daten von 4 verschiedenen Spektroskopiekurven, im Fall der Maxima die Daten von 5 Kurven in die Mittelung ein.

Die entsprechenden  $F(z)$ -Kurven zweier Spektroskopiekurven und der, anhand der Morse-Fitparameter, extrapolierten Kurven sind in Abbildung 6.1 b) gezeigt. Der direkte Vergleich solcher durch Kraftspektroskopie gewonnenen Daten mit Rechnungen unterliegt in der Regel dem Problem, dass der reale Abstand zwischen Messspitze und Oberfläche im Experiment unbekannt ist. An dieser Stelle können die Erkenntnisse zur Adsorption von Co-Salen auf NaCl(001) (Kapitel 5.2.1) herangezogen werden, um den minimalen Abstand  $z_{\min}$  zwischen Messspitze und Oberfläche abzuschätzen.



**Abbildung 6.1:** a) Darstellung einer Spektroskopiekurve über den Messbereich von 0 bis 15 nm (schwarz). Für das Abziehen des langreichweitigen Kraftanteils ist es notwendig, eine entsprechende Fitfunktion (rot) zu ermitteln, die nur diesen Anteil darstellt. Zur besseren Anschauung sind die ersten 1,4 nm noch einmal vergrößert dargestellt. b) Kraftkurven, die die kurzreichweitigen Kräfte über dem Maximum (blau) und Minimum (grün) darstellen. An beide Kurven wurde ein Morsepotential (rot bzw. schwarz) angefitet, dessen jeweilige Parameter in der Tabelle 6.1 aufgeführt sind.

Zum einen ist aus Rechnungen bekannt, dass das Molekül planar in einem Abstand von 0,34 nm bis 0,39 nm zur NaCl(001)-Oberfläche adsorbiert. Zum anderen ist aus den Rechnungen, die die Wechselwirkung zwischen einem Cr-Cluster und einer NaCl(001)-Oberfläche simulieren (Abbildung 5.6), bekannt, dass bei einem Abstand von etwa 0,15 nm die Steigung der Kraftkurve ihr Vorzeichen ändert. Man kann daher folgern, dass in Aufnahmen, wie sie etwa in Abbildung 5.5 a) gezeigt sind, der Abstand zwischen Messspitzenende und Substrat  $> 0,15$  nm ist, da andernfalls der  $\Delta f$ -Regelkreis versagt hätte und eine Kollision von Probe und Messspitze eingetreten wäre. Berücksichtigt man die Erkenntnisse aus der Theorie und dem Experiment kann man abschätzen, dass die Messspitze über dem Molekül einen Abstand von mehr als 0,5 nm zum Substrat hat. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Wechselwirkung zwischen Messspitze und Molekül nicht schwächer ist als die von Messspitze und Substrat. Des Weiteren kann aus den Messdaten der hier behandelten 3D-Kraftspektroskopie geschlossen werden, dass das Molekül bei der Aufnahme der Daten, genau wie in den in Abbildung 5.5 a) gezeigten Daten, nicht durch den Einfluss der Messspitze bewegt wird. Daraus kann geschlossen wer-



**Abbildung 6.2:** Verschiedene Formen von Cr-Messspitzen (türkis), deren Wechselwirkungen mit einer NaCl(001)-Oberfläche berechnet wurden. Die Na-Ionen werden goldfarben, die Cl-Ionen silberfarben dargestellt. Die Oberfläche besteht aus  $5 \times 5 \times 3$  Ionen, wobei nur die unterste Lage, den Volumenkörper repräsentierend, in den Rechnungen nicht relaxieren durfte. Die Cr-Messspitze besteht aus einer Platte von  $5 \times 7$  Atomen einer Cr(110)-Oberfläche, die leicht verformt wurde um mit der vom NaCl vorgegebenen Periodizität übereinzustimmen. Die elektronische Struktur der Spitze wird nicht signifikant verändert, nur die Austrittsarbeit der Spitze ändert sich dadurch um etwa 0,05 eV.

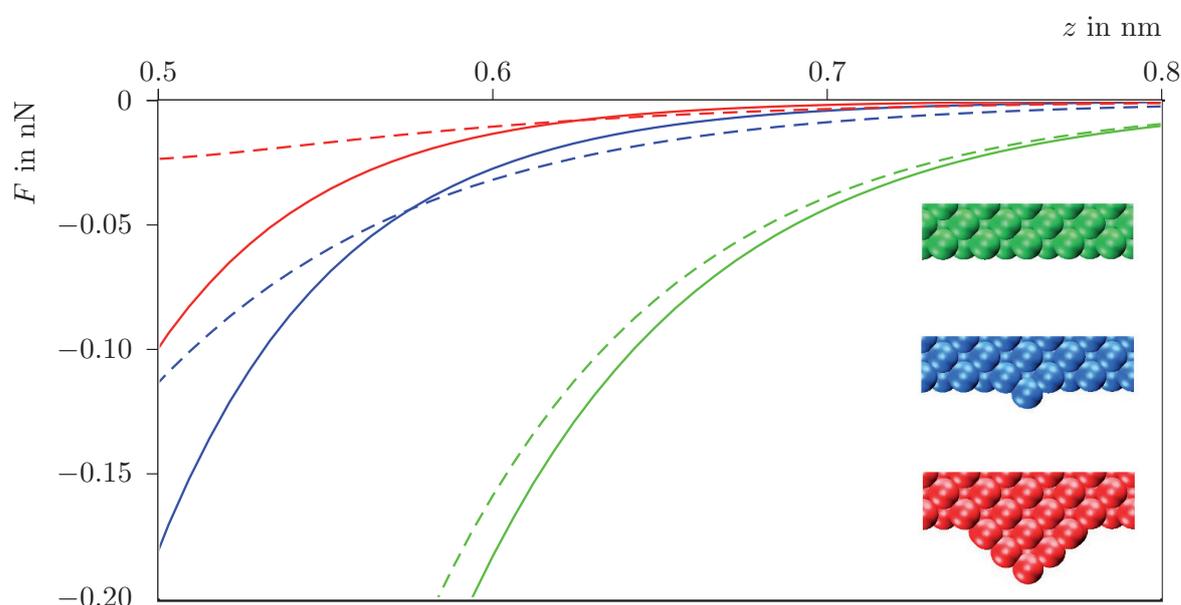
den, dass auch bei der hier diskutierten Spektroskopie der minimale Abstand  $z_{\min}$  zwischen Messspitze und Substrat größer als 0,5 nm ist.

Im Rahmen der DFT-Rechnungen ist es möglich, die metallische Spitze bzw. deren elektronische Struktur zu modellieren. Da die Wechselwirkungen zwischen Probe und Messspitze stark von der elektronischen Struktur sowohl der Messspitze als auch der Probe abhängen, wurden die drei in Abbildung 6.2 gezeigten, unterschiedlich “scharfen“ Spitzenformen berechnet.

Jede dieser Spitzenformen wurde mit dem Spitzenende, bzw. im Fall 6.2 a) mit einem Oberflächenatom, in verschiedenen Höhen sowohl über Natrium- als auch Chlorionen der Oberfläche platziert. Für jeden dieser Fälle wurde die Energie als Funktion des Abstandes zwischen NaCl(001)-Oberfläche und letztem Spitzenatom aufgetragen (Abbildung 6.3 a)). Durch anschließendes Differenzieren konnten die in Abbildung 6.3 b) gezeigten Kraftkurven erstellt werden. Es ist klar erkennbar, dass die Kräfte mit der Spitzenschärfe abnehmen und im Fall der stumpfsten Spitzen (Abbildung 6.2 a)) so gut wie kein Unterschied zwischen den Kräften über den verschiedenen Ionen besteht. Vergleicht man die experimentellen Daten mit denen der Spitzen aus 6.2 b) und c), so

ergeben sich Abstände zwischen Spitze und Probe von 0.53 nm bzw. 0.55 nm, was gut zu den Annahmen bezüglich des Abstands  $z_{\min}$  aus dem Experiment passt. Der entscheidende Punkt ist jedoch der, dass bei einer atomar scharfen Spitze die Wechselwirkung in allen Abständen über den Chlorionen größer ist als über den Natriumionen.

Das bedeutet, dass die Chlorionen in den experimentellen Daten als Maxima dargestellt werden. Das passt mit der Beobachtung, dass das Co-Atom des Moleküls in diesem Experiment über einem Maximum liegt, überein. Denn auch die Rechnungen zur Adsorption von Co-Salen auf NaCl(001) (Kapitel 5.2.1) zeigen, dass das Co-Atom des Moleküls über einem Chlorion adsorbiert.



**Abbildung 6.3: a)** Berechnete Kräfte in Abhängigkeit des Abstands zwischen Spitze und Oberfläche für die in Abbildung 6.2 gezeigten Messspitzenmodelle. Der Abstand  $z$  ist hier der Abstand zum jeweiligen Ion in der obersten Lage. Die gestrichelten Linien beschreiben dabei die Kräfte zwischen den Na-Ionen und der Messspitze, die durchgezogenen Linien die zwischen den Cl-Ionen und der Spitze. Es ist zu beachten, dass eine Korrugation auf der NaCl(001)-Oberfläche ausgebildet ist, wodurch die Cl-Ionen 7 pm hervorstehen.

Zusammenfassend bedeutet dies, dass bei mit Chrom-beschichteten Messspitzen die Wechselwirkung über den Anionen größer ist als über den Kationen und dass die Aufspaltung der Wechselwirkung und damit der atomar aufgelöste Kontrast auch in Abständen  $> 0,5$  nm deutlich erkennbar ist. Dieser Abstand übertrifft die Abstände der anfangs angeführten Beispiele.

le [118,119], bei denen atomarer Kontrast in Kombination mit der Zuordnung der Probenelemente beschrieben wurde.

Diese Charakteristik sollte auf allen ionischen Oberflächen gleich sein und könnte darüber hinaus auch bei III-V-Halbleitern mit hohem ionischen Bindungsanteil vorliegen. Die Erklärung dafür liegt darin, dass metallische Messspitzen, wie die Rechnungen zeigen, durch den Smoluchowski-Effekt [120,121] einen Dipol ausbilden, dessen positiver Pol in Richtung der Probe zeigt. Somit ergibt sich eine, im kurzreichweitigen Bereich die Spitze-Probe-Wechselwirkung dominierende, elektrostatische Wechselwirkung mit den einzelnen Ionen der Probenoberfläche. Die Wechselwirkung zwischen den Anionen und der Messspitze ist dabei größer als die zwischen den Kationen und der Spitze. Die begründet sich in der Ausrichtung des Dipols der Spitze und wird dadurch verstärkt, dass Anionen in den meisten Fällen stärker polarisierbar sind als Kationen und zusätzlich aufgrund der Korrugation gegenüber den Kationen aus der Probenoberfläche etwas hervorstehen.

# Kapitel 7

## Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit behandelt Experimente zur Rasterkraftmikroskopie und -spektroskopie an dem magnetischen Molekül Co-Salen. Sie zeichnet dabei die Entwicklung dieser Experimente, angefangen beim Design und Aufbau notwendiger Präparationseinrichtungen über die Messungen bis hin zu Vergleichen mit Rechnungen nach.

Die Zielsetzung ist dabei, in Zukunft das zurzeit weltweit einzige Rasterkraftmikroskop, das magnetische Austauschkraftmikroskopie ermöglicht, für Messungen an magnetischen Molekülen zu nutzen. Da das Rasterkraftmikroskop sowie die es umgebende Anlage nie für diesen Zweck konzipiert wurden, lag die erste Herausforderung darin, den bestehenden Aufbau dementsprechend nachzurüsten. Dazu wurde neben einem neuen Probenhalterdesign und einer Vorrichtung zum Spalten von isolierenden Einkristallen vor allem ein neuartiger Verdampfer entwickelt. Dieser Verdampfer kann direkt im, bei kryogenen Temperaturen betriebenen, Rasterkraftmikroskop verwendet werden um Moleküle auf kalte Substrate aufzubringen. Das Prinzip des Verdampfers ermöglicht eine Nachrüstung ohne Änderungen an empfindlichen Teilen des Mikroskops und ist darüber hinaus auch leicht für andere Aufbauten adaptierbar. Im Zuge dieser Arbeit wurde dabei eine neue Technik für eine UHV-taugliche Metall-Keramik-Verbindung entwickelt.

In den Messungen gelang es erstmals, neben der Orientierung auch den Adsorptionsplatz eines organischen Moleküls wie dem Co-Salen auf einem (Volumen) Isolator zu bestimmen. Dabei besteht die Problematik darin, das Substrat parallel zur Abbildung eines Moleküls atomar aufzulösen. Zusätzlich tritt im Falle von Substraten, die aus mehreren Elementen bestehen, die Frage auf, welche Signale in den Messdaten die einzelnen Elemente repräsentieren. Um dies zu beantworten wurden am University College London Berechnun-

gen angestellt, die zusammen mit den hier gezeigten Spektroskopiedaten für die Kombination aus ionischen Substraten und metallischen Messspitzen eine eindeutige und allgemein gültige Zuordnung ermöglichen. Dieses Ergebnis wird in Zukunft die Analyse von Messdaten auf ionischen Substraten stark vereinfachen. Zusätzlich wurden auch Rechnungen zum Adsorptionsplatz und der Orientierung der Co-Salen Moleküle auf den in dieser Arbeit verwendeten Substraten angefertigt, die die Meßergebnisse sehr gut reproduzieren.

Neben rein topographischen Messungen wurde an einzelnen Molekülen zusätzlich Rasterkraftspektroskopie betrieben. Die Ergebnisse zeigen dabei teilweise eine ortsabhängige Dissipation, die noch nicht eindeutig erklärt werden konnte. Es ist daher auf jeden Fall notwendig, weitere Rechnungen anzustellen und diese eventuell durch weitere Experimente, die speziell diese Fragestellung haben, zu stützen. Des Weiteren stehen jetzt, da alle notwendigen Vorarbeiten abgeschlossen sind, die magnetischen Messungen an den Molekülen an.

Zusätzlich sollte es mit dem neuen Verdampfer auch möglich sein, Proben herzustellen, auf denen anstelle von einzelnen Molekülen einzelne Atome präpariert werden. Die dazu notwendigen technischen Vorarbeiten sind sehr weit fortgeschritten. Mit derartigen Proben ist in Kombination mit dem bestehenden Rasterkraftmikroskop eine Vielzahl interessanter Experimente möglich.

# Anhang A

## Anhang

### A.1 Design, Aufbau und Fertigung der Molekülverdampfer

#### A.1.1 Keramik-Metall-Verbindungen

In diesem Abschnitt werden verschiedene Techniken zur Herstellung von Metall-Keramik-Verbindungen vorgestellt, die bei der Suche nach einer für den Aufbau des Verdampfers geeigneten Methode evaluiert wurden.

#### **Verbindung von Metall und Keramik durch Verformung der Keramik**

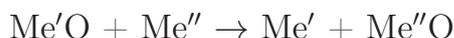
In den Patentschriften [122] und [123] wird ein Verfahren vorgestellt, welches eine Verbindung von Metall und Keramik erzeugt wird, indem die Keramik durch starkes Erhitzen und hohen Druck verformt wird und sich so formschlüssig und vakuumdicht mit dem Metall, auf das es gepresst wird, verbindet. In [122] wird beispielsweise eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik bei  $1375\text{ °C}$  in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre unter einem Druck von  $15\text{ kg/cm}^2$  innerhalb von 20 Minuten vakuumdicht mit einem Metallstück verbunden. Dabei ist es wichtig nur Metalle wie zum Beispiel Platin, Eisen, Nickel oder Kobalt zu verwenden, deren Schmelzpunkt soweit über der Prozesstemperatur liegt, dass Verformungen des Metalls ausgeschlossen werden können.

Diese Methode ist für die Fertigung der Grundplatte ungeeignet, da der Keramikteil später exakt in die Aufnahme für den Messspitzenhalter passen muss, was bei einer Verformung der Keramik in einem solchen Prozess nicht

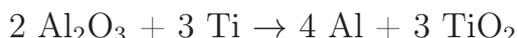
gewährleistet werden kann. Ein weiterer Nachteil sind die komplexen apparativen Voraussetzungen zur Anwendung dieses Verfahrens.

### Lötverbindung von Metall und Keramik

Ein weiteres Verfahren zur Verbindung von Metall und Keramik ist das Verlöten beider Materialien [124], [125], [126]. Dabei wird entweder ein so genanntes Aktivlot verwendet oder es werden durch mechanische oder Sputter-Verfahren spezielle Metalle wie z.B. Ti, Zr, Hf, V, Cr, Nb auf den Keramikkörper aufgebracht. Der Hintergrund ist der, dass auf einer Keramik wie z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keine Benetzung mit einem Lot möglich ist. Sauerstoff-affine Zusätze im Aktivlot beziehungsweise das Metallisieren der Keramik führen bei Erhitzung zu folgender Reaktion:



bzw. beispielhaft für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Ti:



Das entstehende Aluminium ermöglicht zusammen mit dem Lot eine Benetzung der Keramik und somit auch die Lotverbindung. Soll ein Werkstoff auf Basis von Kohlenstoff verlötet werden, sind analog Kohlenstoff-affine Zusätze zu wählen. Diese Methode ist prinzipiell anwendbar, ist jedoch aufgrund der komplexen Geometrie und kleinen Abmessungen der Teile schwer umsetzbar. Des Weiteren ist vorgesehen eine Art Sandwich "Metall/Keramik/Metall" aufzubauen um mechanische Spannungen, die durch unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten der Materialien entstehen, zu kompensieren. Dadurch ergibt sich bei Lötverfahren die Gefahr von virtuellen Lecks im UHV, d.h. dass eine Gasblase in einem Bauteil eingeschlossen wird und *in situ* für eine Kontamination sorgt.

### Verbindung von Metall und Keramik mittels eines Eutektikums

In den Schriften [90] und [91] wird ein Verfahren beschrieben, indem Metalle wie Kupfer, Nickel, Kobalt oder Eisen mit einer Keramik wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch eine eutektische Schmelze verbunden werden. Dieses Verfahren kann in einem oder mehreren getrennten Schritten erfolgen. Im wesentlichen beruht es darauf, dass in einer reaktionsfähigen Atmosphäre die Keramik und das Metall auf die Schmelztemperatur des entsprechenden Eutektikums aus dem Metall und seinem Oxid (z.B. Kupfer und Kupferoxid) erhitzt werden. Durch die reaktive Atmosphäre wird die Oberfläche des Metalls oxidiert und bildet zusammen

mit dem darunter liegenden Metall eine eutektische Schmelze, die sowohl die Keramik als auch das Metall benetzt. Dieses Verfahren funktioniert nicht nur mit den entsprechenden Oxiden, sondern in Teilen auch mit Sulfiden und Phosphiden. Prinzipiell ist dieses Verfahren sehr geeignet um die Grundplatte zu fertigen. In der beschriebenen Form wird es jedoch nicht verwendet, da es aufgrund der komplexen Formgebung sehr problematisch ist alle Teile gleichzeitig ausreichend aufeinander zu fügen, so dass eine vollflächige Verbindung an den Grenzschichten entsteht.

### A.1.2 Keramikbearbeitung

Die Keramik wird in Form von gesintertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rundmaterial mit einem Durchmesser von 10 mm von der Friatec AG [127] unter dem Handelsnamen DEGUSSIT bezogen. Um aus dem Rundmaterial den Keramikteil der Grundplatte zu fertigen wird in einem ersten Schritt eine Scheibe von 1 mm bis 1,1 mm Dicke von dem Rundmaterial abgesägt. Dies geschieht, wie auch die weitere Bearbeitung, mit Diamant besetzten Werkzeugen unter stetigem Kühlmittelzufluß in Form von speziellen Ölen oder auch Leitungswasser. Die Scheibe wird dann schrittweise in verschiedene Schablonen geklemmt und so Seite für Seite in die gewünschte Trapezform gesägt. Anschließend wird das Werkstück auf einen Metallblock mit einer  $30^\circ$  Schräge geklebt.

Als Klebstoff hat sich hier Kolophonium aus verschiedenen Gründen sehr bewährt. Zum einen kann es leicht durch Erwärmen verflüssigt werden und härtet beim anschließenden Abkühlen innerhalb weniger Minuten aus. Die Klebeverbindung kann durch erneutes Erwärmen leicht gelöst werden und Rückstände des Kolophoniums lassen sich mit gängigen Lösungsmitteln restlos von den Werkstücken entfernen. Der entscheidende Vorteil besteht allerdings in der Stärke der Klebeverbindung. Diese reicht aus, um die Keramik mit Schleifstiften sicher bearbeiten zu können, bricht jedoch, wenn sich der Schleifstift am Werkstück "verhakt" und schützt so die sehr spröden Keramikwerkstücke vor Beschädigungen.

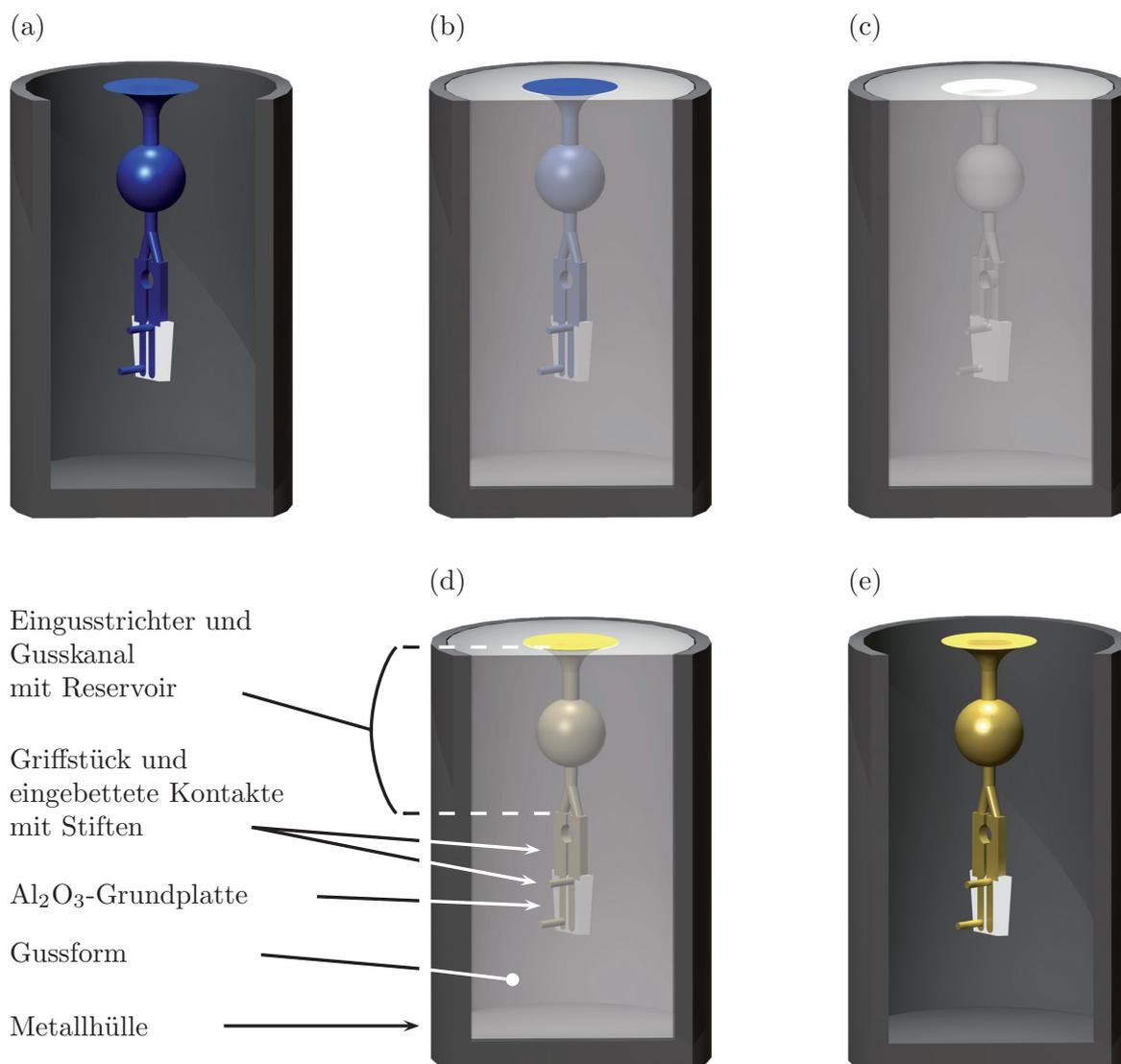
Das auf den Metallblock geklebte Werkstück wird nun an einem der Trapezschenkel beschliffen, bis die Kante einen  $60^\circ$  Winkel ausweist. Der gleiche Prozess wird anschließend an dem zweiten Schenkel vorgenommen. Auf einen flachen Metallblock geklebt werden dann die Löcher und Nuten in die Ober- und Unterseite der Grundplatte geschliffen.

## Au585-Keramik Verbindung

Die Verbindung der Goldlegierung Au585 (Au: 58,5 %, Ag: 20,8 %, Cu: 20,7 %) mit der Keramik wird mittels eines Prozesses, der als "Schleuderguss mit verlorener Form" bezeichnet wird, geschaffen. Die einzelnen Schritte sind in Abbildung A.1 gezeigt. In einem ersten Schritt (A.1 a)) werden alle Elemente, die an der Grundplatte später aus der Goldlegierung sein sollen, aus einem Wachs (File-A-Wax [128]) auf dem Keramikkörper modelliert. Aus dem gleichen Material werden Gusskanäle und ein kugelförmiges Reservoir geformt, durch die später die Goldlegierung zu dem Werkstück fließt. Im zweiten Schritt (A.1 b)) wird das Wachsmo- dell zusammen mit dem Keramikkörper in einer Einbett- masse eingegossen. Bei dieser Masse handelt es sich um eine Mischung aus Kalziumsulfat, Quarz und Cristobalit, die unter dem Namen "Satin Cast Original" [129] von der Firma "Sybron Dental Specialties" vertrieben wird. Diese Masse härtet nach etwa 15 Minuten bei Raumtemperatur aus und wird anschließend, von einem Metallrohr geschützt, für 3 Stunden zusammen mit dem Wachs und der Keramik im Inneren auf 700 °C erhitzt. Wie in der Abbil- dung A.1 b) zu sehen ist wurde die Wachsform so eingegossen, dass ein kleiner Teil noch oben aus der Einbett- masse herausragt. Das Wachs hat einen sehr niedrigen Schmelzpunkt von 116 °C und verdampft beim Erhitzen auf 700 °C rückstandslos. Das Ergebnis sind entsprechende Hohlräume in der jetzt zu ei- ner fertigen Gussform gebrannten Einbett- masse. Anschließend wird die flüssige Goldlegierung in die Gussform gespritzt (A.1 d)). Um sicherzustellen, dass die Legierung die Form vollständig füllt, wird dazu sowohl die Gussform als auch die flüssige Legierung in eine Zentrifuge gegeben. Die in den Hohlräumen be- findliche Luft kann dabei in die leicht poröse Einbett- masse entweichen. Nach dem Guss wird die Gussform langsam auf etwa 350 °C abgekühlt und für eine Stunde auf dieser Temperatur gehalten. Im Anschluss daran wird die Form langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und vorsichtig zerschlagen.

## A.2 Namen für das Co-Salen Molekül

Das Molekül, das in dieser Arbeit kurz als Co-Salen bezeichnet wird, besitzt verschiedene Namen. Um eine Hilfestellung für eine Literaturrecherche zu ge- ben sind hier die gängigsten Namen aufgeführt. Im Kapitel 4.2 wird das Mo- lekül als *N,N'*-bis(salicylidenato)ethylenediamin-cobalt(II) bezeichnet. Dieser Name wird hier bevorzugt, da aus ihm hervorgeht, dass die negativen Ladun- gen, die der Ligand für das Co(II+) mitbringt, von den Sauerstoffatomen kom- men. In den anderen Namen sind die eher auf den Stickstoffatomen lokalisiert. Im englischen Sprachraum sind folgende Namen jedoch gebräuchlich:



**Abbildung A.1:** Abfolge der verschiedenen Schritte des Gussverfahrens. Die dunkelgrau dargestellte Hülle entspricht einem Metallrohr zum Schutz der Gussform. Teile, die blau eingefärbt sind, bestehen aus Wachs und gelbe/goldfarbene Teile aus der Goldlegierung. Die Einbettmasse wird hellgrau, die Keramik weiß dargestellt.

*N,N'*-ethylene-*bis*(salicylidenaldiminato)-cobalt(II)

*N,N'*-*bis*(salicylidene)ethylenediimino-cobalt(II)

Der Name nach IUPAC-Regeln sollte [2,2'-[1,2-ethanediylbis[(nitrilo)- $\kappa N$ ] methylidyne]]bis[phenolato-*O*]-cobalt(II) lauten. All diese Bezeichnungen wurden mir, zusammen mit den Erklärungen, von A. Frank genannt.

## A.3 Auswertung der Topographie

### A.3.1 Einfluss der Messspitzengeometrie

Die Geometrie und das Material des Spitzenendes haben einen entscheidenden Einfluss sowohl auf die Topographie- als auch auf die Kraftspektroskopiedaten. Im Falle der Topographie ist es recht anschaulich, dass eine von der idealen konischen Form abweichende Geometrie, bedingt durch die Faltung von Spitzengeometrie und Oberflächenstruktur, zu sehr verzerrten Abbildungen der Topographie führt. Im einfachsten Fall liegt eine Doppel- oder Multispitze vor, die die Topographie ähnlich des Doublierens beim Offset-Druck mehrfach abbildet. Dabei können, je nach Abstand und Größe der einzelnen "Nanospitzen" zueinander, Objekte mit einer Art "Schatten" oder, einige Nanometer entfernt, ein zweites mal abgebildet werden.

Wenn jedoch anstelle einer Doppelspitze die Spitzengeometrie nur asymmetrisch ist, wird die Interpretation der Messung sehr schwierig, da man nur Dinge wie Stufenkanten eindeutig identifizieren kann. Moleküle, die wie Co-Salen z.B. eine Bogenform haben, können dadurch völlig anders dargestellt werden. Zudem haben sie in dem Fall auch je nach Ausrichtung auf dem Substrat eine unterschiedliche Asymmetrie.

### A.3.2 Fremdadsorbate

Die erste Frage, die sich stellt, wenn man die topografische Abbildung der mit Molekülen versehenen Oberfläche betrachtet, ist, welche der Adsorbate auf der Oberfläche die präparierten Moleküle und welche Fremdadsorbate oder Bruchstücke von Molekülen sind.

Der Einfluss der Spitzengeometrie auf die Abbildung wurde im vorigen Abschnitt behandelt. Davon ausgehend, dass eine ideal konische Spitze vorliegt, ist die Unterscheidung eines Moleküls mit einer sehr charakteristischen Form wie im Falle des Co-Salens von Fremdadsorbaten recht einfach. Betrachtet man beispielsweise die Abbildung 5.5 c) so erkennt man, dass die Co-Salen Moleküle gut an ihrer Bogenform, die, wie es auf einem vierfach symmetrischen Substrat wie NaCl(001) zu erwarten ist, in verschiedene Richtungen orientiert sind. Neben dem Co-Salen sind jedoch weitere Objekte auf der Oberfläche zu erkennen, die im allgemeinen eine eher runde Geometrie aufweisen und deutlich kleiner sind. Die runde Form kann zwei unterschiedliche Ursachen haben. Zum einen kann es sich um einzelne Fremdatome auf der Oberfläche handeln, die eine zylinder- oder kugelsymmetrische Form haben. Andererseits kann es auch

sein, dass es sich um Bruchstücke von Molekülen oder anderen viel kleineren Molekülen wie zum Beispiel CO handelt. Hier kann dann nicht ausgeschlossen werden, dass diese Moleküle bedingt durch ihre geringe Größe und die geringe Wechselwirkung mit dem isolierenden Substrat durch die Messspitze beim Rastern gedreht und somit rund dargestellt werden.

Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal ist die Größe der Objekte. Man kennt durch Röntgenspektroskopie und theoretische Modellierungen die Maße von Co-Salen sehr genau. Natürlich hängt die mit der Rasterkraftmikroskopie gemessene Größe wie eingangs beschrieben stark von der Messspitze (und Piezonichtlinearitäten) ab. Jedoch sollte eine Abweichung im Bereich kleiner 20 % liegen und auch für alle Moleküle gleich sein (eine symmetrische Messspitze vorausgesetzt).

### A.3.3 Orientierungsauswertung

Die Messergebnisse in Form von Topographiedaten werden graphisch so nachbearbeitet, dass für die Höhendarstellung ( $z$ -Richtung) anstelle einer linearen Farbkodierung eine logarithmische Kodierung verwendet wird. Damit erreicht man bei entsprechender Anpassung, dass die Moleküle sehr viel besser in ihren Details und damit auch in ihrer Orientierung erkannt und unterschieden werden können. Es reicht dabei völlig aus, wenn das Substrat als homogener Hintergrund dargestellt wird, wie es beispielsweise in Abbildung 5.5 gezeigt wird. Wichtig ist jedoch, dass alle Fremdadsorbate und sonstige Störstellen noch abgebildet werden, damit man einzelne Moleküle, die eventuell von ihnen beeinflusst werden, aus der Evaluierung hinsichtlich der Orientierung heraushält.



# Literaturverzeichnis

- [1] R. Capelli, S. Toffanin, G. Generali, H. Usta, A. Facchetti und M. Muccini, Nature Materials **9**, 496 (2010).
- [2] Z. Shen, P. E. Burrows, V. Bulović, S. R. Forrest und M. E. Thompson Science **276**, 2009 (1997).
- [3] G. R. Whittell, M. D. Hager, U. S. Schubert und Ian Manners, Nature Materials **10**, 176 (2011).
- [4] H. Hoppe und N. S. Sariciftci, J. Mater. Res. **19**, 1924 (2004).
- [5] L. Venkataraman, J. E. Klare, I. W. Tam, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen und M. L. Steigerwald, Nano Lett. **6**, 458 (2006).
- [6] J. R. Heath, Annu. Rev. Mater. Res. **39**, 1 (2009).
- [7] J. W. Yoo, C.Y. Chen, H. W. Jang, C. W. Bark, V. N. Prigodin, C. B. Eom und A. J. Epstein, Nature Materials **9**, 638 (2010).
- [8] G. Binnig, C.F. Quate und C. Gerber, Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).
- [9] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- [10] H. Hölscher, S. M. Langkat, A. Schwarz und R. Wiesendanger, Appl. Phys. Lett. **81**, 4428 (2002).
- [11] M. Bode, M. Getzlaff und R. Wiesendanger, Phys. Rev. Lett. **81**, 4256 (1998).
- [12] U. J. Katter, T. Risse, H. Schlien und H. J. Freund, J. Magn. Res. **126**, 242 (1997).
- [13] U. Kaiser, A. Schwarz und R. Wiesendanger, Nature **446**, 522 (2007).

- [14] F. Calderazzo, C. Floriani, and J.-J. Salzmänn, *Inorg. Nuclear Chem. Letters* **2**, 379 (1966).
- [15] W. Schaefer und R. E. Marsh, *Acta Cryst.* **B25**, 1675 (1969).
- [16] R. DeIasi, S.L. Holt und B. Post, *Inorganic Chemistry* **10**, 1498 (1971).
- [17] P. G. Cozzi, *Chem. Soc. Rev.* **33**, 410 (2004).
- [18] E. W. Hughes, W. K. Wilmarth und M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 2273 (1946).
- [19] S. A. Burke, W. Ji, J. M. Mativetsky, J. M. Topple, S. Fostner, H.-J. Gao, H. Guo und P. Grütter, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 186104 (2008).
- [20] M. Ashino, D. Obergfell, M. Haluška, S. Yang, A. N. Khlobystov, S. Roth und R. Wiesendanger, *Nature Nanotechn.* **3**, 337 (2008).
- [21] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth und G. Meyer, *Science* **325**, 1110 (2009).
- [22] A. Zhao, Q. Li, L. Chen, H. Xiang, W. Wang, S. Pan, B. Wang, X. Xiao, J. Yang, J. G. Hou und Q. Zhu, *Science* **309**, 1542 (2005).
- [23] S. Kuck, Dissertation, Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy of Magnetic Molecules on Surfaces, Verlag Dr. Hut, München, 2009.
- [24] N. Baadji, S. Kuck, J. Brede, G. Hoffmann, R. Wiesendanger und S. Sanvito, *Phys. Rev. B* **82**, 115447 (2010).
- [25] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne und D. Rugar, *J. Appl. Phys.* **69**, 668 (1991).
- [26] B. Anczykowski, B. Gotsmann, H. Fuchs, J.P. Cleveland und V.B. Elings, *Appl. Surf. Sci.* **140**, 376 (1999).
- [27] F.J. Giessibl, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3956 (1998).
- [28] S. Torbrügge, O. Schaff und J. Rychen, *J. Vac. Sci. Technol. B* **28**, C4E12 (2010).
- [29] M. Tortonese, R.C. Barrett und C.F. Quate, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 834 (1993).
- [30] P.J. Mulhern, T. Hubbard, C.S. Arnold, B.L. Blackford and M.H. Jericho, *Rev. Sci. Instrum.* **62**, 1280 (1991).

- 
- [31] Die Aufnahmen wurden nicht im Zuge dieser Arbeit erstellt, sondern von verschiedenen Herstellern zur Verfügung gestellt.
- [32] Nanosensors™, CH-2002 Neuchatel, [www.nanosensors.com](http://www.nanosensors.com).
- [33] K. Y. Yasumura, T. D. Stowe, E. M. Chow, T. Pfafman, T. W. Kenny, B. C. Stipe und D. Rugar, *JMEMS* **9**, 117 (2000).
- [34] M. Liebmann, Diplomarbeit, Aufbau und Charakterisierung eines Rasterkraftmikroskops für den Einsatz im Ultrahochvakuum, bei tiefen Temperaturen und im Magnetfeld, Universität Hamburg, 2000.
- [35] U. Kaiser, Dissertation, Magnetische Austauschkraftmikroskopie, Cuvillier Verlag, ISBN 978-3-86727-396-1, Göttingen 2007.
- [36] D. Sarid, *Scanning Force Microscopy*, Oxford University Press, Oxford, 1991.
- [37] J.E. Sader, I. Larson, P. Mulvaney und L.R. White, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 3789 (1995).
- [38] U.Rabe, K. Janser und W. Arnold, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 3281 (1996).
- [39] C. Höhberger Metzger und K. Karrai, *Nature* **432**, 1002 (2004).
- [40] Hendrik Bluhm, Dissertation, Untersuchung ferroelektrischer Kristalle mit dem Rasterkraftmikroskop, Shaker Verlag, ISBN 3-8265-1552-8, Hamburg 1996
- [41] M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle und H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2921 (1991).
- [42] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London (2011).
- [43] F.J. Giessibl, *Phys. Rev. B* **56**, 16010 (1997).
- [44] C. Argento und R. H. French, *J. Appl. Phys.* **80**, 6081 (1996).
- [45] W. Allers, A. Schwarz, U.D. Schwarz und R. Wiesendanger, *Appl. Surf. Sci.* **140**, 247 (1999).
- [46] H. Hölscher, W. Allers, A. Schwarz, U. Schwarz und R. Wiesendanger, *Phys. Rev. B* **62**, 6967 (2000).

- [47] M. Ashino, A. Schwarz, T. Behnke und R. Wiesendanger, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 136101 (2004).
- [48] W. Allers, A. Schwarz, U. D. Schwarz und R. Wiesendanger, *Europhys. Lett.* **48**, 276 (1999).
- [49] U. Hartmann, *Ann. Rev. Mat. Sci.* **29**, 53 (1999).
- [50] M. Reichling und C. Barth, *Noncontact Atomic Force Microscopy*, S.112, Springer (2002).
- [51] Y. Sugimoto, P. Pou, O. Custance, P. Jelinek, M. Abe, R. Pérez und S. Morita, *Science* **322**, 413 (2008).
- [52] R. Pérez, M.C. Payne, I. Štich und K. Terakura, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 678 (1997).
- [53] F.J. Giessibl, S. Hembacher, H. Bielefeld und J. Mannhart, *Science* **289**, 422 (2000).
- [54] K. Ruschmeier, A. Schirmeisen und R. Hoffmann, *Phys. Phys. Lett.* **101**, 156102 (2008).
- [55] R. Schmidt, C. Lazo, H. Hölscher, U. H. Pi, V. Caciuc, A. Schwarz, R. Wiesendanger und S. Heinze, *Nano Lett.* **9**, 200 (2009).
- [56] J.R. Hart und A.K. Rappé, *J. Chem. Phys.* **97**, 1109 (1992).
- [57] P.M. Morse, *Phys. Rev.* **34**, 57 (1929).
- [58] R. Schmidt, Diplomarbeit, Rasterkraftspektroskopie auf Ag(111) und Gd/W(110), Universität Hamburg, 2005.
- [59] *Oberflächenphysik des Festkörpers*, M. Henzler, W. Göpel, Teubner Studienbücher (1991).
- [60] [http://old.iupac.org/reports/2001/colloid\\_2001/manual\\_of\\_s\\_and\\_t/node16.html](http://old.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t/node16.html)
- [61] R.L. Schwöbel und E.J. Shipsey, *J. Appl. Phys.* **37**, 3682 (1966).
- [62] S.J. Liu, H. Huang und C.H. Woo, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3295 (2002).
- [63] M.G. Lagally und Z. Zhang, *Nature* **417**, 907 (2002).
- [64] G. Ehrlich und K. Stolt, *Ann. Rev. Chem. Phys.* **31**, 603 (1980).

- [65] F.F. Abraham, Homogenous Nucleation Theory, Academic Press, New York (1974).
- [66] E. Bauer, Zeitschrift für Kristallographie **110**, 372 (1958).
- [67] S. Kowarik, A. Gerlach und F. Schreiber, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 184005 (2008).
- [68] L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M.V. Peters und S. Hecht, Nature Nanotechnology **2**, 687 (2007).
- [69] S. Kuck, S.-H. Chang, J.-P. Klöckner, M. H. Prosenc, G. Hoffmann und R. Wiesendanger, Chem. Phys. Chem. **10**, 2008 (2009).
- [70] M. Liebmann, A. Schwarz, S. M. Langkat und R. Wiesendanger, Rev. Sci. Instrum. **73**, 3508 (2002).
- [71] U. Kaiser, Diplomarbeit, Magnetkraftmikroskopie im Ultrahochvakuum, bei tiefen Temperaturen und im Magnetfeld, Universität Hamburg, 2002.
- [72] K. Lämmle, Diplomarbeit, Aufbau einer Verdampferapparatur zur Präparation von Molekülen im Ultrahochvakuum, Universität Hamburg, 2006.
- [73] R. Bennewitz, V. Barwich, M. Bammerlin, C. Loppacher, M. Guggisberg, A. Baratoff, E. Meyer und H.-J. Güntherodt, Surf. Sci. **438**, 289 (1999).
- [74] H.-J. Freund, H. Kühlenbeck und V. Staemmler, Rep. Prog. Phys. **59**, 283 (1996).
- [75] M. Bammerlin, R. Lüthi, E. Meyer, A. Baratoff, J. Lü, M. Guggisberg, C. Loppacher, C. Gerber, H.-J. Güntherodt, Appl. Phys. A **66**, S293 (1998).
- [76] N. Plock, Diplomarbeit, Optimierung eines Tieftemperatur-Rasterkraftmikroskops zur Messung magnetischer Austauschkräfte auf der NiO(001)-Oberfläche, Universität Hamburg, 2004.
- [77] C. Barth, C. Claeys und C.R. Henry, Rev. Sci. Instrum. **76**, 083907 (2005).
- [78] K. Lämmle, A. Schwarz und R. Wiesendanger, Rev. Sci. Instrum. **81**, 053902 (2010).
- [79] J.-Y. Grand, T. Kunstmann, D. Hoffmann, A. Haas, M. Dietsche, J. Seifritz und R. Möller, Surf Sci **366**, 403 (1996).
- [80] J. K. Gimzewski, E. Stoll und R. R. Schlittler, Surf Sci **181**, 267 (1987).

- [81] M. Kanai, T. Kawai, K. Motai, X. D. Wang, T. Hashizume und T. Sakura, *Surf Sci* **329**, L619 (1995).
- [82] X.H. Qiu, G. V. Nazin und W. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 206102 (2004).
- [83] J.-L. Vassent, A. Marty, B. Gilles und C. Chatillon, *Vacuum* **64**, 65 (2002).
- [84] J. Yoshinobu, K. Mukai und T. Katayama; *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 076107 (2008).
- [85] T. Castro und R. Reifenberger, *Rev. Sci. Instrum.* **58**, 289 (1987).
- [86] N. Sato, K. Seki und H. Inokuchi, *Rev. Sci. Instrum.* **58**, 1112 (1987).
- [87] OMEGA Engineering INC., Ni60/Cr16, dia. 0.25 mm, 2.133  $\Omega$ /m.
- [88] A. Murari, C. Vinante und M. Monari, *Vacuum* **65**, 137 (2002).
- [89] A. Murari und A. Barzon, *IEEE* **11**, 613 (2004).
- [90] J.F. Burgess und C.A. Beugebauer; Patentschrift DE 2508224A1.
- [91] G.L. Babcock, W.M. Bryant, C.A. Neugebauer und J.F. Burgess; Patentschrift US 3766634A.
- [92] [www.kester.com/SideMenu/TechnicalSupport/KnowledgeBase/tabid/176/Default.aspx](http://www.kester.com/SideMenu/TechnicalSupport/KnowledgeBase/tabid/176/Default.aspx)
- [93] H.-P. Rust, T. König, G. H. Simon, M. Nowicki, V. Simic-Milosevic, G. Thielsch, M. Heyde und H.-J. Freund, *Rev. Sci. Instrum.* **80**, 113705 (2009).
- [94] Einführung in die Festkörperphysik, C. Kittel, 13. Auflage, Oldenbourg Verlag, München, 2002.
- [95] D.M. Roessler und W.C. Walker, *The Physical Review* **166**, 599 (1968).
- [96] J. Vogt und H. Weiss, *Surf. Sci.* **491**, 155 (2001).
- [97] MaTecK - Material-Technologie Kristalle GmbH, D-52428 Jülich, [www.mateck.de](http://www.mateck.de).
- [98] Korth Kristalle GmbH, D-24161 Altenholz (Kiel), [www.korth.de](http://www.korth.de).
- [99] M.D. Towler, N.L. Allan, N.M. Harrison, V.R. Saunders, W.C. Mackrodt und E. Aprà, *Phys. Rev. B* **50**, 5041 (1994).

- [100] T. Okazawa, Y. Yagi und Y. Kido, Phys. Rev. B **67**, 195406 (2003).
- [101] W. Schlenk, Methoden Organische Chemie, Thieme, Stuttgart, 1924, 720-978.
- [102] W.-B. Yuan, H.-Y. Wang, J.-F. Du, S.-W. Chen und Q. Zhang, Acta Cryst. **E62**, m3504 (2006).
- [103] M. Brookhart und M.L.H. Green, Journal of Organometallic Chemistry **250**, 395 (1983).
- [104] J. Hattendorff, Diplomarbeit, Rasterkraftmikroskopie an Co-Salen auf NiO(001), Universität Hamburg, 2010.
- [105] T. Kunstmann, A. Schlarb, M. Fendrich, T. Wagner, and R. Möller, Phys. Rev. B **71**, 121403 (2005).
- [106] B. Krause, Growth and Structure of the Organic Molecule PTCDA on Ag(111), Universität Stuttgart, (2002).
- [107] Epoxy Technology, Inc., MA 01821 (USA), [www.epotek.com](http://www.epotek.com).
- [108] S. Fremy, Diplomarbeit, Rasterkraftmikroskopie an Co-Salen, Universität Hamburg, 2009.
- [109] S. Fremy, A. Schwarz, K. Lämmle, M. Prosenc, and R. Wiesendanger, Nanotechnology **20**, 405608 (2009).
- [110] K. Lämmle, T. Trevethan, A. Schwarz, M. Watkins, A. Shluger und R. Wiesendanger, NanoLett. **10**, 2965 (2010).
- [111] J. Grenz, Diplomarbeit, Universität Hamburg (voraussichtliche Veröffentlichung Herbst 2011).
- [112] Department of Physics and Astronomy, University College London, Gower Street, London WC1E 6BT, United Kingdom.
- [113] A. S. Foster und A. L. Shluger, Surf Sci **490**, 211 (2001).
- [114] N. C. Hernández, J. Graciani, A. Márquez und J. F. Sanz, Surf. Sci. **575**, 189 (2005).
- [115] C. Loppacher, M. Bammerlin, M. Guggisberg, E. Meyer, H.-J. Güntherodt, R. Lüthi, R. Schlittler und J.K. Gimzewski, Appl. Phys. A **72**, S105 (2001).

- [116] U. D. Schwarz, *J. Coll. Interf. Sci.* **261**, 99 (2003).
- [117] M. Rief, F. Oesterhelt, B. Heymann und H. E. Gaub, *Science* **275**, 1295 (1997).
- [118] A. S. Foster, A. Y. Gal, J. D. Gale, Y. J. Lee, R. M. Nieminen und A. L. Shluger, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 036101 (2004).
- [119] Y. Sugimoto, P. Pou, M. Abe, P. Jelinek, R. Pérez, S. Morita und Ó. Custance, *Nature* **446**, 64 (2007).
- [120] R. Smoluchowski, *Phys. Rev.* **60**, 661 (1941).
- [121] J. Y. Park, G. M. Sacha, M. Enachescu, D. F. Ogletree, R. A. Ribeiro, P. C. Canfield, C. J. Jenks, P. A. Thiel, J. J. Sáenz und M. Salmeron, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 136802 (2005).
- [122] J.T. Klomp; Patentschrift CH 4744844A.
- [123] C. Cappelletti; Patentschrift CH 333837A.
- [124] R. Friedel; Patentschrift DE 2326373B2.
- [125] R. Naß und M. Kuntz; Patentschrift EP 1333953A1.
- [126] R. Lison; Patentschrift DE 19734211C2.
- [127] Friatec AG, D-68229 Mannheim, [www.friatec.de](http://www.friatec.de)
- [128] File-A-Wax ist ein Produkt der “The Kindt-Collins Company LLC“ ([www.ferriswax.com](http://www.ferriswax.com)).
- [129] Satin Cast Original ist ein Produkt der “Sybron Dental Specialties“ ([www.kerrlab.com](http://www.kerrlab.com)).
- [130] DEGUSSIT<sup>®</sup> AL23 ist ein Produkt der Friatec AG [www.friatec.de](http://www.friatec.de)
- [131] SHAPAL-M<sup>™</sup> ist eine registrierte Marke der Tokuyama Corporation.
- [132] MACOR<sup>™</sup> ist eine registrierte Marke der Corning Incorporated.

# Veröffentlichungen

*The monomer-to-dimer transition and bimodal growth of Co-salen on NaCl(001)*  
S. Fremy, A. Schwarz, K. Lämmle, M. Prosenč und R. Wiesendanger  
Nanotechnology **20**, 405608 (2009).

*Miniaturized transportable evaporator for molecule deposition inside cryogenic scanning probe microscopes*  
K. Lämmle, A. Schwarz und R. Wiesendanger  
Review of Scientific Instruments **81**, 053902 (2010).

*Unambiguous Determination of the Adsorption Geometry of a Metal-Organic Complex on a Bulk Insulator*  
K. Lämmle, T. Trevethan, A. Schwarz, M. Watkins, A. Shluger und R. Wiesendanger  
Nano Letters **10**, 2965 (2010).

*Chemical Resolution at Ionic Crystal Surfaces Using Dynamic Atomic Force Microscopy with Metallic Tips*  
G. Teobaldi, K. Lämmle, T. Trevethan, M. Watkins, A. Schwarz, R. Wiesendanger und A. Shluger  
Physical Review Letters **106**, 216102 (2011).



# Konferenzbeiträge

*Development of an in-situ exchangeable inert Shapal-M-based molecule evaporator*

K. Lämmle, A. Schwarz, R. Wiesendanger

70. Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft  
Dresden, März 2006 (Poster).

*Growth Study of Salene Molecules on NaCl(001)*

K. Lämmle, A. Schwarz, and R. Wiesendanger

10th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy  
Antalya (Türkei), September 2007 (Poster).

*Growth Study of Salene Molecules on NaCl(001)*

K. Lämmle, A. Schwarz, and R. Wiesendanger

72. Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft  
Berlin, März 2008 (Poster).

*Crystallites and Wires of Co-Salene on NaCl(001)*

K. Lämmle, S. Fremy, A. Schwarz and R. Wiesendanger

11th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy  
Madrid (Spanien), September 2008 (Poster).

*Investigation of isolated single molecules on an insulating substrate*

K. Lämmle, A. Schwarz, M. Prosenc, and R. Wiesendanger

73. Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft  
Dresden, März 2009 (Vortrag).

*Determination of the Adsorption Geometry of Co-Salen on Bulk NaCl(001)  
with Atomic Resolution*

K. Lämmle, A. Schwarz and R. Wiesendanger

13th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy

Kanazawa (Japan), August 2010 (Vortrag).

# Danksagung

Am Ende dieser Dissertationsschrift ist es an der Zeit denjenigen zu danken, die mich auf unterschiedlichste Weise bei der Anfertigung dieser Arbeit und den durchgeführten Experimenten unterstützt haben.

Mein Dank gilt zunächst Prof. Dr. Roland Wiesendanger, der mich in seine Arbeitsgruppe aufgenommen hat, mir eine interessante und lehrreiche Diplomarbeit ermöglichte und anschließend die Betreuung meiner Doktorarbeit übernahm.

Weiter geht mein Dank an Dr. Alexander Schwarz für sein Interesse an meinen Ideen, seine Kritik, viele ergebnisreiche Diskussionen, seine kompetente Hilfe in verschiedensten Situationen und das Vertrauen, das er mir entgegengebracht hat.

Danken möchte ich auch meinen Kollegen René Schmidt, Uwe Kaiser, Kai Ruschmeier, Henning von Allwörden, Hai Zhong, Arne Köhler, Johannes Hattendorff, Josef Grenz, Sweetlana Fremy und Ung Hwan Pi aus dem "AFM-Team" für ihren Rat, viele Ideen und die Zusammenarbeit und angenehme Atmosphäre im Labor.

Auch den übrigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe "Rastersondenmethoden" bin ich dankbar, dass sie mich mit ihrer Erfahrung unterstützt haben und für das allgemein gute Arbeitsklima innerhalb der Gruppe.

Ich möchte auch meinen Kooperationspartnern danken, die innerhalb des Forschungsprojekts und bei verschiedenen Publikationen sehr erfolgreich mit mir zusammengearbeitet haben. Da sind zum einen Jan-Peter Klöckner, Annika Frank und Prof. Dr. Marc Prosenc aus der Anorganischen und Angewandten Chemie der Universität Hamburg und zum anderen Dr. Tom Trevelyan, Dr. Matthew Watkins, Dr. Gilberto Teobaldi und Prof. Dr. Alex Shluger vom University College London bzw. der University of Liverpool zu nennen.

Ein weiterer Dank geht an Herrn Rolf-Peter Benecke und das restliche Team der Feinmechanischen-Werkstatt für das Anfertigen der vielen Teile, ihren praktischen Rat und die vielen Arbeitsstunden.

Neben den Kollegen, von denen ich viele auch zu meinen Freunden zähle, möchte ich an dieser Stelle auch meinem restlichen Freundeskreis danken. Neben der Unterstützung in dem ein oder anderen Tief, das während der vergangenen Jahre auftrat, war vor allem der notwendige Ausgleich zum Forschungsalltag und der Blick auf die Welt ausserhalb der Physik wichtig für mich. Aus Platzgründen wird an dieser Stelle auf eine detaillierte Liste verzichtet, wobei es mir auch schlichtweg unmöglich wäre eine Reihenfolge aufzustellen.

Am Schluss möchte ich mich bei meinen Eltern und meiner Schwester bedanken. Sie haben mir nicht nur mein Studium ermöglicht, sondern auch mit ihrer Geduld, ihrer moralischen Unterstützung und ihrem festen Glauben an mich entscheidend zu dieser Arbeit beigetragen.



