

Tieftemperatur- Rastertunnelmikroskopie an Phthalocyanin-Molekülen auf ultradünnen Isolatorfilmen: Ladungszustand, Jahn-Teller Effekt und ein molekularer Schalter



Dissertation

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

vorgelegt von

Christof Uhlmann
aus Ingolstadt

Januar 2013

Diese Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. Jascha Repp.

Das Promotionsgesuch wurde am 14. 01. 2013 eingereicht.

Prüfungsausschuss:

Vorsitzende:	Prof. Dr. Milena Grifoni
1. Gutachter:	Prof. Dr. Jascha Repp
2. Gutachter:	Prof. Dr. Dominique Bougeard
weiterer Prüfer:	Prof. Dr. Christian Schüller

Datum des Promotionskolloquiums: 09.04.2013

Inhaltsverzeichnis

1. Das Rasterelektronenmikroskop	1
1.1. Aufbau und Funktionsweise	1
1.1.1. Was ist ein REM?	1
1.1.2. Elektronen-Proben Wechselwirkung	4
1.1.3. Die Elektronen-Säule	6
1.1.4. Der Detektor	7
1.2. Der Testaufbau	8
1.2.1. Der Probenhalter	8
1.2.2. Das Detektordesign	10
1.2.3. Die Detektorelektronik	12
1.3. Ergebnisse	14
2. Grundlagen	17
2.1. Das Rastertunnelmikroskop	17
2.2. Theorie des Tunnelstromsignals	18
2.3. Spektroskopie	21
2.4. Manipulation	23
2.5. Rastertunnelmikroskopie an Molekülen auf Isolatorfilmen	25
2.5.1. Die Entkopplung vom Metallsubstrat	25
2.5.2. Inelastische Anregungen	26
2.5.3. Die Phthalocyanin-Moleküle	26
2.5.4. Die Coulombbarriere	29
2.5.5. Grenzflächenzustände	30
3. Experimentelles	33
3.1. Der Aufbau	33
3.2. Probenpräparation	35
3.3. Substrat und NaCl Film	35

4. Verschiedene Ladungszustände in Molekülen	37
4.1. Ladungszustände von Adsorbaten	37
4.2. Übergänge zwischen Ladungszuständen	39
4.3. Bistabilität im Ladungszustand	44
4.4. Verschiedene Ladungszustände bei MnPc	46
5. Verschiedene Metall-Phthalocyanine	51
5.1. Magnesium-Phthalocyanin	54
5.1.1. MgPc/NaCl/Cu(100)	54
5.1.2. MgPc/NaCl/Cu(111)	58
5.2. Nickel-Phthalocyanin	59
5.3. Mangan-Phthalocyanin	61
5.4. <i>F</i> ₁₆ Cobalt-Phthalocyanin	64
5.5. <i>F</i> ₁₆ Zink-Phthalocyanin	65
5.6. <i>F</i> ₁₆ Kupfer-Phthalocyanin	67
5.7. Titanoxid-phthalocyanin	68
5.8. Kupfer-Naphthalocyanin	71
5.8.1. auf einer Doppellage NaCl auf Cu(111)	72
5.8.2. auf einer Monolage NaCl auf Cu(111)	73
5.8.3. auf einer Doppellage NaCl auf Cu(100)	74
5.9. Kupfer-Phthalocyanin auf NaCl auf Cu(111)	76
5.10. Kupfer-Phthalocyanin auf NaCl auf Cu(311)	78
5.11. Allgemeines	80
6. Der Jahn-Teller Effekt bei Kupfer-Phthalocyanin auf NaCl auf Cu(100)	87
6.1. Der Jahn-Teller Effekt	87
6.2. Adsorptionsposition	88
6.3. Energieniveaus und Fermi niveau	91
6.4. Geladen/ungeladen	93
6.5. CuPc/NaCl/Cu(100) im Modell der Coulomb-Diamanten	96
7. Molekularer Schalter	99
7.1. Schaltung mit Hilfe eines Metallatoms	100
7.2. Details des Schaltprozesses	102
7.3. Wechselwirkung zwischen Molekülen	108
7.4. CuPc mit Silber	109
7.5. Zusammenfassung	110

8. Zusammenfassung	113
A. Anhang	117
A.1. Die Platine für den Detektor am SEM	117

Einleitung

Mit der Erfindung des Rastertunnelmikroskops (STM, scanning tunneling microscope) 1981 (Nobelpreis 1986) eröffnete sich für die Oberflächenphysik die faszinierende Möglichkeit, Oberflächen und darauf adsorbierte Strukturen mit atomarer Auflösung zu untersuchen. Die Messmethoden sind dabei längst nicht mehr nur auf das Aufzeichnen von Bildern beschränkt. Mittels Spektroskopie können die elektronischen und vibronischen Energieniveaus von Adsorbaten untersucht werden [1–3]. Aber auch künstliche atomare Strukturen wurden mittels atomarer Manipulation [4–7] erzeugt und untersucht.

Schon seit geraumer Zeit zielen viele Forschungsgebiete darauf ab, in Strukturen auf atomarer Skala Informationen zu kodieren und wieder auszulesen [8–13]. Dabei entwickelte sich der Forschungszweig der molekularen Elektronik, bei der Bauelemente auf molekularen Strukturen basieren [14–23]. In dieser Arbeit soll ein molekularer Schalter vorgestellt werden, der auf dem neuen Konzept der energetischen Reihenfolge der Molekülorbitale beruht. Diese wird durch Metallatome neben dem Molekül verändert. So mit ist es möglich, den Schalter durch minimale Beeinflussung der direkten Umgebung des Moleküls zu aktivieren, ohne Ladungsträger direkt in das Molekül zu injizieren.

Ein interessanter, neuer Schritt in der Weiterentwicklung der Rastersondenmikroskopie war die Realisierung der Möglichkeit, Adsorbate nicht nur auf leitenden Oberflächen zu untersuchen, sondern sie auf ultradünne isolierende Filme aufzubringen, so dass sie elektronisch von der metallischen Probe entkoppelt werden. Mit dieser Möglichkeit konnten zahlreiche faszinierende Experimente durchgeführt werden. Dazu zählen das ortsaufgelöste Abbilden von Molekülorbitalen [24], die Realisierung eines molekularen Schalters auf einer NaCl-Schicht [25], die Untersuchung von Ladungszuständen von Adsorbaten [26, 27] sowie von Bindungen aus Molekülen und anderen Adsorbaten [28, 29] und erst vor kurzem die spektakulären Bilder von Pentazen und anderen organischen Molekülen mit der AFM (atomic force microscopy) Methode [30, 31].

In dieser Arbeit werden verschiedene Metall-Phthalocyaninmoleküle auf ultradünnen

isolierenden Schichten behandelt. Diese planaren organischen Moleküle mit einem Metallatom in der Mitte waren bereits Gegenstand zahlreicher experimenteller [32–36] wie theoretischer [37–40] Arbeiten. Hier wurden sie mittels Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie untersucht. Dabei lag das besondere Augenmerk auf den unterschiedlichen Ladungszuständen der Adsorbate. Ausgangspunkt ist dabei die Frage, wie sich die Energieniveaus der Moleküle und deren Besetzungszahlen ändern, wenn nur eines oder wenige Atome in dem molekularen Komplex ausgetauscht werden. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Metall-Phthalocyanine und -Naphthalocyanine auf ein bis zwei Lagen NaCl auf verschiedene Kupferoberflächen aufgedampft. Durch die Verwendung verschiedener Kupfereinkristalle als Substrat konnte die Austrittsarbeit und damit das Fermi niveau der Probe definiert verändert werden, um Moleküle gezielt zu laden. Zusätzlich zu den wissenschaftlichen Messungen beinhaltet diese Arbeit auch einen instrumentativen Aspekt, der daraus bestand, eine Rasterelektronenmikroskopsäule in Betrieb zu nehmen. Ziel dieses Projekts ist die Implementierung eines solchen Mikroskops in ein bestehendes Rastertunnelmikroskop. Hier wurde in einer Test-UHV-Kammer ein funktionstüchtiges Rasterelektronenmikroskop aufgebaut. Dabei musste aufgrund der sehr spezifischen Anforderungen an Größe, Energieeintrag und Geometrie der Strahlungsschilde am Rastertunnelmikroskop ein neues Detektordesign einschließlich der dazugehörigen Elektronik entwickelt und aufgebaut werden. Zudem wurde ein Probenhalter für die Testkammer entworfen, der zum einen durch eine Ankopplung an die Elektronensäule Vibrationsschwingungen in den Bildern minimiert, zum anderen jedoch nur eine sehr geringe Kraft auf dieses empfindliche Instrument ausübt.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: Im ersten Kapitel wird die Arbeit am Rasterelektronenmikroskop dargestellt. Dazu wird innerhalb des Kapitels zunächst auf das Elektronenmikroskop allgemein kurz eingegangen, anschließend werden die einzelnen Bauteile sowie der Testaufbau vorgestellt. Am Ende des ersten Abschnittes werden einige Bilder einer strukturierten Testprobe und eines GaAs-wafers präsentiert, die in der Testkammer aufgenommen werden konnten.

Der Rest der Arbeit beschäftigt sich mit den Messungen an Phthalocyanin-Molekülen mit dem Rastertunnelmikroskop. Dazu werden im zweiten Kapitel die Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie kurz angeführt, bevor auf die Moleküle und die spezielle Geometrie der doppelten Tunnelbarriere eingegangen wird. Diese entsteht durch den ultradünnen Isolatorfilm, auf dem die Adsorbate untersucht werden. Dadurch sind einige Besonderheiten zu beachten, damit später die Ergebnisse korrekt ausgewertet werden können.

Anschließend wird in Kapitel drei die verwendete Messapparatur kurz vorgestellt sowie die Präparation der Proben und die Beschaffenheit des Isolatorfilms erläutert.

In Kapitel vier werden die verschiedenen Ladungszustände von Adsorbaten thematisiert. Ausgehend von grundsätzlichen theoretischen Überlegungen wie dem Franck-Condon-Bild werden die Übergänge zwischen den Ladungszuständen anhand des Beispiels der Mangan-Phthalocyanine ausgeführt.

Dies dient als Grundlage für das fünfte Kapitel, das eine Serie aus verschiedenen Metall-Phthalocyaninmolekülen, adsorbiert auf verschiedenen Substraten, behandelt.

Das letzte Kapitel beschäftigt sich mit dem molekularen Schalter, der mit Kupfer-Phthalocyanin auf einer Doppelage NaCl auf Cu(100) realisiert wurde.

Anschließend folgt eine kurze Zusammenfassung der Arbeit.

1. Das Rasterelektronenmikroskop

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit Aufbau, Funktionsweise und Test eines Rasterelektronenmikroskops (REM). Der Zweck dieses Projektes ist die Implementierung eines Elektronenmikroskops in ein Rastertunnelmikroskop, so dass eine übergangslose Untersuchung einer Probenoberfläche vom makroskopischen Bereich bis hin zu atomarer Auflösung ermöglicht wird. Einige solche Apparaturen wurden bereits erfolgreich aufgebaut und verwendet [41–44]. Vor kurzem konnte damit sogar ein Video aufgenommen werden, in dem eine Rastertunnelmikroskopspitze im „constant current modus“ über ein Adsorbat scannt [45]. Eine wichtige Anwendung ist beispielsweise, mit Hilfe des Elektronenmikroskops die Spitze des STMs zu bestimmten Stellen auf der Probe zu steuern um dort Messungen mit atomarer Auflösung vorzunehmen. Dies ist insbesondere bei Halbleiterproben interessant, die durch Aufwachsen verschiedener Schichten übereinander hergestellt werden. Dabei ist oft eine bestimmte (Grenz-)Region von Interesse, die mit einem reinen STM-System nur schwer oder nicht zu finden ist, da der Scanbereich dieses Mikroskops zu Gunsten der hohen Auflösung sehr gering ist.

1.1. Aufbau und Funktionsweise

1.1.1. Was ist ein REM?

Rasterelektronenmikroskope finden eine breite Anwendung in verschiedenen Bereichen aus Naturwissenschaften und Technik. Eine der ersten Arbeiten zum REM stammt von Max Knoll, der 1935 das Konzept des REM erstmals beschrieb [46]. Manfred von Ardenne beschäftigte sich wenig später (1938) sowohl theoretisch als auch praktisch mit der Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (engl. Scanning transmission electron microscope, STEM), eine leichte Abwandlung des „klassischen“ REM [47]. Das erste funktionstüchtige REM mit einer 12000-fachen Vergrößerung wurde 1933 von Ernst Ruska aufgebaut. 1986 erhielt er dafür den Nobelpreis für Physik. Inzwischen bieten zahlreiche Hersteller komplett Systeme in unterschiedlichen Preis-, Dimensions- und Qualitätsklassen an. Gute Instrumente erreichen dabei Auflösungen von 1-5 nm. Seine Popularität verdankt das REM sicherlich seinen sehr anschaulichen Messergebnissen.

1. Das Rasterelektronenmikroskop

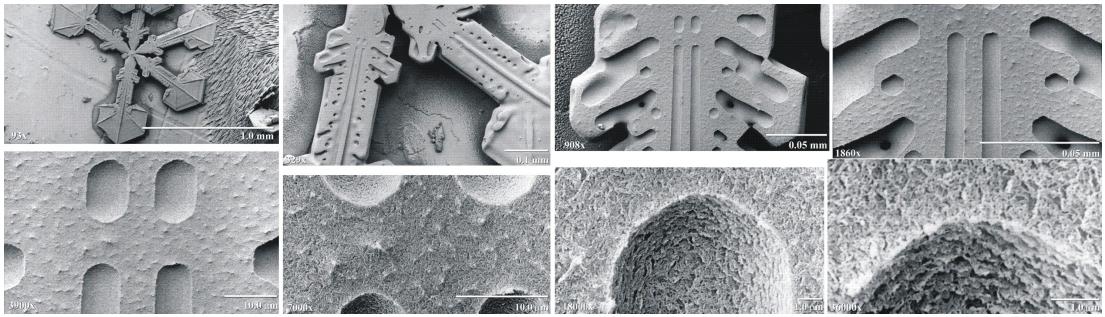


Abbildung 1.1.: Eine Schneeflocke in verschiedenen Vergrößerungsstufen (93x - 36000x), aufgenommen bei -170°C . Abbildung aus [48].

Die Bilder ähneln trotz ihrer völlig anderen Entstehungsweise herkömmlichen schwarz-weiß Fotografien, was deren Interpretation selbst für Laien sehr einfach und intuitiv macht (Vergleiche z.B. Abbildung 1.1). Doch wie später noch näher erläutert wird, ist das REM ein weit leistungsfähigeres Instrument, um Proben verschiedenster Zusammensetzungen, Charaktere oder Herkünfte auf unterschiedliche Fragestellungen hin zu untersuchen.

Nicht nur die stärkere Vergrößerung, sondern vor allem auch die bei weitem bessere Tiefenschärfe, die unter anderem auch zu den oft dreidimensional wirkenden Bildern beiträgt, liefern weit mehr Informationen über ein Objekt als die Untersuchung mit einem optischen Mikroskop. Durch die neuere Entwicklung von sogenannten variable-pressure scanning electron microscopes (VPSEM), ist es nun auch möglich, Proben nicht nur im Vakuum, sondern auch in Wasserdampf oder anderen Gasen bei einem Druck von 25 bis 2500 Pa zu untersuchen. Dabei muss lediglich für die Elektronenquelle ein Vakuum erzeugt werden [47].

Ein REM besteht mindestens aus einer Elektronensäule und einem Detektor. In der Elektronensäule werden Elektronen zunächst, z.B. thermisch aus einem Filament emittiert. Anschließend werden sie in Richtung der Probe auf eine Energie von 0,1 - 30 keV beschleunigt und mit zwei oder mehr Linsen sowie mehreren Blenden zu einem Elektronenstrahl mit möglichst kleinem Durchmesser (meist unter 10 nm auf der Probenoberfläche) fokussiert. Die Elektronen, die so auf die Probe treffen, werden Primärelektronen (PE) genannt. Die PE dringen etwa 1 μm tief in die Probenoberfläche ein und erzeugen dort Signale, die dann für die Erzeugung der REM-Bilder verwendet werden. Diese werden von Detektoren wie z.B. einem Everhart-Thornley Detektor [49] gesammelt, anschließend verstärkt und an das Bilderzeugungssystem, meist ein Computer mit einem entsprechenden Signalwandler, weitergeleitet. Der Primärelektronenstrahl rasterst die

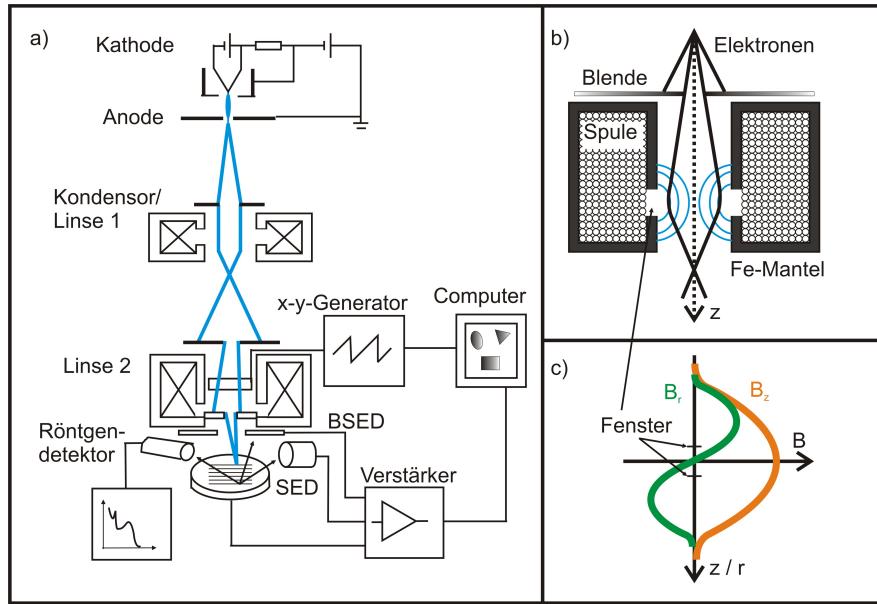


Abbildung 1.2.: a) Schema eines REMs. An der Kathode werden die Primärelektronen erzeugt, über die Spannung an der Anode beschleunigt und mit zwei Linsensystemen auf die Probe fokussiert. Der x-y-Generator gibt das Signal vor, mit dem die Probe abgerastert wird. Dieses Signal wird zusammen mit dem Signal der Elektronendetektoren im Computer zu einem Bild verarbeitet. BSED: Rückstreuelektronendetektor, SED: Sekundärelektronendetektor. b) Querschnitt durch eine elektromagnetische Linse. Die Magnetfeldlinien sind blau eingezeichnet. c) Das durch die Spule erzeugte Magnetfeld hat in z -Richtung ein Maximum bei den Fenstern des Eisenmantels (B_z , orange Kurve). Die grüne Kurve zeigt den Verlauf des Magnetfeldes B_r senkrecht dazu. Abbildungen nach [50].

Probe zeilenweise ab. Das entsprechende x-y-Sägezahnsignal wird extern in die Elektronsäule eingespeist und synchron an das Bilderzeugungssystem geschickt. Es enthält die x- und y-Information des Bildes, während das Detektorsignal die z-Information, also die Graustufen liefert. Abbildung 1.2 a) zeigt den schematischen Aufbau eines REMs.

Eine Möglichkeit für die Elektronenquelle stellt das Prinzip der Feldemission dar. An einen dünnen Draht mit einer Spitze von etwa 100 nm wird ein negatives Potential angelegt, so dass sich das elektrische Feld an der Spitze konzentriert. Bei einer Feldstärke von ca. 10 V/nm ist die Potenzialbarriere klein genug, dass die Elektronen aus der Spalte heraustunneln können. Die Stromdichte ist mit $10^5 A/cm^2$ um ca. 5 Größenordnungen höher als mit einer thermischen Emissionsquelle. Die Feldemitter unterteilen sich in

kalte und thermische bzw. Schottky Emitter. Bei den kalten Feldemittern ist die Emission unabhängig von der Temperatur des Filaments, sie beruht ausschließlich auf dem Tunnelprozess der Elektronen. Die thermischen Feldemitter werden bei höheren Temperaturen betrieben, um die Spitze im Vakuum sauber und scharf zu halten. Beim Schottky Emitter wird zudem noch die Austrittsarbeit zum einen durch das angelegte Feld, zum anderen durch das Aufdampfen einer ZrO_2 (Zirkoniumoxid)-Schicht verringert. Die Emission selbst erfolgt zwar thermisch, Helligkeit und Emissionsdichte erreichen jedoch ähnlich gute Werte wie bei Feldemittern [47]. Ein solcher Emitter kommt in der in dieser Arbeit verwendeten Elektronensäule zum Einsatz.

Die Linsen bestehen aus einer stromdurchflossenen Spule in einem Eisenmantel, durch die der Elektronenstrahl verläuft (Abbildung 1.2 b)). Das Magnetfeld der Spule, dessen Verlauf Abbildung 1.2 c) zeigt, fokussiert die Elektronen wie eine optische Linse einen Lichtstrahl. Ein Vorteil dieser Linsensysteme gegenüber optischen Linsen ist die Einstellbarkeit der Brennweite über den Spulenstrom. Viele Linsenfehler wie sphärische und chromatische Aberration, Astigmatismus und Beugung an den Blenden sind auf elektromagnetische Linsen bzw. einen Elektronenstrahl direkt übertragbar.

Das Abrastern der Probe wird über den x-y-Generator gesteuert. Je zwei gegenüberliegende Platten für die x- und die y-Richtung im Bereich der zweiten Linse werden mit Sägezahnnspannungen angesteuert, um den Elektronenstrahl Zeile für Zeile über die Probe zu bewegen. Das Signal wird gleichzeitig an das bilderzeugende Medium, z.B. einen Messcomputer weitergegeben.

1.1.2. Elektronen-Proben Wechselwirkung

Ein großer Vorteil des Rasterelektronenmikroskops gegenüber lichtbasierten Mikroskopen ist, dass für die Erzeugung eines Bildes verschiedene Elektronen-Proben-Wechselwirkungen verwendet werden können. Die Signale enthalten dabei unterschiedliche Informationen wie Topographie oder chemische Zusammensetzung. Das Signal, das letztendlich zur Bilderzeugung verwendet wird, ist meist das Ergebnis mehrerer Streuprozesse, die im Folgenden näher erläutert werden.

Die Elektronensäule beschleunigt und fokussiert Elektronen auf die Probe. Diese so genannten Primärelektronen wechselwirken innerhalb eines materialspezifischen Volumens mit Atomen in der Probe. Die Signale, die die Oberfläche dann verlassen, lassen sich in verschiedene Gruppierungen einteilen (vgl. Abb. 1.3). Aus einer sehr oberflächennahen Tiefe treten die Auger-Elektronen aus. Sie entstehen durch Anregung von Elektronen in inneren Schalen der Probenatome. Der freigewordene Platz wird von einem Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt, und die Energiedifferenz wird als

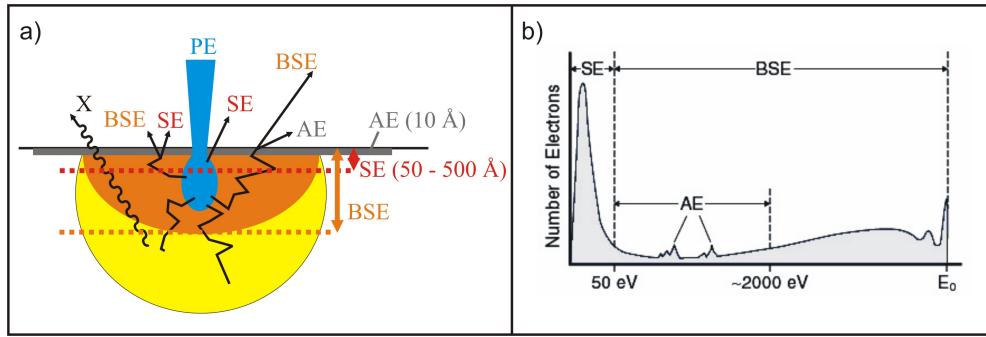


Abbildung 1.3.: a) Das Wechselwirkungsvolumen der Primärelektronen in der Probe. Die Auger-Elektronen (AE) entweichen nur aus den oberen Schichten, die Sekundärelektronen (SE) aus maximal 500 Å. Rückgestreute Elektronen (BSE) erleiden zum Teil nur einen geringen Energieverlust im Vergleich zu den Primärelektronen und können auch aus tieferen Regionen die Probe verlassen. Aus noch tieferen Bereichen dringen auch noch Röntgenstrahlen (X) aus der Probe. b) Die Energieverteilung der gestreuten Elektronen: Ein Großteil der angeregten Elektronen verlässt die Probenoberfläche mit weniger als 20 eV. Das Energiespektrum der BSE reicht bis zur Energie der Primärelektronen E_0 (aus [51]).

Röntgenstrahlung frei ($h\nu = E_1 - E_2$, $E_{1,2}$ = Energien der Schalen), oder sie wird auf ein sogenanntes Auger-Elektron übertragen. Wichtiger für die Rasterelektronenmikroskopie sind jedoch die Elektronen, die nach elastischen oder inelastischen Stößen die Probe verlassen. Man unterscheidet hierbei zwischen den rückgestreuten Elektronen (engl. backscattered electrons, BSE) und den Sekundärelektronen (SE). Die SE liegen per Definition im Energiebereich bis 50 eV, darüber und bis zur Primärelektronenenergie folgen die BSE im Energiespektrum (Abbildung 1.3).

Die BSE sind Elektronen aus dem Primärelektronenstrahl, die innerhalb der Probe mehrfach elastisch gestreut wurden. Sie treten mit nahezu der gleichen oder einer niedrigeren Energie wie beim Auftreffen auf die Probe wieder aus dieser aus und können mit speziellen Detektoren gesammelt werden. Der Rückstreuoeffizient, der das Verhältnis der rückgestreuten zu den einfallenden Elektronen beschreibt, nimmt mit zunehmender Ordnungszahl der Probenatome zu. Somit können Bilder mit Materialkontrast erzeugt werden.

Sekundärelektronen stammen aus geringeren Tiefen innerhalb der Probe, da ihre Energie nicht ausreicht, um von tieferen Bereichen aus der Probe herauszuzugelangen (Vgl. Abb. 1.3 a)). Sie werden sowohl von den Primärelektronen als auch vor allem von den BSEs erzeugt und resultieren aus inelastischen Streuprozessen. Bei ihrer Wechselwir-

kung mit Elektronen der äußeren Probenatom-Schalen bzw. Leitungsbandelektronen wird nur ein kleiner Betrag der kinetischen Energie übertragen. Sie können mit entsprechenden Detektoren elektrostatisch angezogen und gesammelt werden und liefern am besten den topographischen Kontrast der Probenoberfläche. Da auch sie aus einem Probenvolumen stammen, das eine größere Ausdehnung hat als der Primärelektronenstrahldurchmesser auf der Probe, ist die Auflösung des REM schlechter als der Durchmesser des fokussierten Elektronenstrahls.

1.1.3. Die Elektronen-Säule

Der wichtigste Bestandteil des im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Elektronenmikroskops ist wie in jedem REM die Elektronensäule. Sie stammt von der Firma FEI, Oregon und ist mit zwei Linsen sowie einem thermischen Feldemitter (TFE) aus mit ZrO bedampftem Wolfram ausgestattet (Vergleiche Abschnitt 1.1.1). Abbildung 1.4 a) zeigt den Aufbau der Elektronensäule. Eine Hochspannungsquelle versorgt den TFE mit bis zu 25 kV Beschleunigungsspannung bei maximal 3 A Filamentstrom. Der sogenannte Suppressor umgibt den TFE. Er wird auf einer Spannung von -300 V bezüglich der Beschleunigungsspannung gehalten und dient der Abschirmung des Extraktorfeldes. Zudem können über die Suppressorspannung der Emissionsstrom und das Feld, das auf den TFE einwirkt, fein reguliert werden. Der Extraktor beschleunigt die Elektronen in Richtung der Probe. Dabei handelt es sich um eine Kathode mit einem Loch, durch das die Elektronen hindurchbeschleunigt werden. Bezuglich der Beschleunigungsspannung liegen am Extraktor maximal +8 kV an. Nach der ersten Linse folgt ein Ventil (CIV, column isolation valve), das sowohl als Blende fungiert als auch die Trennung zwischen Kammer-vakuum und Filamentbereich erlaubt. Dies ist nützlich für Probentransfer oder Wartungsarbeiten an der Elektronenquelle. Die Steuerungs-Quadrupole bestehen aus zweimal je zwei gegenüberliegenden Platten, die den Strahl innerhalb der Säule in x- und y-Richtung ausrichten. Mit ihrer Hilfe wird der Strahl zunächst durch die Mitte der strahldefinierenden Blende (beam defining aperture, BDA), dann auf die optische Achse von Linse 2 ausgerichtet. Vor der zweiten Linse befinden sich die Blockierplatten, die den Strahl in einen Faraday-Becher ablenken können. Dort kann der Blockierstrom über einen BNC-Anschluss direkt an der Säule gemessen werden. Dieser ist wichtig für die Justierung der TFE-Position und der Linsenspannung. Zuletzt folgt der Ablenkungs-Oktupol. Er steuert den Strahl über die Probe und minimiert Astigmatismuseffekte. Die Auflösung der Säule beträgt weniger als 20 nm, der Strahlstrom reicht von 0,1 bis 100 nA, der mögliche Säulen-Proben Abstand von 5 bis 75 mm.

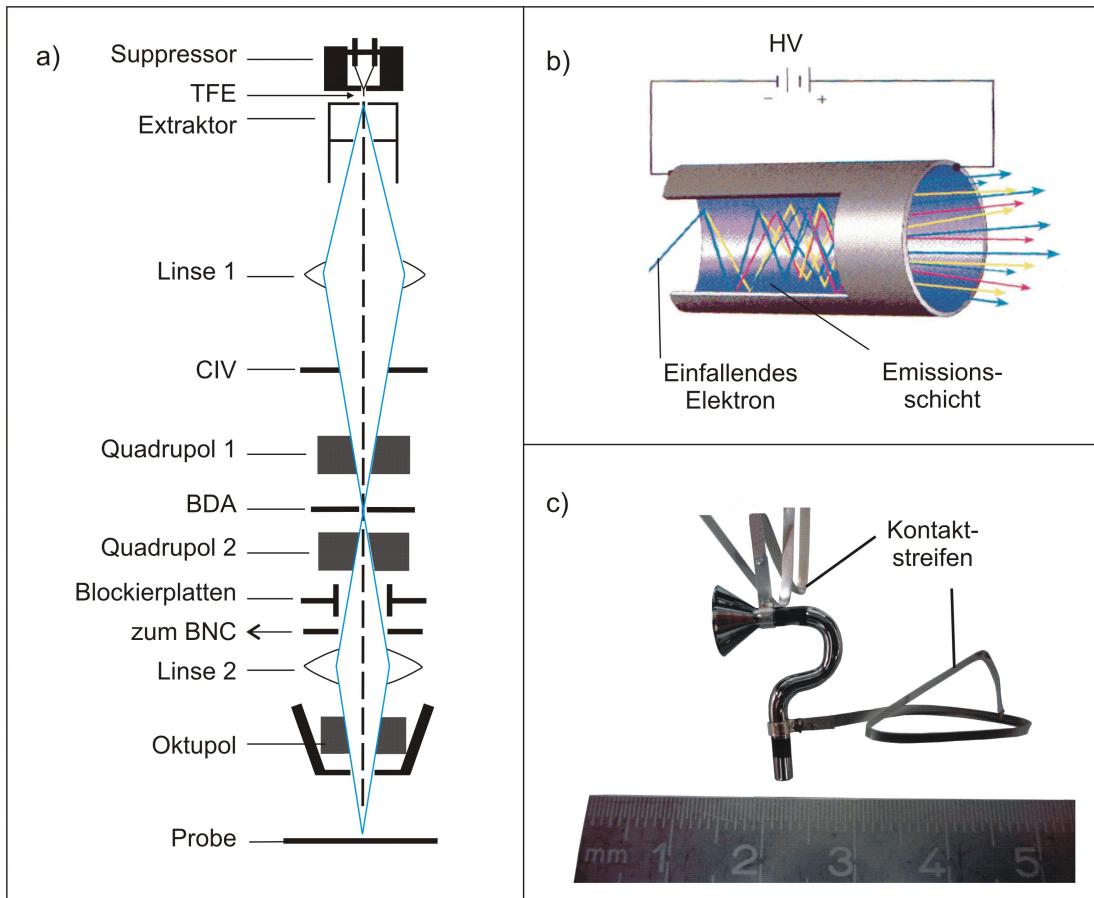


Abbildung 1.4.: a) Schema der Elektronensäule (nach [52]). b) Prinzip eines channel electron multiplier. c) Das Channeltron mit Kontaktstreifen für die Beschleunigungsspannung.

1.1.4. Der Detektor

Für die Messungen sollen die Sekundärelektronen (Vgl. Abschnitt 1.1.2) verwendet werden. Sie werden mit Hilfe eines channeltrons (CEM 4504) von der Firma Photonis detektiert (Siehe Abbildung 1.4 c)). Bei diesen sogenannten channel electron multipliern (CEM) erzeugt ein einfallendes Elektron in der Kanalwand ein zweites Elektron. Diese werden entlang des Kanals über eine vorne und hinten angelegte Spannung beschleunigt und erzeugen auf ihrem Weg wiederum neue Signalelektronen aus der Emissionsschicht der Kanalwand (Vgl. Abb. 1.4 b)). Die minimale Verstärkung des CEM ist mit $1,0 \times 10^7$ bei einer Betriebsspannung von 3 kV angegeben. Der sogenannte Dunkelstrom beschreibt das Stromsignal, das ohne einfallende Elektronen beispielsweise durch Restgasionisierungen entsteht. Er beträgt für das verwendete channeltron

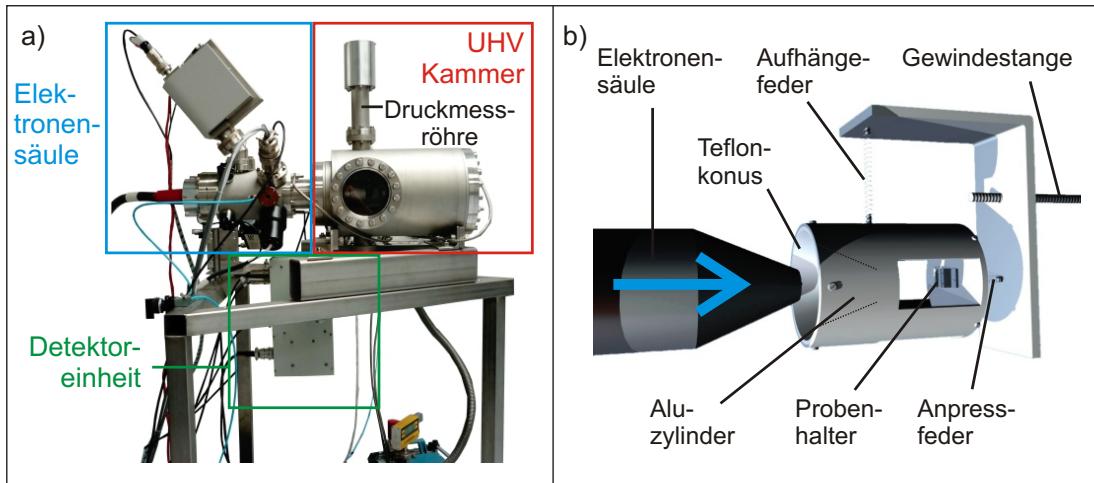


Abbildung 1.5.: a) Die Testkammer mit der eingebauten Elektronensäule. b) Schema des Probenhalters mit dem Konus, der das Ende der Elektronensäule aufnimmt. c) Schema der Elektronensäule (nach [52]).

$1,0 \times 10^{-12}$ A. Ein weiterer Störeffekt ist die Ionenrückkopplung, bei der Gase von den inneren Kanalwänden desorbieren, anschließend ionisiert und durch die angelegte Spannung beschleunigt werden. Treffen diese Ionen dann wiederum auf die Wand, erzeugen sie Störsignale. Durch die Biegung des Kanals wird dieser Effekt minimiert.

1.2. Der Testaufbau

Um das System zunächst in Betrieb zu nehmen, sowie den Detektor zu entwickeln und auf Funktionsfähigkeit zu testen, stand eine separate UHV-Testkammer zur Verfügung. Abbildung 1.5 a) zeigt die Kammer mit installierter Säule und Detektoreinheit. Sie ist auf ein dreibeiniges Gestell mit Dämpffüßern montiert, um das gesamte System möglichst vibrationsfrei zu halten. Auf der Rückseite der Kammer (im Bild verdeckt) ist eine Turbomolekularpumpe mit einer Vorpumpe angebracht, um einen Basisdruck von etwa 10^{-10} mbar zu erzeugen. Dieser wird mit Hilfe der oben angebrachten Druckmessröhre gemessen.

1.2.1. Der Probenhalter

Da das Mikroskop eine Auflösung im sub- μm -Bereich erzielen soll, müssen externe Schwingungen weitestgehend minimiert werden. Zur Minimierung der externen mechanischen Störungen dienen die oben erwähnten Dämpffüße. Doch auch laterale Be-

wegungen der Probe relativ zur Elektronensäule können die Auflösung erheblich verschlechtern. Um diesen Effekt zu vermeiden, sollte die Probe mechanisch an die Säule gekoppelt werden. Eine Möglichkeit dafür wäre die direkte Anbringung des Probenhalters an die Säule. Diese endet in einem Aluminiumrohr, das zum Ende hin konisch zuläuft. Die Wände dieses Rohres sind jedoch sehr dünn, zudem würde schon eine leichte Verbiegung die Justierung der Elektronenoptik stören. Deshalb wurde stattdessen ein frei hängender Aufbau entworfen, der mit sehr geringer Krafteinwirkung auf die Säule an diese dennoch gut angekoppelt werden kann. Abbildung 1.5 b) zeigt die Konstruktionszeichnung des Aufbaus. Ein Winkelstück wird mit einer Gewindestange an einem Flansch befestigt, der an der Kammer gegenüber der Elektronensäule angebracht werden kann. Es wird mit je einer Kontermutter vorne und hinten fixiert (nicht eingezeichnet). Der eigentliche Probenhalter ist auf dem Boden eines Aluminiumzyinders angebracht. Am anderen Ende dieses Zylinders befindet sich ein Teflonstück mit konischer Öffnung, das die Elektronensäule aufnimmt und die Probe in einem fest definierten Abstand dazu fixiert. Der Teflonkonus hat den gleichen Öffnungswinkel wie das Ende der Elektronensäule, so dass der Aufbau über die gesamte Konusfläche an die Säule angedrückt werden kann. Er ist fest mit dem Aluzyylinder verschraubt. Über dem Schwerpunkt von Zylinder mit Konus und Probenhalter ist eine Zugfeder befestigt. An ihr wird der gesamte Probenhalteraufbau an dem Winkelstück aufgehängt. Länge und Härte der Feder sind so gewählt, dass sich der Konus im hängenden Zustand genau auf der Höhe der Elektronensäule befindet. Durch das Montieren des rechten, großen Flansches in Abbildung 1.5 a), in den die Gewindestange eingeschraubt ist, wird der Probenhalteraufbau ohne Krafteinwirkung auf die Säule an diese angenähert und angedrückt. Die Kraft, mit der der Aufbau an die Säule gedrückt wird, wird zum einen über die Position des Winkelstücks an der Gewindestange, zum anderen über die Wahl der Anpressfeder festgelegt. Diese ist sowohl am Zylinder als auch am Winkelstück über je eine Schraube mit nur geringfügig kleinerem Durchmesser als der Innendurchmesser der Feder gesteckt und greift im hängenden Zustand des Probenhalteraufbaus genau auf der Höhe dessen Schwerpunkts an. Sie legt zudem die Feinausrichtung des Zylinders fest. Der Aluzyylinder hat auf drei Seiten Aussparungen, um den optischen Zugriff auf die Probe zu ermöglichen. Zudem ermöglichen sie die freie Sicht des Detektors auf die Probe.

1.2.2. Das Detektordesign

Da das REM später in ein 5K-STM integriert werden soll, muss der Detektor zahlreiche Anforderungen erfüllen, die kommerziell erhältliche Detektoren so nicht erfüllen. Im Folgenden soll auf diese Kriterien und deren Erfüllung bei der Umsetzung eingegangen werden.

Da der Detektor möglichst nahe an der Probe positioniert werden sollte und kein elektrisches oder magnetisches Feld zwischen Probe und Detektor vorhanden sein darf, muss dieser innerhalb der Strahlungsschilde positioniert werden. Da dort nur sehr wenig freier Platz zur Verfügung steht, sollte das CEM so klein wie möglich sein. Mit seiner kompakten Bauweise mit drei Biegungen und Abmessungen von 22 x 12,7 mm ist das CEM 4504 in dieser Hinsicht gut geeignet. Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Auswahl des CEM war der Leistungseintrag in das He-Schild des STM. Da das Detektorsignal Wärme erzeugt, wird während des Betriebs in der Nähe des He-Tanks stets Helium verdampft. Diese Menge an verdampftem Helium sollte möglichst gering sein. Das CEM 4504 wurde auch wegen seiner geringen Leistung von 0,14 - 0,35 W ausgewählt. Dies entspricht einer maximalen Verdampfungsrate von knapp einem halben Liter flüssigem Helium pro Stunde. Dieser Wert ist zwar für einen Dauerbetrieb zu hoch, aber bedenkt man, dass mit dem REM jeweils nur einige schnelle Bilder aufgenommen werden sollen, während derer der Detektor nur kurz in Betrieb ist, so ist dieser Leistungseintrag durchaus vertretbar. Eine weitere Anforderung an den Detektor bestand darin, dass er auch bei Temperaturen um 5 K funktionieren und die Verstärkung möglichst hoch sein sollte.

Für das Channeltron musste zunächst eine Halterung entworfen werden, um es in der UHV-Kammer einzubauen und kontaktieren zu können. Abbildung 1.6 a) zeigt das Channeltron in dem Gehäuse. Die Elektronen treffen von links auf die trichterförmige Öffnung des Channeltrons. Als Basis dient eine isolierende Makorplatte, in die zwei Schrauben zur Montierung und Kontaktierung des Channeltrons geschraubt werden. Auf diese Schrauben wurden die gekürzten Kontaktstreifen des channeltrons punktgeschweißt. Als Elektrode für das Signal dient ein Metallplättchen hinter dem Channeltron, auf das die Elektronen auftreffen. Es wird ebenso wie die Schrauben mit einem zweiadrigem Kabel kontaktiert und liefert über das Stromsignal die Graustufeninformation des REM Bildes. Die Kabel werden durch das Loch in der Gehäuserückwand rechts im Bild herausgeführt und mit Pindurchführungen in einem Flansch an der Kammer verbunden. Wie Abbildung 1.6 b) zeigt, findet der Detektor im Inneren des He-Schildes des STM noch Platz.

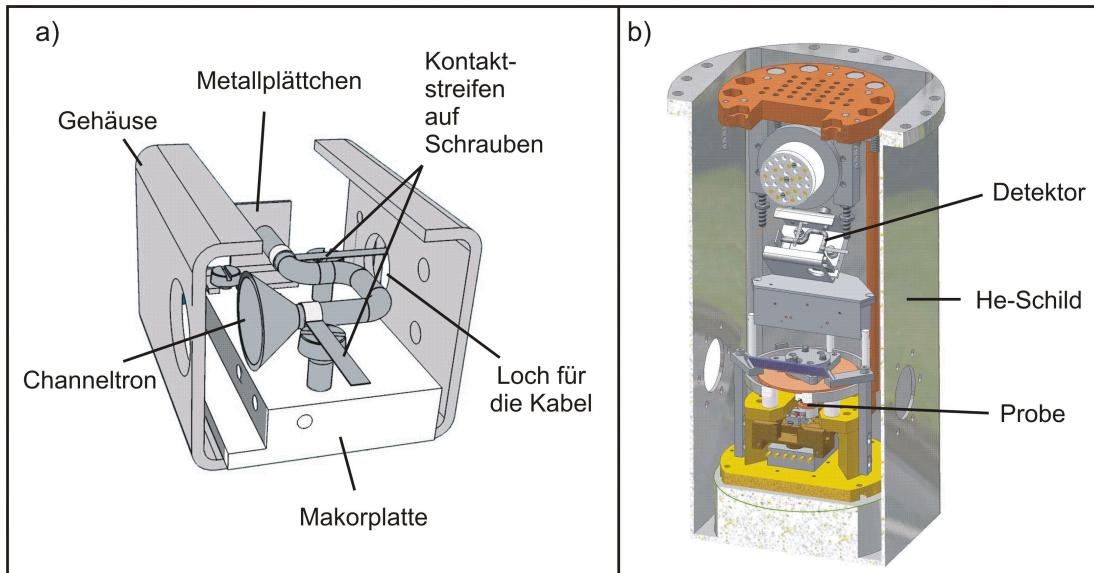


Abbildung 1.6.: a) Channeltron mit Gehäuse. b) Das He-Schild des STM mit einer möglichen Detektorposition für das REM.

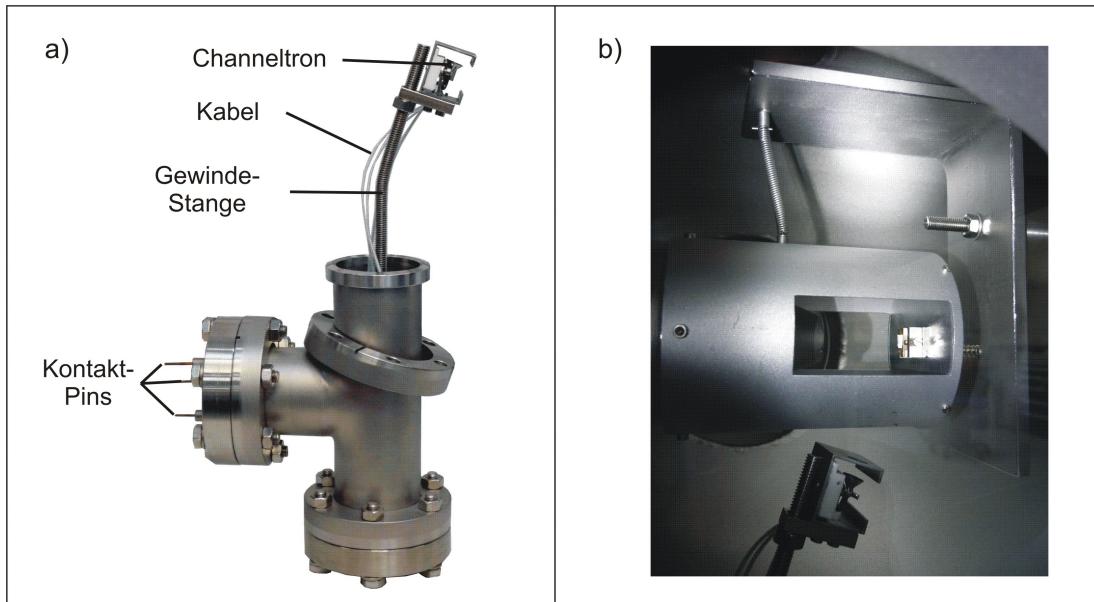


Abbildung 1.7.: a)Das T-Stück mit channeltron und Kontaktpins, das an die Kammer angeflanscht wird. b) Blick durch das Fenster der Testkammer mit Probenhalter und Detektor.

Das channeltron muss in möglichst geringem Abstand zur Probe mit der Öffnung in deren Richtung positioniert werden. Um dies zu realisieren wurde eine Gewindestange in einen Flansch eingeschraubt und so gebogen, dass das daran montierte Gehäuse mit der Öffnung genau auf die Probe zeigt. Dieser Flansch wurde auf die lange Seite eines T-Stücks montiert (Abbildung 1.7 a)), welches mit dem gegenüberliegenden Ende unten an die Kammer angeflanscht wurde („Detektoreinheit“ in Abbildung 1.5 a)). Durch den drehbaren Flansch am oberen Ende des T-Stücks kann der Detektor exakt ausgerichtet werden. Am kurzen Ende des T-Stücks wurden drei Pins in einen Flansch eingeschweißt. Diese werden innen mit den Kabeln kontaktiert und außen mit dem Vorverstärker verbunden. Dieser wird direkt auf den Flansch aufgesteckt und verstärkt das Stromsignal des channeltrons. Abbildung 1.7 b) zeigt das Innere der Testkammer mit Probenhalter und Detektor, der von unten in die Vakuumkammer hineinragt und mit der Öffnung auf die Probe ausgerichtet wird.

1.2.3. Die Detektorelektronik

Um das Signal, das das channeltron ausgibt, zu verstärken, sollte eine Platine sowie ein dazu passendes Gehäuse entworfen werden. Um die Elektronen in Richtung des Detektors zu beschleunigen, ist eine Hochspannung von bis zu 3 kV notwendig. Deshalb muss das Gehäuse aus Sicherheitsgründen direkt über den Flansch gesteckt werden können, und das z-Signal für das Bild sollte über einen BNC-Anschluss als Niederspannungssignal ausgegeben werden. Abbildung 1.8 a) zeigt die fertig bestückte Platine. Das Signal, das der Detektor ausgibt, liegt auf dem Potential des Metallplättchens aus Abbildung 1.6 a), also etwa 3 kV. Der Digitale Signal Prozessor (DSP), der die x-, y- und z-Signale verarbeitet, benötigt jedoch ein Signal von ± 15 V. Um dieses von der Hochspannung galvanisch zu entkoppeln, wurde ein Isolationsverstärker (AD210AN von ANALOG DEVICES) verwendet, der das Herzstück der Platine bildet. Die rechte Seite der Platine in Abbildung 1.8 a) bzw. der rote Bereich in Abbildung 1.8b) liegt auf einer variablen Hochspannung zwischen 300 V und 3 kV. Dieses Potential bildet die interne Hochspannungsmasse für den HV-Teil der Platine. Die drei Federkontakte kontaktieren die Pins im UHV-Flansch. Die oberste Feder versorgt die Vorderseite des Channeltrons mit einer konstanten Spannung von 300 V. Auf dem mittleren Federkontakt kommt das Signal vom Metallplättchen des Detektors an, während das untere Plättchen die Hochspannungsmasse definiert. Sie führt zum hinteren Kontakt des Channeltrons. Kernstück der HV-Verstärkerschaltung ist ein Operationsverstärker (OPA111), der das Hochspannungssignal zunächst verstärkt und an den Isolationsverstärker weitergibt. Er

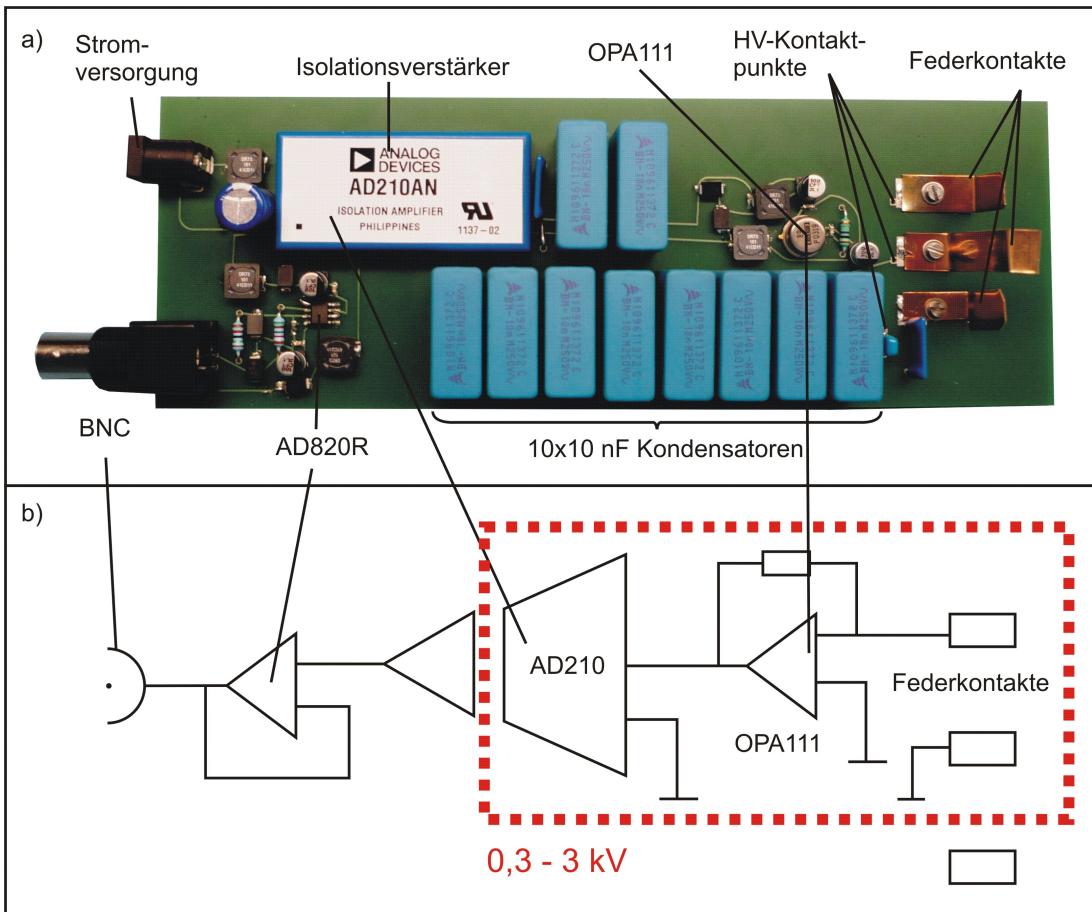


Abbildung 1.8.: Die Platine für die Detektion des z-Signals. a)Foto und b) Schema, der genaue Schaltplan ist im Anhang zu finden.

„schwimmt“ sozusagen auf der Hochspannung. Auf der linken Seite gibt der Isolationsverstärker ein Niederspannungs-Signal aus, welches über einen weiteren Verstärker (AD820R) an den BNC-Ausgang weitergeleitet wird. Mit Hilfe von Kondensatoren und Spulen werden die Versorgungsspannungen für die Verstärker geglättet, zudem läuft das Signal auf der Niederspannungsseite durch einen Tiefpassfilter. Zur Sicherheit ist als Schutz vor der Hochspannung an jedem Anschluss des Isolationsverstärkers ein Überschlagschutz gegen Masse eingebaut. Der genaue Schaltplan sowie der schematische Aufbau der Platine ist im Anhang A.1 zu finden.

Für die Platine wurde auch ein Gehäuse entworfen, das direkt auf den T-Stück-Flansch mit den Kontaktpins (Vgl. Abbildung 1.6 b)) gesteckt werden kann. Abbildung 1.9 zeigt die verkabelte Elektronik, installiert am T-Stück, das das Channeltron beinhaltet.

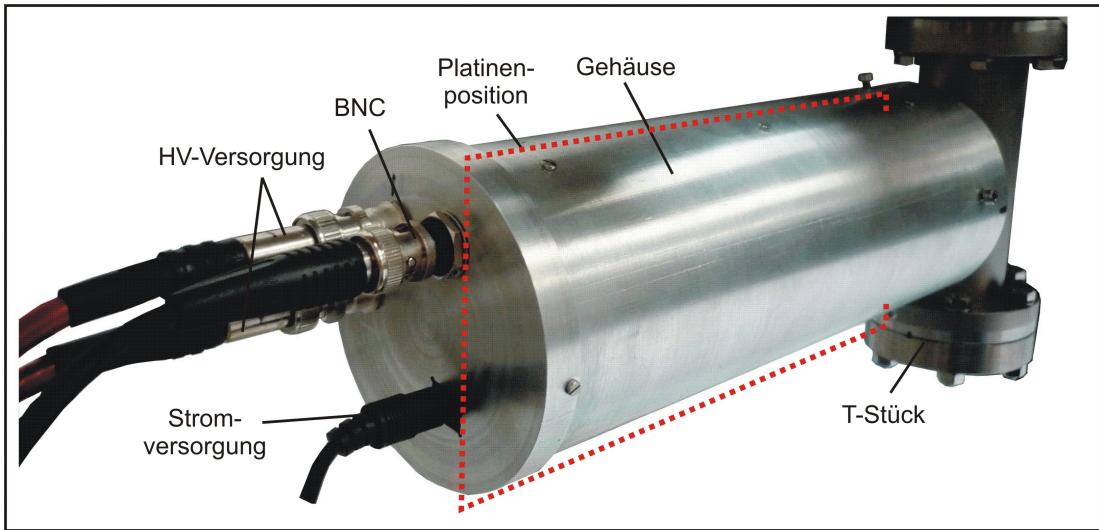


Abbildung 1.9.: Der gesamte Detektor mit Verkabelung, auf das T-Stück montiert.

1.3. Ergebnisse

Zunächst wurde ein GaAs-Waferstück in den Probenhalter eingespannt. Der Wafer selbst hat einen Durchmesser von $350 \mu\text{m}$ und wurde zum Zweck der Untersuchung mit einem STM im UHV gebrochen. Diese Bruchstelle sollte als Testprobe mit dem REM untersucht werden. Abbildung 1.10 a) zeigt den wafer zunächst im gesamten Querschnitt zwischen den beiden Backen des Probenhalters. Der Maßstab in den Bildern wurde, ausgehend von der bekannten Dicke des Wafers, abgeschätzt. Der Großteil der Probenoberfläche wies eine recht glatte Struktur auf. Abbildung 1.10 zeigt die interessanteste Stelle mit verschiedenen Terrassen, die durch den Bruch entstanden sind. In den Übergang zwischen den dichten, hohen Stufen und den wenigen, flachen Terrassen wurde in Abb. 1.10 b) und c) hineingezoomt. Um die Auflösung genauer zu bestimmen, wurde der Wafer gegen eine strukturierte Probe mit einem $40 \times 50 \mu\text{m}$ großen Raster ausgetauscht. Dieses Raster ist mit einer dreistelligen Ziffernkombination beschriftet, welche eine Dicke von etwa $1 \mu\text{m}$ haben. Abbildung 1.11 a) zeigt zunächst den Probenhalter mit eingebauter Probe und einer 1-Cent-Münze als Größenvergleich. Nach dem Einbau wurden Bilder in verschiedenen Vergrößerungen aufgenommen. Bevor diese jedoch gespeichert werden konnten, erreichte das Filament der Elektronensäule das Ende seiner Lebensdauer, so dass nur exemplarisch ein Bild gezeigt werden kann (Abbildung 1.11 b)). Deutlich zu erkennen sind darauf die einzelnen, spiegelverkehrt gedruckten Zahlen. Diese konnten in weiteren Bildern auch einzeln scharf abgebildet

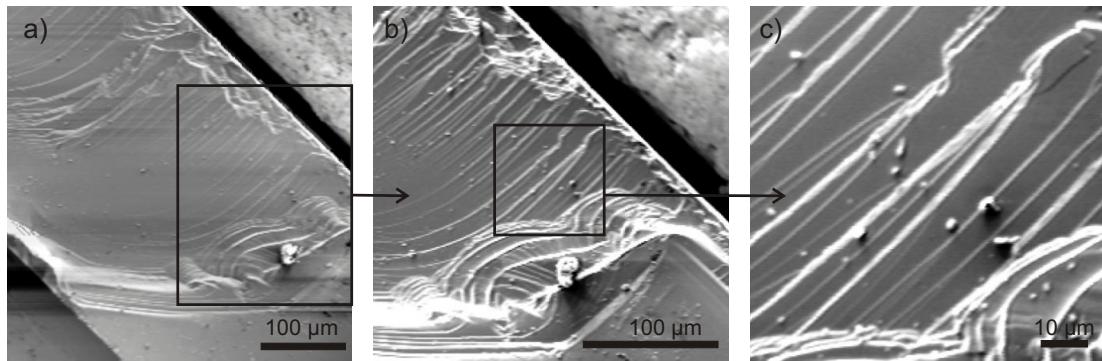


Abbildung 1.10.: a) Ein GaAs-Wafer mit einem Durchmesser von $350 \mu\text{m}$, eingespannt in den Probenhalter. b) und c) zeigen den jeweils gekennzeichneten Bereich aus a) und b).

werden, so dass eine Auflösung von ca. $0,2 \mu\text{m}$ als realistisch angenommen werden kann. Die grundsätzliche Funktionstüchtigkeit des Aufbaus ist somit also gegeben, vor dem Einbau in ein STM sind jedoch noch zahlreiche Voruntersuchungen von Nöten. So ist u.a. die Frage zu klären, ob und wie auch bei einem nicht-senkrechten Elektroneneinfall auf die Probe ein scharfes Bild erzeugt werden kann. Da die STM-Spitze immer senkrecht über der Probe angeordnet ist, muss der Elektronenstrahl im späteren Aufbau schräg auf die Probe fallen. Somit muss die Brennweite dynamisch an die aktuelle Position des Elektronenstrahls auf der Probe angepasst werden.

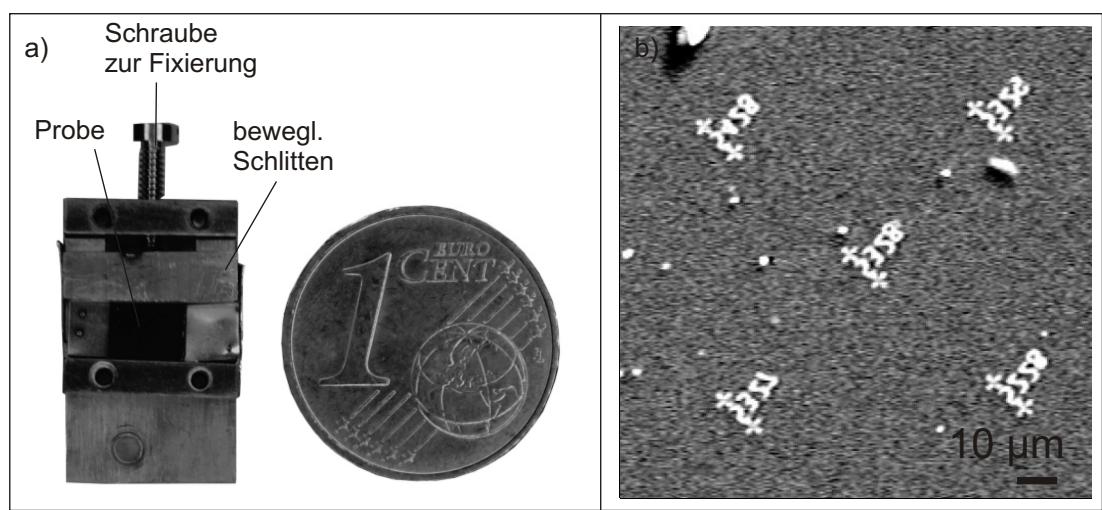


Abbildung 1.11.: a) Der Probenhalter mit einer strukturierten Probe. b) REM-Bild der Zahlen auf der Probe.

2. Grundlagen

Dieses Kapitel widmet sich dem Rastertunnelmikroskop, im folgenden STM (engl. scanning tunneling microscope), seiner Entwicklung und dem Aufbau sowie der Theorie hinter dem Messprozess. Des weiteren wird auf die Besonderheit des in dieser Arbeit verwendeten Messsystems aus Adsorbaten auf ultradünnen isolierenden Schichten eingegangen.

2.1. Das Rastertunnelmikroskop

Im Jahr 1981 bauten Gerd Binnig und Heinrich Rohrer das erste Rastertunnelmikroskop [53, 54]. Damit gelang es ihnen erstmals, Oberflächen atomar aufgelöst abzubilden [55]. Im Laufe der Zeit kamen zum reinen Abbilden von Oberflächen und Adsorbaten noch Anwendungsmöglichkeiten wie die Tunnelspektroskopie [56], also die energieaufgelöste Abbildung der lokalen Zustandsdichte (Vgl. Abschnitt 2.3), oder die atomare und molekulare Manipulation [4] (Vgl. Abschnitt 2.4) hinzu. Das Prinzip eines STMs basiert auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt. Eine metallische Spitze, die am Ende im Idealfall nur ein einzelnes Metallatom hat, rasterst in einem Abstand von wenigen Ångström über eine leitende Oberfläche. Dabei liegt zwischen Spitze und Probe eine Spannung von wenigen mV bis V an. Die Energie der Elektronen reicht dabei nicht aus, um die Potentialbarriere zwischen Spitze und Probe klassisch zu überwinden. Sie müssen also die Barriere quantenmechanisch durchtunneln (Abb. 2.1). Dieser sogenannte Tunnelstrom ist in einem vereinfachten, eindimensionalen Modell exponentiell vom Spitzen-Proben Abstand abhängig und liefert somit beim Abrastern einer Oberfläche in einer konstanten Höhe ein sehr sensitives Höhensignal für das STM Bild:

$$I \propto e^{-2\kappa s}, \text{ mit } \kappa = \sqrt{2mW/\hbar^2}. \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnet s den Abstand zwischen Spitze und Probe, W die Barrierenhöhe, \hbar das Plancksche Wirkungsquantum geteilt durch zwei π und m die Masse des tunnelnden Elektrons. Für die in dieser Arbeit verwendeten metallischen Spitzen- und Probenmaterialien ändert sich der Strom typischerweise pro Å Spalten-Proben Abstand etwa um

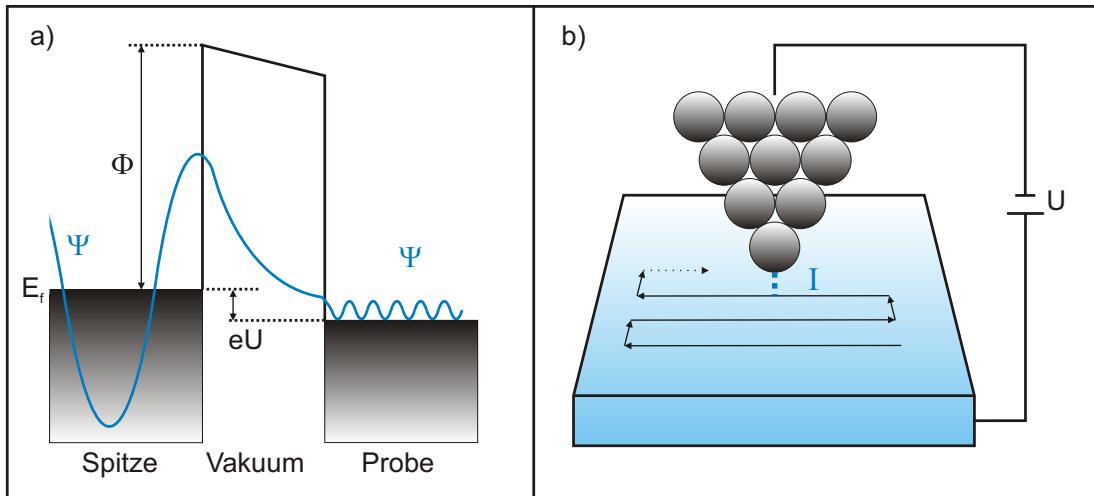


Abbildung 2.1.: a) Schematisches Energiediagramm des STM: Innerhalb der Vakuum-Tunnelbarriere fällt die Wellenfunktion Ψ exponentiell ab. b) Die Spitze rastert die Probe zeilenweise ab, während der Tunnelstrom I gemessen wird.

einen Faktor 10. Dies erklärt die hohe Sensitivität des Höhensignals bei der Messung. Um ein Bild mit einem STM aufzunehmen, gibt es im Wesentlichen zwei Möglichkeiten. Bei der ersten Möglichkeit rastert die Spitze in einer konstanten Höhe die Probe ab und liefert so ein Tunnelstromsignal, das die Höheninformation des Bildes darstellt. Diese Methode wird üblicherweise als „constant height mode“ bezeichnet. Der Nachteil dabei ist, dass bei zu geringer Höhe der Spitze über der Probe eine zu große Erhöhung zu einem ungewollten Spitzen-Proben Kontakt führen kann, während bei einer zu großen Höhe der Tunnelstrom evtl. unter die Detektionsgrenze fällt. Sind diese Gefahren ausgeschlossen, kann in diesem Modus jedoch sehr schnell gemessen werden und er ist zudem für einige Anwendungen unerlässlich.

Bei der zweiten Möglichkeit wird eine Regelschleife eingesetzt, die den Tunnelstrom während des Abrasters konstant hält. Das Höhenprofil, das die Spitze beim Abrastern der Probe dann abfährt, liefert dabei die Höheninformation des Bildes. Diese Methode wird als „constant current mode“ bezeichnet.

2.2. Theorie des Tunnelstromsignals

Die Theorie der Rastertunnelmikroskopie ist ein sehr weites Feld, das hier nicht im Detail diskutiert werden soll (Es sei hier beispielsweise auf die Literatur [57] und [58]

verwiesen). Dennoch ist ein grundlegendes Verständnis des Tunnelstroms und seiner Abhängigkeit von verschiedenen Parametern für die Interpretation der Bilder und Spektren unerlässlich.

Gleichung 2.1 gibt den Tunnelstrom stark vereinfacht für ein eindimensionales Modell wieder. Das Abrastern einer Oberfläche mit der STM Spitze stellt jedoch ein dreidimensionales Problem dar. Betrachtet man also die Wellenfunktion des Elektrons, so erhält man für den Transmissionskoeffizienten [58]

$$T = \frac{1}{1 + \frac{(k^2 + \kappa^2)^2 \sinh^2(\kappa s)}{(4k^2 \kappa^2)}} \quad \text{mit} \quad \kappa^2 = \frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}. \quad (2.2)$$

Dabei bezeichnet U_0 die Höhe des Potentialwalls, s die Breite der Barriere, k die Wellenzahl, m die Masse und E die Energie des Elektrons. Für eine große Barriere ($\kappa s \gg 1$) lautet der Transmissionskoeffizient näherungsweise:

$$T = \frac{16k^2 \kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)^2} \cdot e^{-2\kappa s}. \quad (2.3)$$

Auch wenn diese Gleichung noch nicht die dreidimensionale Betrachtung widerspiegelt, ist dennoch schon die exponentielle Abhängigkeit des Stromes vom Abstand zu erkennen. Bardeen hat bereits 1961 Berechnungen zur 3D Berechnung des Tunnelmatrixelements veröffentlicht. Er machte zunächst die Annahme, dass die Kopplung zwischen den beiden Tunnelelektronen nicht null ist, und betrachtete die Zustände von Spitze und Probe unabhängig voneinander. Für die Übergangswahrscheinlichkeit von Ψ_μ nach Ψ_ν , also der Wellenfunktionen auf den beiden Seiten der Barriere erhielt er das Matrixelement [59]:

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{\text{Trennfläche}} dS (\Psi_\mu^* \vec{\nabla} \Psi_\nu - \Psi_\nu \vec{\nabla} \Psi_\mu^*). \quad (2.4)$$

Die Integration erfolgt über eine beliebige Fläche innerhalb der Tunnelbarriere. Tersoff und Hamann entwickelten diese Theorie weiter, um den Tunnelstrom in einem STM zu beschreiben [60, 61] (Abbildung 2.2). Dabei muss man zunächst die Energieerhaltung berücksichtigen, indem man $|M_{\mu\nu}|^2$ über alle Zustände rechts und links der Barriere mit gleicher Energie summiert, sowie den Umstand, dass nur von einem besetzten in einen unbesetzten Zustand getunnelt werden kann (blauer Pfeil in Abbildung 2.2). Letzteres erreicht man durch das Produkt aus der Besetzungswahrscheinlichkeit des einen Niveaus mit der Wahrscheinlichkeit, dass dieses unbesetzt ist. Zudem muss die gegenläufige

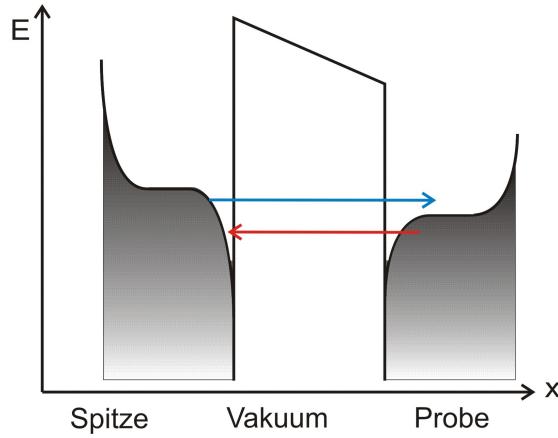


Abbildung 2.2.: Die Tunnelprozesse nach Tersoff und Hamann.

Transmissionsrate (roter Pfeil in Abbildung 2.2) abgezogen werden, da sie den Tunnelstrom teilweise aufhebt. Damit kann der Tunnelstrom I folgendermaßen formuliert werden:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} f(E_\mu)[1 - f(E_\nu + eU)] - f(E_\nu + eU)[1 - f(E_\mu)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - (E_\nu - eU)). \quad (2.5)$$

$f(E_\mu)$ bezeichnet die Fermiverteilung bei der Energie E_μ und U die angelegte Spannung. Bei tiefen Temperaturen ($T \approx 0$ K) ist die Fermifunktion näherungsweise eine Stufenfunktion, und es tragen für kleine Spannungen nur Zustände nahe der Fermienergie zum Strom bei. Dies vereinfacht obige Gleichung zu:

$$I = \frac{2\pi e^2 U}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_F) \delta(E_\mu - E_F) \quad (2.6)$$

mit der Fermienergie E_F . Nun müssen die Wellenfunktionen betrachtet werden. Tersoff und Hamann benutzten als Ansatz für die Probenseite Wellenfunktionen, die sich in der Ebene frei ausbreiten können, jedoch in z-Richtung, also senkrecht zur Proboberfläche, exponentiell abfallen:

$$\Psi_\nu = \Omega_s^{-\frac{1}{2}} \sum_G a_G \times e^{-\sqrt{\kappa^2 + |\vec{\kappa}_G|^2} z} \times e^{i\vec{\kappa}_G \cdot \vec{x}}. \quad (2.7)$$

Dabei ist Ω_s das Probenvolumen, $\kappa = \frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar}$, Φ die Austrittsarbeit und $\vec{\kappa}_G = \vec{k}_{||} + \vec{G}$ mit $\vec{k}_{||}$ = Oberflächen-Blochfunktion und G = reziproker Gittervektor. Ψ_ν beschreibt

also die Zustände der Probe. Für die Spitzenseite nahmen sie eine kugelsymmetrische, s-artige Spitze mit Radius R, Kugelvolumen Ω_k und Austrittsarbeit Φ an. Das Zentrum der Kugel sei bei \vec{r}_0 :

$$\Psi_\mu = \Omega_k^{-\frac{1}{2}} c_t \kappa R e^{\kappa R} \frac{e^{-\kappa |\vec{r} - \vec{r}_0|}}{\kappa |\vec{r} - \vec{r}_0|}. \quad (2.8)$$

Dabei ist c_t ein Normierungsfaktur mit $c \approx 1$. Diese beiden Wellengleichungen kann man nun in Gleichung 2.4 einsetzen und das Matrixelement berechnen:

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2 4\pi \kappa R}{2m\kappa \sqrt{\Omega_k}} e^{\kappa R} \Psi_\nu(\vec{r}_0). \quad (2.9)$$

Setzt man dieses Ergebnis in Gleichung 2.6 ein, so erhält man:

$$I = \frac{32\pi^3 e^2 U \Phi^2 R^2}{\hbar \kappa^4} D_t(E_f) e^{2\kappa R} \sum_\nu |\Psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F). \quad (2.10)$$

$D_t(E_f)$ bezeichnet dabei die Zustandsdichte der Spitze pro Volumen. Die Summe am Ende der Gleichung ist die lokale Zustandsdichte ($= \rho(\vec{r}_0, E)$ = local density of states, LDOS) der Probe an der Fermienergie am Ort der Spitze:

$$\rho(\vec{r}_0, E) = \sum_\nu |\Psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F) \quad (2.11)$$

Das bedeutet, dass ein STM im Wesentlichen die Kontur konstanter LDOS der Probe misst.

2.3. Spektroskopie

Eine weitere wichtige Messmethode mit dem STM stellt die Tunnelstrom-Spektroskopie mit einem sogenannten Lock-In Verstärker dar. Sie wird im folgenden auch als STS (scanning tunneling spectroscopy) bezeichnet. Oft ist nicht nur die LDOS der Probe um die Fermienergie interessant, sondern auch um eine beliebige Energie $E = eU$. Um diese zu messen, kann man über einem bestimmten Punkt auf der Probe ein Spektrum aufnehmen [1]. Dabei wird die Spitze über der Probe in konstantem Abstand gehalten und die Vorspannung zwischen Spitze und Probe in einer Rampe durchfahren. Dabei wird zu dem Spannungssignal eine kleine Modulation addiert (Siehe Abbildung 2.3). Dadurch erhält man auch ein moduliertes Stromsignal. Der Lock-In Verstärker wirkt als Bandpassfilter und gibt die Amplitude des Wechselstroms bei der bekannten Frequenz

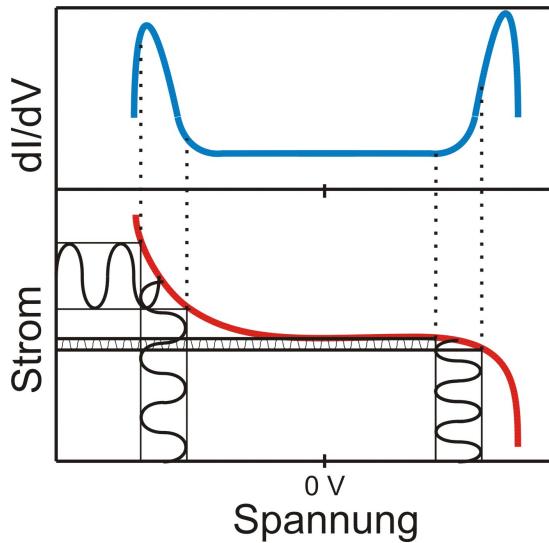


Abbildung 2.3.: Durch eine Modulation der Tunnelspannung kann mittels des Lock-In Verstärkers das dI/dV -Signal gemessen werden.

aus. Dieses sogenannte dI/dV Signal ist für kleine Modulationsspannungen proportional zur Ableitung des Stroms nach der Spannung (die Bezeichnung dI/dV hat sich aus dem englischen eingebürgert und wird so auch im Folgenden verwendet. Die Spannung wird nach wie vor mit U bezeichnet).

Dies wird klar, wenn man eine Taylorentwicklung des Tunnelstroms nach der modulierten Spannung vornimmt. Für eine Spannungsmodulation der Form

$$U(t) = U_0 + U_{mod} \cos(\omega t)$$

ergibt sich:

$$I(U_0 + U_{mod} \cdot \cos(\omega t)) = I_0 + \underbrace{\frac{dI(U_0)}{dU} \cdot U_{mod} \cdot \cos(\omega t)}_{\text{Lock-In Signal}} + \frac{1}{2} \frac{d^2I(U_0)}{dU^2} \cdot U_{mod}^2 \cdot \cos^2(\omega t) + \dots$$
(2.12)

Nimmt man nun wieder an, dass die Fermiverteilung einer Stufenfunktion folgt, und dass sich die Übergangswahrscheinlichkeiten $M_{\mu\nu}$ aller Zustände, die zum Strom beitragen, in einer mittleren Übergangswahrscheinlichkeit $M(E, U) = \langle |M_{\mu\nu}|^2 \rangle$ ausdrücken lassen, so lässt sich Gleichung 2.5 schreiben als:

$$I = \frac{2\pi e^2}{\hbar} \int_{E_F}^{E_F + eU} D_s(E) D_t(E - eU) M(E, U) dE.$$
(2.13)

Dabei bezeichnen D_s und D_t die Zustandsdichten von Probe und Spitze. Unter der

Annahme, dass D_t und $M(E,U)$ konstant sind, vereinfacht sich dies zu:

$$\frac{dI(U_0)}{dU} = \frac{2\pi e^2}{\hbar} D_s(E_F + eU_0) D_t(E_F) M. \quad (2.14)$$

$D_s(E_F + eU_0)$ ist die Größe, die für die Spektroskopie interessant ist. Allerdings geht in die dI/dV-Messung auch die Zustandsdichte der Spitze D_t mit ein. Dies lässt sich nicht verhindern und führt dazu, dass die Spektren mit großer Vorsicht ausgewertet werden müssen. Wichtig ist es, die Spitze zunächst zu charakterisieren. Zu diesem Zweck werden bei der STS stets Vergleichsspektren auf der sauberen Cu Oberfläche oder einer NaCl-Insel aufgenommen, um die Zuverlässigkeit des Spektrums z.B. über einem Molekül zu gewährleisten. Da $M(E,U)$ von der Tunnelspannung abhängt, gilt diese Näherung nur für genügend kleine Spannungen U .

Alternativ kann auch ein sogenanntes dI/dV Bild aufgenommen werden. Dabei wird wie bei der Spektroskopie die Änderung des Stromes mit der Spannung untersucht, jedoch nur für eine bestimmte, fest eingestellte Vorspannung. So entsteht eine Art Spektren-Gitter, das die ortsaufgelöste LDOS bei einer bestimmten Spannung abbildet. Aufgrund der engen Verknüpfung von $M(E,U)$ mit dem Spitz-Proben Abstand können diese dI/dV-Bilder nur im constant-height modus aufgenommen werden.

2.4. Manipulation

Knapp zehn Jahre nach der Erfindung des STM veröffentlichten Don Eigler und Erhard Schweizer die erste mit einem STM künstlich erzeugte atomare Struktur [4]. Um ein einzelnes Adsorbat auf einer metallischen Oberfläche zu manipulieren, wird die Spitze zunächst direkt darüber positioniert. Verringert man nun den Spitz-Proben Abstand, so wird die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Spalte größer. Bevor das Adsorbat desorbiert und an die Spalte springt, gibt es einen kleinen Bereich, in dem die Kraft der Spalte bereits groß genug ist, um die Diffusionsbarriere des Adsorbats zu überwinden, ohne es zu desorbieren. In diesem Abstandsbereich wird nun die Spalte über der Probenoberfläche verfahren (Abbildung 2.4). Das Adsorbat folgt der Trajektorie der Spalte auf der Probenoberfläche. Entfernt man nun die Spalte wieder von der Probe, so bleibt das Adsorbat an der neuen Position und kann dort abgebildet werden. Inzwischen wurden auch andere Möglichkeiten gefunden, Adsorbate auf atomarer Skala über Oberflächen zu manipulieren [62, 63], sie sollen hier aber nicht näher diskutiert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich Adsorbate auf dünnen NaCl-Isola-

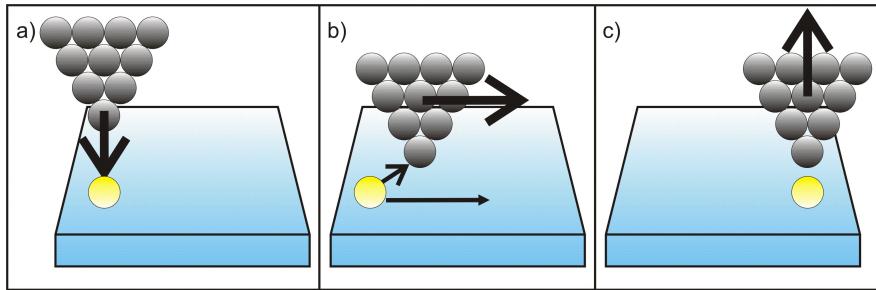


Abbildung 2.4.: Manipulation mit dem STM: a) Die STM-Spitze wird an das Adsorbat angenähert. b) In einem geringen Abstand wird die Spitze parallel zur Oberfläche verfahren. Dabei folgt das Adsorbat der Spitze in der Oberflächenebene. c) Nach dem Zurückziehen der Spitze bleibt das Adsorbat an der neuen Stelle liegen.

torschichten untersucht. Das NaCl wurde auf die metallischen Proben aufgedampft. Die weitreichenden Konsequenzen dieser speziellen Substratsysteme werden in Abschnitt 2.5 diskutiert. Auch die atomare Manipulation ist auf diesen Substraten so nicht möglich. Der Grund ist die weitaus schwächere Bindung der Adsorbate an die Probenoberfläche. Desorptions- und Diffusionsbarriere sind hier vergleichbar groß, was dazu führt, dass bei zu geringem Spitz-Proben Abstand das Adsorbat eher an die Spitze springt, als über die Oberfläche zu diffundieren. Deshalb wurde eine andere Methode verwendet, um die Moleküle auf den Salzinseln zu manipulieren [7, 64]. Die STM Spitze wurde über der Mitte des Moleküls positioniert und die Regelschleife abgeschaltet. Dann wurde eine Spannung angelegt, die unterhalb der Resonanz des höchsten besetzten Molekülorbitals liegt (nähere Ausführungen in Abschnitt 2.5.3). Durch inelastische Anregungen im Molekül (Abschnitt 2.5.2) wird dieses zu einer lateralen Bewegung angeregt. Während dieser Anregung wurde der Tunnelstrom beobachtet. Sobald das Molekül nicht mehr zentral unter der STM Spitze liegt, ändert sich der Leitwert des Tunnelkontakte. Dies ist in der Strom-Zeit-Kurve an einem abrupten Sprung zu erkennen. Sobald dieser Sprung in der Tunnelstromkurve beobachtet wurde, wurde das Spektrum abgebrochen und die Spitze zurückgezogen. Im anschließend aufgenommenen Bild war das Molekül dann an der neuen Position zu finden.

2.5. Rastertunnelmikroskopie an Molekülen auf Isolatorfilmen

2.5.1. Die Entkopplung vom Metallsubstrat

Werden Adsorbate mit diskreten Energieniveaus (z.B. Moleküle) direkt auf eine metallische Probe aufgebracht, so hybridisieren die Adsorbatzustände mit den elektronischen Zuständen des Substrats. Daraus resultiert eine sehr kurze Lebensdauer ($\delta t \delta E \geq \frac{\hbar}{2}$) der Zustände im Bereich von Femtosekunden. Die Kopplung der elektronischen Struktur des Adsorbats an die Metallzustände wird durch das Newns-Anderson Modell beschrieben [65, 66]. Die Breite der Lorentz-Kurven der Energieniveaus liegt in diesem Fall im Bereich von 1 eV. Mit zunehmendem Abstand des Adsorbats vom Substrat werden die Kopplung schwächer und die Peaks schärfer. Um die elektronische Struktur der Adsorbate vom metallischen Substrat zu entkoppeln, wurden die Moleküle und Atome in dieser Arbeit auf ultradünne isolierende Schichten, bestehend aus 2-3 Monolagen NaCl aufgedampft. Diese Filme sind dünn genug, dass die Elektronen auch diese Barriere durchtunnellen können. Die Lebensdauer der Adsorbatzustände ist mit einer Größenordnung von 10 ps auf einer solchen Isolatorschicht deutlich höher [67]. Die daraus resultierende niedrigere Linienbreite liegt im Bereich von 100 μ eV. Die Phononenverbreiterung führt zusätzlich dazu, dass die tatsächliche Linienbreite in den dI/dV-Spektren im Bereich von einigen hundert meV liegt. Anders als bei der Rastertunnelmikroskopie an Adsorbaten auf Metalloberflächen ergibt sich bei Adsorbaten auf Isolatorfilmen eine neue Situation: Die Elektronen müssen nun nicht nur die Tunnelbarriere des Vakuums durchdringen, sondern noch eine zweite Barriere, hervorgerufen durch den Isolatorfilm. Dieser doppelte Tunnelkontakt ist aus anderen Bereichen der Physik als „double barrier tunneling junction“, kurz DBTJ bekannt. Abbildung 2.5 a) zeigt schematisch das dazugehörige Energieschema.

Wird zwischen Spitze und Probe eine Spannung angelegt, so gibt es abhängig von der Spannung zwei Möglichkeiten für die Elektronen. Entweder sie durchtunnellen beide Barrieren sowie das Molekül (blauer Pfeil in Abb. 2.5 a)), oder sie durchtunneln zuerst nur die Vakuumbarriere und lokalisieren auf dem Molekül. Anschließend durchtunneln sie die Isolatorbarriere und fließen in der Probe ab (oder je nach Spannungsvorzeichen in der anderen Richtung). Im ersten Fall wird im STM Bild die geometrische Struktur des Adsorbats, z.B. die Kreuzform der Phthalocyanin-Moleküle sichtbar. Der zweite Fall hat einige Effekte zur Folge, auf die nun kurz eingegangen werden soll.

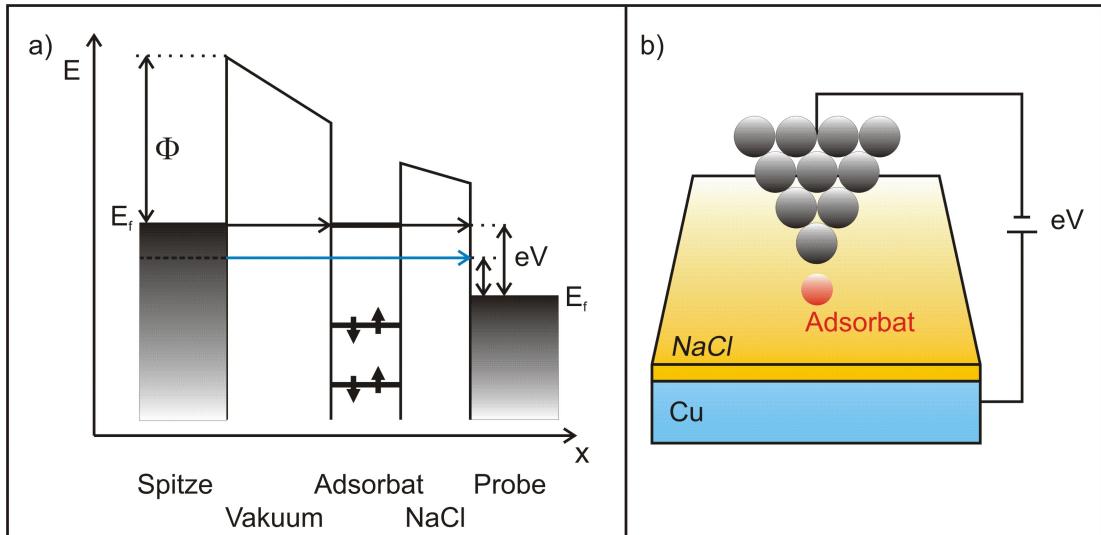


Abbildung 2.5.: Bei STM Messungen an Adsorbaten auf NaCl Filmen müssen die Elektronen zwei Barrieren durchtunnellen. Φ bezeichnet die Austrittsarbeit der Spitzte. a) Energieschema der DBTJ. b) Schema des Messsystems mit Isolatorfilm und Adsorbat.

2.5.2. Inelastische Anregungen

Um Atome und Moleküle lateral über die Oberfläche zu manipulieren, wurden diese inelastisch angeregt (Abschnitte 2.4 bzw. 6.2).

Nicht nur rein elektronische Niveaus können über elastischen Elektronentransport zum Gesamtstrom beitragen. Elektronen können in einem Adsorbat ebenso Vibratoren erzeugen, indem sie in höhere Schwingungszustände des Adsorbats tunneln, dieses zu Schwingungen anregen und damit innerhalb des Adsorbats einen Teil ihrer Energie abgeben (Abbildung 2.6). Dieses Phänomen wurde vor fast 50 Jahren bereits an Molekülen in einer Metall-Oxid Schicht beobachtet. R. C. Jaklevic und J. Lambe legten an einen Tunnelübergang bestehend aus Metall/Metall-Oxid mit Molekülen/Metall eine Spannung an und beobachteten einen Stromanstieg bei bestimmten Spannungswerten. Sie ordneten diese Erhöhung des Leitwerts der Anregung von Schwingungsmoden in den Molekülen zu [68]. Auch einige weitere Arbeiten beschäftigten sich mit diesen so genannten vibro-elektronischen oder vibronischen Anregungen [2, 3, 69].

2.5.3. Die Phthalocyanin-Moleküle

In dieser Arbeit wurden verschiedene Metall-Phthalocyanine untersucht, die sich nur in einem oder wenigen Atomen voneinander unterscheiden. Ihre atomare Struktur ist

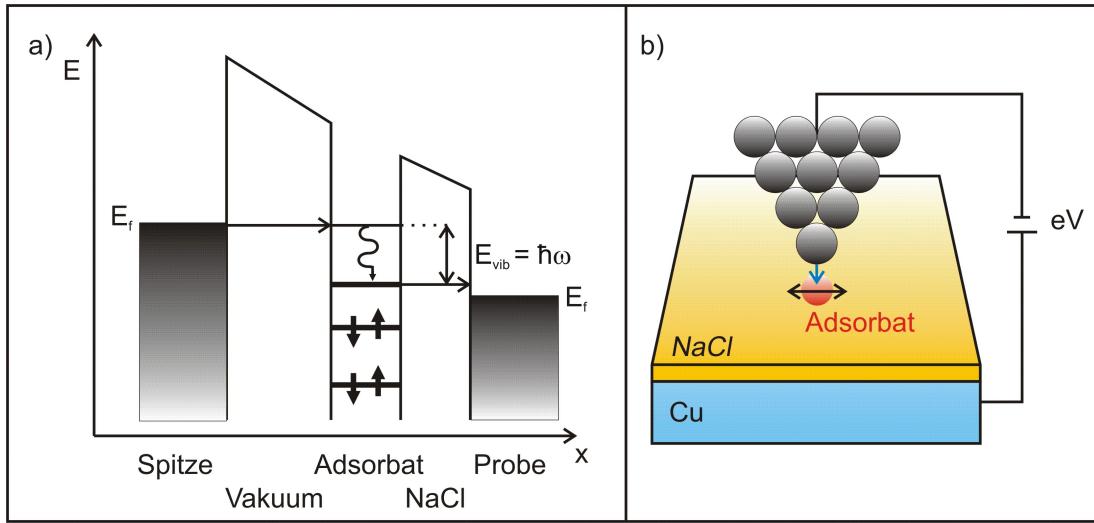


Abbildung 2.6.: a) Energieschema bei der inelastischen Anregung: Die Elektronen geben einen Teil ihrer Energie an das Adsorbat ab. b) Das Adsorbat wird durch die Tunnelelektronen zu Vibrationen in der Oberflächenebene angeregt. Diese Vibrationen können für die Manipulation genutzt werden.

in Abbildung 2.7 dargestellt.

In der Mitte des Moleküls befindet sich ein Metallatom, das den Namen des Moleküls bestimmt, z.B. Kupfer-Phthalocyanin. Die Stickstoffatome sind blau, die Kohlenstoffatome in grau dargestellt. Bei den Kohlenstoffringen bildet jedes Kohlenstoffatom drei σ Bindungen mit seinen beiden Nachbarn sowie mit einem Wasserstoffatom (weiß) (sp^2 -Hybridisierung). Die übrigen π Elektronen bilden ein ringförmiges Orbital und damit ein großes delokalisiertes Elektronensystem. Mit dem STM ist nur das delokalisierte π -System zugänglich, da die σ -Orbitale energetisch zu weit vom Fermi niveau entfernt sind.

Die Moleküle sind planar, eine Eigenschaft, die aufgrund der relativ kleinen Atomradien der verschiedenen zentralen Metallatome durch diese nicht aufgehoben wird. Die verwendeten Metallatome sind ausnahmslos Übergangsmetalle. Die Struktur der Moleküle weist eine vierfache Rotationssymmetrie (D_{4h}) auf. Dies ist wichtig, da auch die Orbitale nach Symmetrien eingeteilt werden. Sie sind für diese Moleküle in der Regel ebenfalls vierfach symmetrisch. Lediglich die e_g -Orbitale zeigen in Theorie [40] wie im Experiment [70] eine zweifache Symmetrie, was einen eindeutigen Hinweis auf die Entartung dieses Energieniveaus gibt.

Um das delokalisierte Elektronensystem in ein vereinfachendes Modell zu fassen, kann

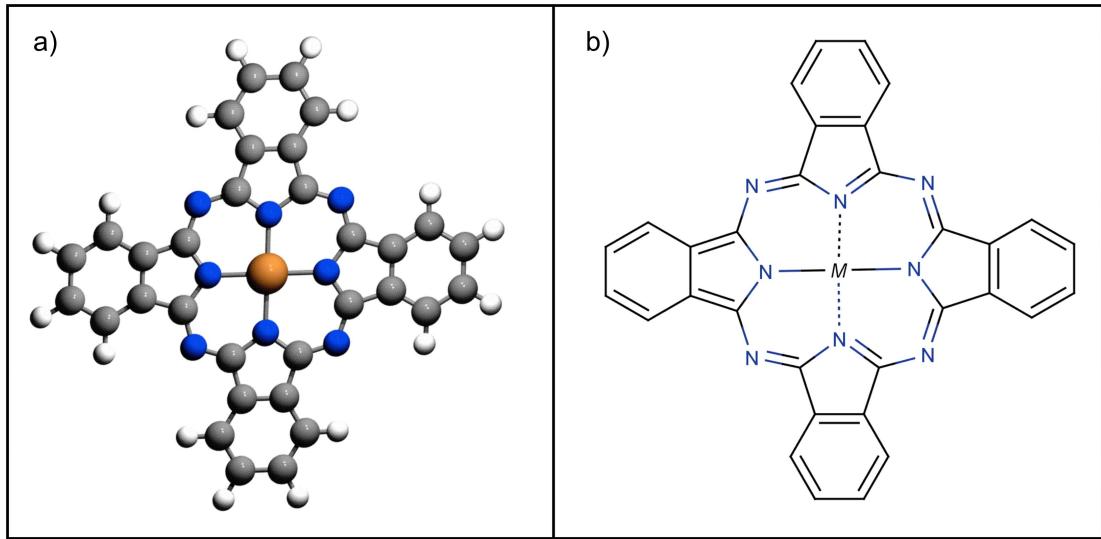


Abbildung 2.7.: a) Modell und b) chemische Struktur des Metall-Phthalocyaninmoleküls.

man sich z.B. des Konzeptes des „electron confinement“ bedienen. In dieser eindimensionalen Betrachtung gilt für die Energie eines Elektrons im n-ten Quantenzustand im Potentialtopf [71]:

$$E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{n\pi}{d} \right)^2. \quad (2.15)$$

Dabei bezeichnet d die Breite des Potentialtopfs und m_e die Elektronenmasse. Da die Energie proportional zu $\frac{1}{d^2}$ ist, ist die Energie für ein stärker delokalisiertes Elektron niedriger und damit günstiger für das Molekül. Dies bedeutet, dass man für ein größeres Molekül, wie beispielsweise das Metall-Naphthalocyanin eine kleinere Energiedifferenz erwarten würde als für ein kleineres, wie ein Phthalocyanin.

Wie in Abschnitt 2.5.1 bereits angesprochen, ergeben sich in der DBTJ aus den beiden Tunnelbarrieren Vakuum und Isolatorfilm unterschiedliche Situationen, je nachdem, ob das Elektron auf dem Molekül lokalisiert oder nicht. Bei Vorspannungen, die einem kleineren Absolutwert als die Resonanzen des Moleküls entsprechen, tunnelt das Elektron von der Spitze bis in die metallische Probe (blauer Pfeil in Abbildung 2.5 a)). Bilder mit einer solchen Vorspannung werden in dieser Arbeit mit „in gap“ bezeichnet. In diesen Bildern ist das Molekül meist als Kreuz zu erkennen, da es die Tunnelbarriere entsprechend seiner geometrischen Struktur beeinflusst. Bei bestimmten Vorspannungen lokalisieren die Elektronen auf einem Energieniveau des Adsorbats. Dadurch ist in den Bildern die ortsaufgelöste Struktur der jeweiligen Resonanz zu sehen. Da diese Bilder

sehr gut mit DFT-Berechnungen der entsprechenden Molekülorbitale der ungestörten Moleküle übereinstimmen [24], werden sie in dieser Arbeit als Orbitalbilder bezeichnet. Somit lassen sich also auf einem Isolatorfilm die Orbitale eines Moleküls aufgrund der elektronischen Entkopplung vom metallischen Substrat direkt im Realraum abbilden.

2.5.4. Die Coulombbarriere

Erhöht man das Fermi niveau auf der Spitzenseite durch Anlegen einer Vorspannung, so erreicht man die Energie des nächsthöheren Energieniveaus des Adsorbats. Man könnte nun erwarten, dass man genau bei dieser Vorspannung aufgrund des zusätzlichen Kanals für die Elektronen einen Anstieg des Tunnelstroms und damit im dI/dV-Spektrum einen peak beobachtet. Tatsächlich erscheint dieser peak jedoch erst bei höherer Spannung. Betrachtet man den Spektroskopieprozess genauer, wird dies auch klar: Die peaks erscheinen bei der Energie, die notwendig ist, ein zusätzliches Elektron auf das Adsorbat zu bringen oder eines davon zu entfernen. Diese Energie ist zum einen durch die confinement-Energie (vgl. Abschnitt 2.5.3), zum anderen durch die sogenannte Coulombbarriere vorgegeben. Sie tritt aufgrund der geringen Größe der Adsorbate auf und wurde bereits 1968 an Zinnclustern in einer Oxidschicht untersucht [72], [73]. Die Ergebnisse lassen sich sehr gut auf die DBTJ im hier verwendeten Aufbau übertragen. Ein Elektron, das von der Spitze durch das Vakuum tunneln, lokalisiert auf dem Adsorbat und lädt es negativ. Dadurch kommt es zu Wechselwirkungen mit den übrigen Adsorbatelektronen, die zu einer Verschiebung der Energieniveaus führt. Diese Situation könnte man quantenmechanisch beschreiben, wir wollen uns hier jedoch eines vereinfachten, makroskopischen Modells bedienen. Die Geometrie lässt sich demnach als Plattenkondensator betrachten, bei dem die Probe bzw. das Adsorbat und die Spitze je eine Platte bilden. Dieser Kondensator wird mit einem Elektron besetzt und damit aufgeladen. Die Spannung auf dem Kondensator ist dann

$$\Delta V = \frac{e}{C}. \quad (2.16)$$

Dabei bezeichnet C die Kapazität des Kondensators. Die Energie, die ein weiteres Elektron benötigt, um diese Barriere zu überwinden, beträgt damit

$$E_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q^2}{R}. \quad (2.17)$$

Sie ist also umgekehrt proportional zur Fläche R des Plattenkondensators. Dies wird in Kapitel 6 von entscheidender Bedeutung sein. Für tiefe Temperaturen und kleine R ist

$E_C > k_B T$, und es bildet sich eine Coulombbarriere [74]. Die gleichen Argumente gelten auch für das Entfernen eines Elektrons aus einem Adsorbatzustand. Dabei wird das Adsorbat bzw. im Modell der Kondensator positiv geladen. Dies führt dazu, dass stets die Energie des jeweiligen Energieniveaus und zusätzlich die Ladeenergie von $E_C = \frac{q^2}{C}$ des Modellkondensators aufgewendet werden muss, um einen Tunnelstrom durch ein Energieniveau des Adsorbats zu erreichen. In der Oberflächenphysik spricht man dabei von der Negativen bzw. Positiven Ionenresonanz (NIR bzw. PIR) (Vgl. Abb. 2.8). Für Adsorbate im nm Bereich, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden, und einer Breite der Isolator-Barriere von etwa 1 nm ergibt sich beispielsweise eine Coulombbarriere der Größenordnung 1 eV. Die Coulombbarriere wurde bereits mittels Rastertunnelmikroskopie an Gold-Pentazen-Bindungen näher charakterisiert [29].

Dabei ist noch ein weiterer Aspekt zu beachten: Die Coulombbarriere kann für unterschiedliche Resonanzen unterschiedlich groß sein. Ist beispielsweise ein Molekülorbital stark über dem zentralen Metallatom des Phthalocyanin-Moleküls lokalisiert, so ist dessen Coulombbarriere größer als die eines über die Liganden delokalisierten Orbitals. Im Gegensatz zur optischen Anregung, wo Elektronen aus niedrigen, besetzten Energieniveaus in höhere, unbesetzte Niveaus innerhalb des Moleküls angeregt werden, werden mit dem STM an einer DBTJ Anregungsenergien gemessen. Das heißt, in den Spektren erscheinen die Resonanzen bei den Energien, die der Differenz zwischen chemischem Potential der Spalte bzw. Probe (also der Fermienergie) und der Anregungsenergie z.B. des LUMOs entsprechen. Dabei wird im Falle des LUMO das Molekül temporär während der Messung geladen, da ja die Elektronen in ein unbesetztes Niveau tunneln.

2.5.5. Grenzflächenzustände

Eine weitere Besonderheit der Messungen an Isolatorfilmen stellen die Grenzflächenzustände dar. Sie wurden bereits in der Vergangenheit dazu verwendet, die Ladungszustände von Adsorbaten auf NaCl-Filmen zu bestimmen [26, 70]. Geladene Adsorbate streuen die sogenannten interface Zustände, ungeladene nicht. Dies ist in den STM-Bildern sichtbar.

Aufgrund des Symmetriebruchs an der Oberfläche eines Kristalls entstehen bei Halbleitern sogenannte Tamm-Zustände, bei Metallen sogenannte Shockley-Zustände. Letztere werden meist im Modell der fast-freien Elektronen (nearly free electrons, NFE) beschrieben [75, 76]. Auf eine theoretische Herleitung soll an dieser Stelle verzichtet werden, da für diese Arbeit ein grobes Verständnis dieses Phänomens ausreichend ist. Betrachtet man das periodische Potential eines Metallkristalls, so lassen sich die Wellenfunktionen

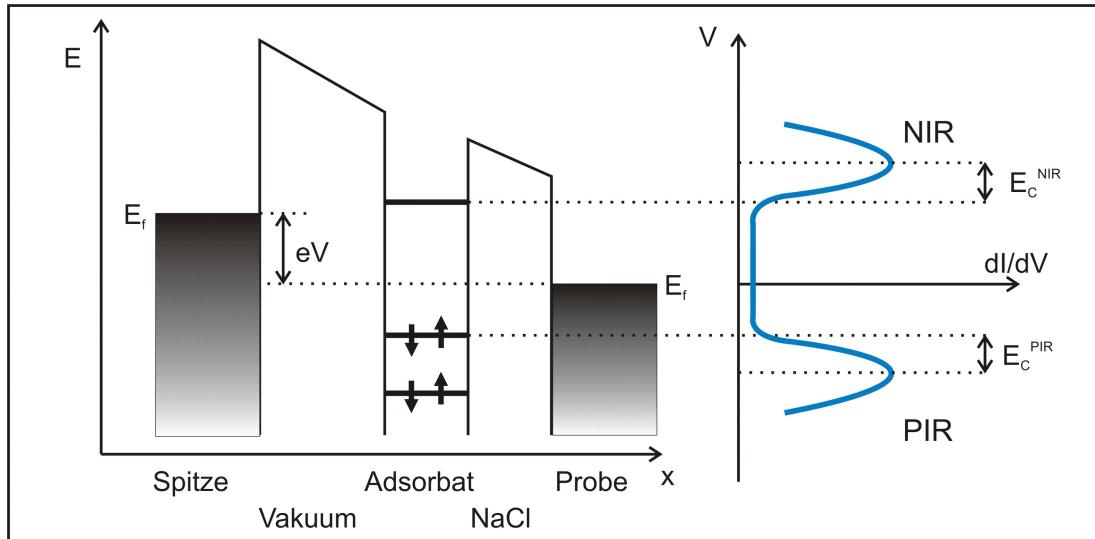


Abbildung 2.8.: Bei der dI/dV -Spektroskopie sind die Peaks im Vergleich zu den Energieniveaus um E_C verschoben, da die Elektronen zunächst die Coulombbarriere überwinden müssen.

der Elektronen in Bloch-Funktionen der Form

$$\psi(\vec{r}) = u(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (2.18)$$

ausdrücken. Dabei bezeichnet $u(\vec{r})$ eine beliebige Funktion, für die gilt $u(\vec{r}) = u(\vec{r} + \vec{R})$ mit dem Gittervektor \vec{R} . Im unendlich ausgedehnten Kristall sind nur reelle Werte für \vec{k} zugelassen, damit die Wellenfunktion normierbar bleibt. Diese Situation ändert sich an einer Grenzfläche. Lässt man nun auch imaginäre \vec{k} zu, so fällt die Wellenfunktion an der Oberfläche in Richtung Kristall ab [77]. In der Gegenrichtung muss die Wellenfunktion im Vakuum exponentiell abfallen. Unter Berücksichtigung dieser beiden Bedingungen kann nun mittels wave matching eine geeignete, stufenlose Wellenfunktion gefunden werden. Für den Fall, dass die Energie eines solchen Zustands in der Bandlücke der Volumenzustände liegt, entsteht also ein Zustand, der auf der Oberfläche lokalisiert ist. Ein solcher Zustand tritt z.B. auch bei Cu(111)-Oberflächen auf und wird Oberflächenzustand genannt.

Mit einem STM können diese Oberflächenzustände, die ein zweidimensionales Elektronengas (2DEG) in der Probenebene bilden, abgebildet werden. An Stufenkanten, Defekten oder Adsorbaten werden diese Zustände gestreut und bilden stehende Wellen, die schon vor vielen Jahren auch an künstlich erstellten Nanostrukturen untersucht

2. Grundlagen

wurden [5]. Die Situation ändert sich geringfügig, wenn auf die Metalloberfläche ein Salzfilm aufgewachsen wird. Die Oberflächenzustände bleiben erhalten und bilden interface states, die sich an der Grenzfläche zwischen Metall und z.B. NaCl befinden. Nun können auch Gitterfehlstellen im NaCl die interface states streuen [67]. Daraus ergibt sich noch ein weiterer, interessanter Effekt: Werden auf den Isolatorfilm Adsorbate aufgebracht, so streuen diese abhängig von ihrem Ladungszustand die interface states oder auch nicht. Sind die Adsorbate geladen, so führt die Wechselwirkung mit dem 2DEG zu einer Streuung. Dies konnte beispielsweise an Gold- und Silberatomen auf NaCl Filmen auf Cu(111) Oberflächen gezeigt werden, wo negativ geladene Atome die Oberflächenzustände streuen [26, 27]. Kürzlich konnte dieser Effekt auf neutrale und negativ geladene Moleküle übertragen werden [7, 70]. Diese Ergebnisse bilden ein wichtiges Hilfsmittel für die vorliegende Arbeit.

3. Experimentelles

Die Experimente dieser Arbeit wurden bei einer Temperatur von etwa 5 K in einer Ultrahochvakuum- (UHV) Kammer durchgeführt. Um Messungen unter diesen Bedingungen mit atomarer Auflösung durchführen zu können, sind einige Anforderungen an den Versuchsaufbau geknüpft. In diesem Kapitel soll auf die Erzeugung dieser Bedingungen sowie die Probenpräparation eingegangen werden.

3.1. Der Aufbau

Abbildung 3.1 zeigt die verwendete Messapparatur. Das bei der Firma SPS-CREATEC kommerziell erhältliche Tieftemperatur-STM wurde durch einige An- und Einbauten modifiziert, um die speziellen Präparationsmöglichkeiten zu schaffen sowie damit verbundene Anforderungen an die Messapparatur zu erfüllen.

Der Aufbau lässt sich grob in fünf Bereiche einteilen. In der STM Kammer (orange) findet die Messung statt. Sie wird über den He-Badkryostaten (blau) auf etwa 5 K gekühlt. Der Kryostat besteht aus einem Helium- und einen ihn umgebenden Stickstofftank, um die Zeit zwischen den He-Füllungen möglichst lange auszudehnen. Sämtliche Kabel vom und zum eigentlichen STM werden oben am Kryostaten über Pindurchführungen kontaktiert. Im Bild links von der STM-Kammer befindet sich die Präparationskammer (rot), in der die Proben in mehreren Zyklen gesputtert und erhitzt und zuletzt mit Salz bedampft werden (Vgl. Abschnitt 3.2). Sie kann durch ein Ventil von der STM Kammer getrennt werden. Dies ist insbesondere für die Probenpräparation notwendig, z.B. um Sputtergas nicht an den Kryostaten zu kondensieren. Über den Manipulator (grün) lässt sich die Probe in das STM hinein- und heraustransferieren sowie für die Präparation in die notwendige Position bringen. Er kann zudem mit flüssigem Stickstoff oder Helium gekühlt werden, um damit auch die Probe für die Präparation und den Transfer auf die gewünschte Temperatur zu bringen. Nicht zu sehen sind die Membran- und die Turbomolekularpumpe sowie die Schleuse, die im Bild verdeckt auf der Rückseite der UHV-Kammer angebracht sind. Über die Schleuse lassen sich Proben oder Verdampfer in die Präparationskammer einschleusen, ohne das gesamte System

3. Experimentelles

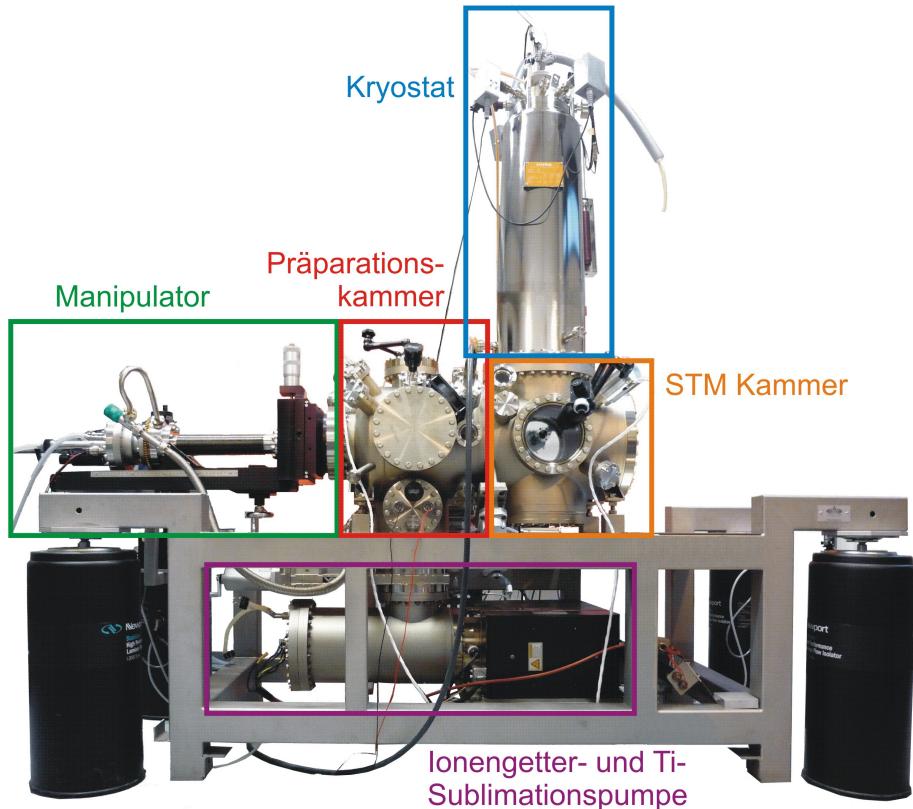


Abbildung 3.1.: Das UHV-STM System.

zu belüften. Um den Druck im Bereich von 10^{-10} mbar zu erzeugen, sind zudem unten an der Präparationskammer eine Ionengetter- und eine Titan-Sublimationspumpe (lila) angebracht. Auch sie können über ein Ventil von der Präparationskammer abgetrennt werden. Das gesamte System steht auf vier pneumatischen Dämpffüßen sowie auf einem eigenen Fundament, um externe Schwingungen so gut wie möglich abzuschirmen. Aus diesem Grund ist auch das STM selbst in der STM Kammer über drei Zugfedern am He-Kryostaten aufgehängt, sowie über eine Wirbelstrombremse gedämpft [78, 79]. Die Positionierung der Spitze erfolgt über Piezokristalle, die deren Position in allen drei Raumrichtungen vorgeben können. Insgesamt sind vier Röhrenpiezos für Grob- und Feinsteuerung der Spitze verbaut, die über einen Hochspannungsverstärker angesteuert werden. Die Signalverarbeitung sowie die Spitzensteuerung erfolgt über einen digitalen Signalprozessor (DSP). Er verfügt über mehrere Digital/Analog bzw. Analog/Digital Wandler und ein Programm, das die Signale an einen PC mit der STM-Software ausgibt bzw. von dieser empfängt. Letztere beinhaltet neben der Möglichkeit, zahlreiche

Parameter für Bildaufnahme und Spektroskopie zu bestimmen, auch Auswertungstools wie Hoch- und Tiefpass-Filter und eine Datenverwaltung der Messungen. Zudem ist für die Spektroskopie noch ein lock-in Verstärker und zur Detektion des Messsignals ein Tunnelstromverstärker notwendig.

3.2. Probenpräparation

In dieser Arbeit wurden ausschließlich Kupfereinkristall-Proben verwendet. Sie wurden in der Präparationskammer zunächst in mehreren Zyklen gereinigt. Ein Zyklus besteht dabei aus etwa 20-minütigem Beschuss mit Ne-Ionen („sputtern“) und anschließendem Erhitzen auf ca. 500 °C durch einen Ofen, auf dem die Probe aufgebracht ist, über Joulesche Wärme. Dies dient der Ausheilung der Defekte, die so an die Oberfläche transportiert und im nächsten Sputterzyklus entfernt werden. Anschließend wurde das NaCl aus einem ebenfalls über Joulesche Wärme erhitzten Tantaltiegel auf die Probe aufgedampft. Dabei dient ein bei seiner Eigenresonanz zu Schwingungen angeregter Quarzkristall als Eichwerkzeug. Er wird zwischen Tiegel und Probe platziert und bei der Präparation mit bedampft. Die Verstimmung der Frequenz ist dann direkt proportional zur aufgedampften Menge NaCl.

Die Moleküle wurden über einen speziellen in-situ Molekülverdampfer auf die bereits im STM befindliche Probe aufgedampft. Er besteht im Wesentlichen aus einem beheizbaren Waferstück, auf das die Moleküle aufgebracht werden [79]. Um die Moleküle auf die Salzinseln aufzudampfen, muss die Probe bereits kalt sein (< 10 K), da die thermische Energie sonst zu Diffusion über die Probe, herunter von den NaCl-Filmen führt. Die Gold- und Silberatome wurden ebenfalls über einen in-situ Verdampfer auf die im STM befindliche Probe aufgedampft. Dabei wird ein mit einem Tantalfilament umwickeltes Edelmetallstäbchen erhitzt, sodass einzelne Atome auf der Probenoberfläche adsorbieren.

3.3. Substrat und NaCl Film

Kupfereinkristalle besitzen eine kubisch flächenzentrierte Struktur (fcc, face centered cubic) mit einer Gitterkonstanten von 3,61 Å [80]. Der Abstand der nächsten Nachbarn ist damit $\frac{3,61}{\sqrt{2}} = 2,55$ Å. Cu(111) bezeichnet die dicht gepackte, hexagonale Oberflächenstruktur. Die Austrittsarbeit beträgt dabei $\Phi_{Cu(111)} = 4,94$ eV. Diese ändert sich abhängig von der Oberfläche. So beträgt sie z.B. für Cu(100) $\Phi_{Cu(100)} = 4,59$ eV [81]. Dies wird im Kapitel 6.3 von entscheidender Bedeutung sein.

3. Experimentelles

NaCl kristallisiert ebenfalls in einer fcc Struktur, mit einer zweiatomigen Basis und einer Gitterkonstanten von 5,64 Å, was einem nächsten Nachbarabstand von 3,99 Å entspricht [82]. Ein Film aus einer oder mehreren Lagen NaCl auf einer Kupferprobe senkt dessen Austrittsarbeit um etwa 1 eV [77,83]. Dampft man NaCl bei Raumtemperatur auf eine Kupferprobe auf, so wachsen dort zunächst 100-terminierte Doppellagen. Bei höheren Aufdampfraten kommen erst eine dritte und dann eine vierte Lage dazu [84]. Die Doppellagen haben unpolare Kanten, d.h. am Rand einer Insel wechseln sich stets Natrium- und Chloratome ab [77]. Bei einer deutlich geringeren Probentemperatur während des Aufdampfens können auch Inseln aus NaCl-Monolagen erzeugt werden.

4. Verschiedene Ladungszustände in Molekülen

4.1. Ladungszustände von Adsorbaten

Aus STM-Experimenten ist bekannt, dass Ag- und Au-Atome in verschiedenen Ladungszuständen auftreten können, wenn sie auf einer dünnen Schicht NaCl adsorbiert sind [26, 27]. Im geladenen Zustand streuen sie die interface states der Cu(111)-Oberfläche, im neutralen dagegen nicht. Dieser Umstand wurde, wie bereits in früheren Untersuchungen [70], auch in dieser Arbeit verwendet, um den Ladungszustand von Molekülen zu bestimmen. Mit dem Ladungszustand ändert sich auch die scheinbare Höhe der Adsorbate. Befindet sich darauf mehr Ladung, so ist die Barriere für die Tunnel elektronen aus der oder in die STM-Spitze höher, der Leitwert damit kleiner.

Auch zwischen Adsorptionsplatz, der Bindung zum Substrat, sowie der Orientierung auf dem NaCl-Gitter und dem Ladungszustand besteht ein Zusammenhang, wie in dieser Arbeit gezeigt wird. Entscheidend ist dabei für die Zustände, die über dem Zentrum des Moleküls lokalisiert sind, ob dieses zentral auf einem Cl^- - (Vgl. Abb. 4.1 a)) oder auf einem Na^+ -Atom (Vgl. Abb. 4.1 b)) liegt. In letzterer Situation würde man im elektrostatischen Bild eine stärkere Bindung des Elektrons erwarten, in ersterer dagegen eine schwächere Bindung und eine Verschiebung des dazugehörigen Energieniveaus zu höheren Energien. Bei den Zuständen, die hauptsächlich über den Armen des Moleküls lokalisiert sind, sollte mehr die Position der Arme für die Lage der Energieniveaus entscheidend sein: Liegen diese bzgl. Na^+ und Cl^- in der polaren Richtung auf dem Salz (Vgl. Abb. 4.1 a)), so müssten die dazugehörigen Energieniveaus energetisch nach oben bzw. unten geschoben werden. Zudem kann das zusätzliche Elektron in dem Molekül Veränderungen mechanischer Art, wie eine interne Verzerrung hervorrufen.

Im neutralen Zustand sind die Energieniveaus des Moleküls bis zu einem bestimmten Orbital, dem HOMO (highest occupied molecular orbital) gefüllt. Dann folgen unter Umständen ein oder mehrere SOMOs (singly occupied molecular orbitals) und danach das erste unbesetzte Orbital, das LUMO (lowest unoccupied molecular orbital). Unter-

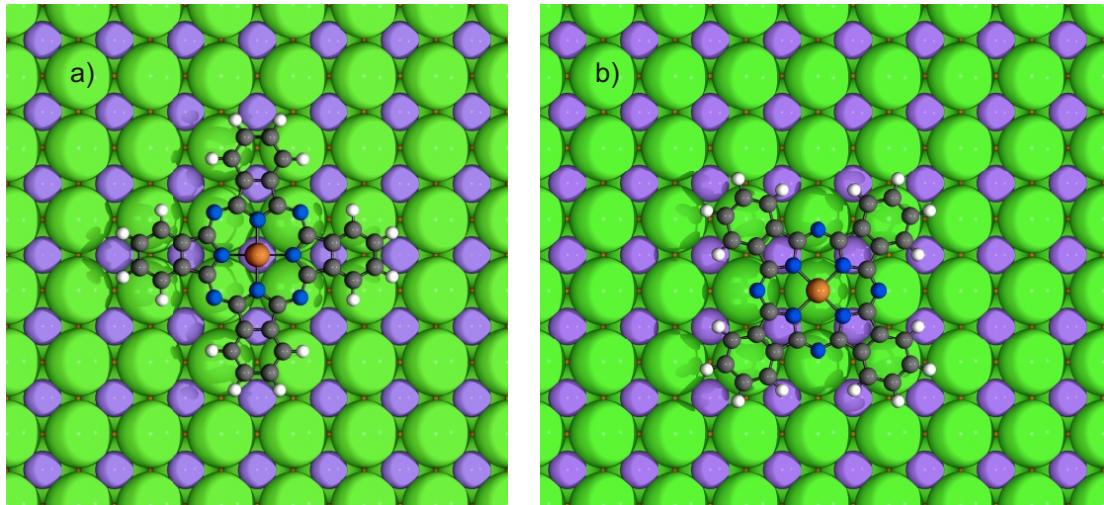


Abbildung 4.1.: Je nach Orientierung und Position des Moleküls können sich die Energieniveaus verschieben. a) Ein Phthalocyaninmolekül auf einem Cl-Atom in polarer Richtung, b) auf einem Na-Atom in unpolarer Richtung.

sucht man diese Moleküle dann wie in dieser Arbeit mit einer DBTJ in einem STM, so liegt die Fermienergie im Bereich um HOMO, SOMO und LUMO. Interessant ist daher die Frage, was dabei passiert? Wie genau findet der Übergang zwischen geladenem und ungeladenem Molekül statt? Das Einteilchenmodell von HOMO, SOMO und LUMO ist hier jedoch nicht voll anwendbar, da Effekte wie die Coulombbarriere oder Elektron-Phonon-Kopplung eine entscheidende Rolle spielen. Diese werden im Folgenden näher behandelt.

Wie bei den Au- und Ag-Atomen gibt es auch bei einigen Phthalocyanin-Molekülen einen negativ geladenen Zustand auf einer dünnen NaCl Schicht auf einer Kupferprobe. Wie bereits gezeigt wurde [70], ist z.B. bei Kupfer-Phthalocyanin-Molekülen auf NaCl auf Cu(100) das LUMO so nahe am Fermiiveau, dass das Molekül eine Bistabilität zeigt: bei positiven Vorspannungen ist es negativ geladen, bei negativen neutral. Der Übergang findet dabei in einer Hysteresekurve um 0 V statt. Dieser Fall beschreibt den Übergang zwischen dem ungeladenen Fall, wo die unbesetzten oder nur teilweise besetzten Niveaus weit über dem Fermiiveau sind und dem geladenen Fall, wo das Fermiiveau über einem zuvor unbesetzten Niveau liegt und das Molekül damit dauerhaft negativ geladen ist.

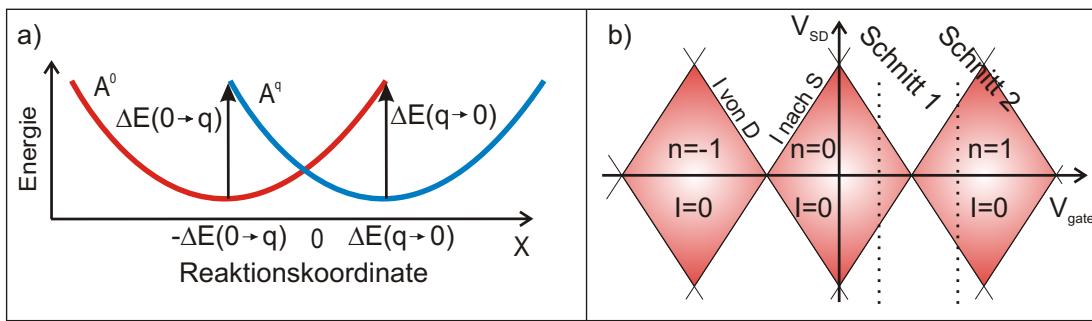


Abbildung 4.2.: a) Der Übergang zwischen den Ladungszuständen nach dem Franck-Condon-Prinzip (nach [27]). b) Coulomb-Diamanten beim Einelektronen-Transistor.

4.2. Übergänge zwischen Ladungszuständen

Im Zusammenhang mit der Umladung einzelner Ag-Atome wurde der Prozess mit der Marcus Theorie [85] nach dem Franck-Condon-Prinzip erklärt [27]. In diesem Modell (Abbildung 4.2 a)) bezeichnet die y-Achse die Energie des Atoms und die x-Achse die sogenannte „Reaktionskoordinate“, sozusagen ein Maß für den Ladungszustand. Die beiden Ladungszustände werden als zwei harmonische Oszillatoren durch Parabeln dargestellt. Um den Ladungszustand in Richtung positiver oder negativer Ladung, also entlang der x-Achse zu ändern, muss Energie aufgewendet werden. In jedem Ladungszustand, bei dem ein Elektron mehr oder weniger das Adsorbat besetzt, gibt es einen neuen stabilen Zustand mit einer minimalen potentiellen Energie, also eine neue Parabel. Der Übergang zwischen den beiden Zuständen kann nur durch das Zuführen von Energie stattfinden. Deshalb sind beide (meta)stabil. Die Übergänge ($0 \rightarrow q$) und ($q \rightarrow 0$) sind jeweils mit einem senkrechten Übergang zwischen den beiden, auf der x-Achse gegenüberliegenden Parabeln beschrieben, da der Tunnelprozess schnell gegenüber ionischen Relaxationen erfolgt. Die dazugehörige Energie ΔE ist die Ladungsenergie. Dieses Modell wird im nächsten Kapitel auf die verschiedenen Phthalocyaninmoleküle angewendet werden.

Um Elektronentransport zu untersuchen, werden meist sogenannte brake-junction-Experimente gemacht. Zwischen zwei gegenüberliegenden Kontakten, die mit „source“ und „drain“ bezeichnet werden, befindet sich eine von den Kontakten elektrisch isolierte „Insel“, deren Ladungszustand bei schwacher Kopplung über das Anlegen von Spannungen an die Kontakte verändert wird. Ein dritter Kontakt befindet sich seitlich an der Insel und wird mit „gate“ bezeichnet. Je nachdem, welche Spannung nun an die

jeweiligen Kontakte angelegt wird, ändert sich der Ladungszustand auf der Insel um jeweils ein Elektron, und es kann entweder Strom fließen, oder nicht. Letzterer Fall tritt aufgrund der Coulomb-blockade auf (Vgl. Abschnitt 2.5.4), die durch die Ladung auf der Insel verursacht wird. Die genauen Zusammenhänge lassen sich schematisch im Bild der sogenannten „Coulomb-Diamanten“ darstellen (Abbildung 4.2 b)). Auf der x-Achse wird die Gatespannung aufgetragen, auf der y-Achse die Source-Drain-Spannung (Da das System massefrei ist, können die beiden Spannungen zu einer Potentialdifferenz zusammengefasst werden). In den roten Bereichen, den „Diamanten“ ist der Stromfluss zwischen Insel und source bzw. drain blockiert, nur außerhalb ist Stromfluss möglich. Im Gegensatz zu den brake-junction-Experimenten steht bei einem STM zwar keine frei modulierbare Gatespannung zur Verfügung. Dafür bietet es den Vorteil der lokalen Auflösung, so dass beispielsweise Orbitale von Adsorbaten ortsaufgelöst dargestellt werden können [24]. Anstelle einer kontinuierlich regelbaren Gatespannung stehen beim STM, wie bereits erwähnt, andere Möglichkeiten zur Verfügung, um z.B. die Austrittsarbeit der Probe (und damit die Position der Fermienergie) oder die Energieniveaus der Adsorbate in diskreten Schritten zu verändern. Der Messaufbau in dieser Arbeit ähnelt in gewisser Weise einem Ein-Elektron-Transistor im neutralen Zustand [86]. Spitze und Probe stehen für source- und drain-Kontakt. Lediglich die Gatespannung kann nicht beliebig variiert werden. Vielmehr wird sie von Probe zu Probe über die Fermienergie bestimmt. In Bezug auf das Modell der Coulomb-Diamanten (Abbildung 4.2 b)) handelt es sich bei der Messung mit dem STM also um einen senkrechten Schnitt durch die Diamanten, dessen Position von der Fermienergie des Systems bestimmt wird. Bei diesem Vergleich sind jedoch einige spezielle Umstände und Abweichungen zum Quantenpunkt in einem break-junction-Experiment zu beachten. Diese werden im Folgenden an Hand von Abbildung 4.3 erläutert.

- Zunächst ist das Franck-Condon-Prinzip aus Abbildung 4.2 a) meist nicht direkt auf die Moleküle übertragbar. Zwar ist das Bild der beiden Parabeln sowie der Umladungsprozess ähnlich, aber die Lokalisierung der Elektronen beeinflusst direkt die Verschiebung der Parabeln auf der x-Achse. Deshalb ist bei Molekülen die Relaxationsenergie sowie die Energiebarriere zwischen den Ladungszuständen größer als bei einzelnen Au- und Ag-Atomen.
- Es handelt sich um keinen symmetrischen Aufbau. Die Tunnelbarriere zwischen Spitze und Adsorbat ist wesentlich größer als die, die durch den Isolatorfilm entsteht. Insbesondere die kapazitive Kopplung ist stark unterschiedlich. Dies bedeutet, dass der Übergang eines Elektrons von der Spitze in das Molekül im Bild

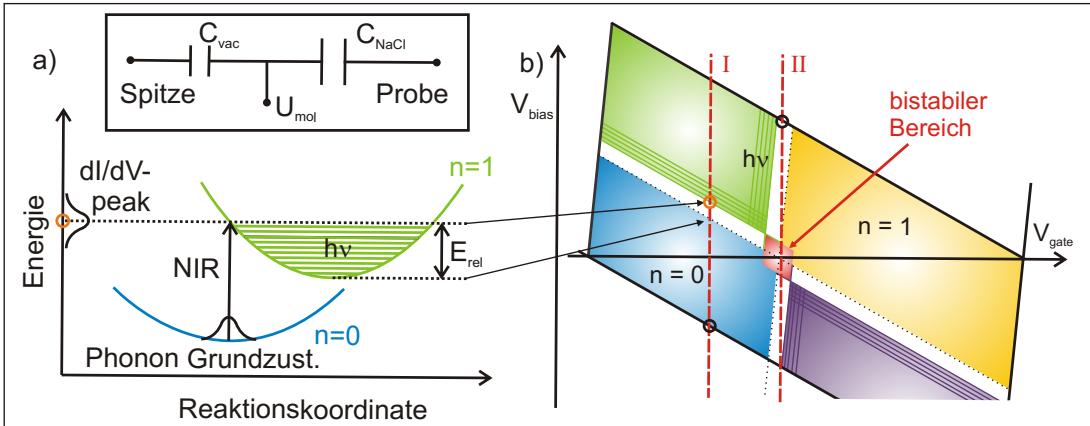


Abbildung 4.3.: a) Die Elektron-Phonon-Kopplung nach [67]. b) Modell der Coulombdiamanten in einer STM Messung mit DBTJ. Erläuterungen siehe Text.

der Coulombdiamanten eine andere Steigung hat als der Übergang vom Substrat in das Molekül. Dadurch sind die Coulombdiamanten stark verkippt. Die beiden Steigungen der Übergangslinien sollen im Folgenden abgeschätzt werden. Der Vakuum- sowie der Isolator-Übergang lassen sich als zwei Kondensatoren mit unterschiedlicher Kapazität beschreiben, wie im inset in Abb. 4.3 a) gezeigt (siehe dazu auch [87]). Durch das Anlegen einer bias-Spannung zwischen Spitze und Probe werden die diskreten Energieniveaus des Adsorbats leicht verschoben. Die bias-Spannung, bei der im dI/dV-Spektrum ein peak zu sehen ist, liegt um einen Betrag V_C höher, der sich aus der bias-Spannung wie folgt herleiten lässt:

$$V_C = V_{bias} \underbrace{\left(\frac{1}{1 + \frac{C_{NaCl}}{C_{Vac}}} \right)}_{=: \alpha} \quad (4.1)$$

Dabei bezeichnen C_{NaCl} bzw. C_{Vac} die Kapazitäten der beiden Modellkondensatoren. Diese unterscheiden sich zunächst im Dielektrikum: $\epsilon_r(Vac)$ beträgt für das Vakuum per Definition 1, für NaCl gilt $\epsilon_r(NaCl) \approx 6$ [88]. Da der Spitzen-Proben-Abstand etwa ein- bis zweimal so groß ist wie die Dicke der NaCl-Schicht, kann für α ein realistischer Wert von 0,1 angenommen werden. Die x-Achse bei den Coulombdiamanten bezeichnet normalerweise die gate-Spannung, diese Bezeichnung wollen wir zunächst beibehalten. In unserem Fall entspricht V_{gate} der Lage der Fermienergie relativ zu den Energieniveaus des Moleküls. Der vollständige

Ausdruck lautet damit:

$$V_{bias} = V_{mol}^0 + V_C - V_{gate} \quad (4.2)$$

Setzt man nun Gleichung 4.1 in 4.2 ein, so gibt es zwei Möglichkeiten für den Tunnelprozess: Im ersten Fall tunnelt das Elektron von der Spitze in das Molekül, im dI/dV-Spektrum wird ein peak sichtbar. Dabei wird angenommen, dass der Hebelarm bzgl. der Gatespannung 1 ist. In diesem Fall gilt:

$$V_{bias} = V_{mol}^0 + V_{bias} \alpha - V_{gate}; \Leftrightarrow \quad (4.3)$$

$$V_{bias} = \frac{1}{1-\alpha} (V_{mol} - V_{gate}) \quad (4.4)$$

$$\Rightarrow \frac{dV_{bias}}{dV_{gate}} = -\frac{1}{1-\alpha} \approx \underline{-1, 1} \quad (4.5)$$

Dies ist die Steigung der Linien, die das Einsetzen des Tunnelstroms zwischen Molekül und Spitze beschreiben.

Im zweiten Fall tunnelt ein Elektron vom Substrat in das Molekül. Dies ist dann der Fall, wenn durch das Anlegen einer negativen bias-Spannung ein Energieniveau des Adsorbats auf die Höhe der Fermienergie des Substrats heruntergezogen wird. Dann gilt:

$$V_{mol}^0 + V_C - V_{gate} \equiv 0 \Leftrightarrow \quad (4.6)$$

$$V_{bias} \alpha = -V_{mol}^0 + V_{gate} \quad (4.7)$$

$$\Rightarrow \frac{dV_{bias}}{dV_{gate}} = \frac{1}{\alpha} \approx \underline{10} \quad (4.8)$$

Dies ist die Steigung der Linien, die das Einsetzen des Tunnelstroms zwischen Substrat und Molekül beschreiben.

- Ähnlich wie bei den Quantenpunkten gibt es auch in Abbildung 4.3 b) Bereiche, in denen das Molekül dauerhaft geladen ist ($n = 1$, gelb), und Bereiche, in denen das Molekül im neutralen Zustand ist ($n = 0$, blau) und aufgrund der Coulomb-blockade kein Strom fließen kann. Die rote, gestrichelte Linie I beschreibt eine

Messung, bei der das Molekül ungeladen ist ($n = 0$). Beim Quantenpunkt wird die Besetzung über die Gatespannung bestimmt. Hier sind hingegen, wie oben erwähnt, nur Querschnitte bei bestimmten „Gate-Spannungen“ möglich. Die Besetzung bzw. der Ladungszustand des Moleküls ist also zu Beginn der Messung bereits festgelegt. Entlang der x-Achse werden in unserem Fall Fermienergie und Energieniveaus der Moleküle von Probe zu Probe variiert (in Abbildung 4.3 b) wurde die Bezeichnung „Gatespannung“ beibehalten).

- Wird durch Variation der Vorspannung (V_{bias}) eine der flacher verlaufenden Linien überschritten (kreisförmige Markierungen), so steht für die Elektronen ein (zusätzlicher) Stromkanal zur Verfügung. Dies ist genau dann der Fall, wenn die Elektronen auf einem Energieniveau des Moleküls lokalisiert, bevor sie von dort weitertunneln (vergleiche dazu auch Abschnitt 2.5). Wie bei den break-junction-Experimenten steigt der Strom in diesem Bereich stark an, was in den dI/dV -Kurven als peak zu sehen ist. Der Bereich zwischen diesen Punkten ist der bereits früher eingeführte in-gap Bereich, in dem das Signal nur aus den Elektronen besteht, die von der Spitze bis in die metallische Probe tunneln.
- Der peak im dI/dV -Spektrum erscheint jedoch, wie in Abschnitt 2.5.4 erwähnt, nicht exakt bei der Vorspannung, bei der die chemischen Potentiale von Spitze und Molekül gleich sind ($\mu_{Mol} = \mu_{Spitze}$). Der Grund hierfür liegt in der Elektron-Phonon-Kopplung. In einem Modell lassen sich die Übergangsraten zwischen den Zuständen „neutrales Molekül“, $n = 0$ und „geladenes Molekül“, $n = 1$, wie die Übergänge zwischen zwei verschobenen harmonischen Oszillatoren beschreiben (Abbildung 4.3 a)) [67]. In beiden Zuständen gibt es Vibrationsniveaus der Phononen (nur für $n = 1$ eingezeichnet), zwischen denen senkrechte Übergänge stattfinden. Je stärker die Elektron-Phonon-Kopplung, um so größer ist die Verschiebung zwischen den beiden Energieminima, die dem jeweils relaxierten Zustand entsprechen. Dies hat zur Folge, dass die Elektronen nur in einen energetisch höher gelegenen Phononen-Zustand innerhalb des angeregten Molekül-Zustands tunneln können (Franck-Condon Blockade, [89]). Der peak im Spektrum erscheint damit bei der negativen Ionen Resonanz (NIR), und nicht bei der Energie des Grundzustands des geladenen Moleküls. Die Differenz dieser beiden Energien wird mit Relaxationsenergie (E_{rel}) bezeichnet.
- Dies erklärt die verschiedenen farbigen Bereiche im Bild: Im grünen Bereich fluktuiert der Ladungszustand zwischen $n = 0$ und $n = 1$, so dass ein resonanter Tunnelstrom fließen kann. Die gepunkteten schwarzen Linien bezeichnen den

Übergang, bei dem $\mu_{Mol} = \mu_{Spitze}$ gilt, wo ohne die Elektron-Phonon-Kopplung bereits Strom fließen würde. In dem weißen Bereich dazwischen wird durch diese Kopplung der Strom so stark unterdrückt, dass er auf der Zeitskala eines typischen Spektrums nicht ausreicht, um das Molekül umzuladen. Erst im grünen Bereich steht der zusätzliche Kanal zur Verfügung und der Strom steigt im Spektrum merklich an.

- In diesem Bild lässt sich auch die Verbreiterung der peaks im dI/dV-Spektrum verstehen. Der Übergang vom 0-ten Grundzustand in den n-ten angeregten Zustand folgt einer Poisson-Verteilung. Der Abstand zwischen den Phononenniveaus $\hbar\nu$ beträgt für die longitudinale optische Phononenenergie für NaCl 32 meV [90]. Der Huang-Rhys-Faktor S ist definiert als $S = E_{rel}/\hbar\omega$. Er ist also ein Maß für die Elektron-Phonon-Kopplung und beträgt für einzelne Atome auf NaCl auf Kupfer etwa 30 [67]. Die Einhüllende der Poisson-Verteilung wird für eine so starke Kopplung zu einer Gauß-Kurve, deren Breite proportional zu S ist. Die full width at half max (FWHM) beträgt dann $\Delta = \sqrt{8\ln 2S}\hbar\omega$. Sowohl im Experiment als auch in der Berechnung mit Hilfe von S erhält man einen Wert von etwa 0,3 - 0,4 eV [67]. Dies entspricht der Breite der dI/dV-peaks bei der NIR.
- Ein interessanter Spezialfall tritt bei der Linie II auf. In dieser Situation befindet sich ein im neutralen Zustand nicht voll besetztes Energieniveau etwa auf der Höhe der Fermienergie. Das Molekül ist bei 0 V zunächst ungeladen. Schon bei einer leichten Erhöhung der Vorspannung wird dieses Energieniveau jedoch dauerhaft mit einem Elektron aus dem Substrat besetzt, das Molekül ist geladen und das Energieniveau befindet sich unterhalb der Fermienergie. Reduziert man anschließend die Vorspannung, so bleibt das Molekül zunächst geladen, bis es bei einer negativen Vorspannung wieder in den ungeladenen Zustand übergeht. Dieser Bereich wird als „bistabiler Bereich“ (in Abb. 4.3 b) rot) bezeichnet. Innerhalb dieses Bereichs können beide Ladungszustände stabil existieren. Der tatsächliche Ladungszustand hängt lediglich davon ab, von welcher Seite der Bereich erreicht wurde. In den Messungen ist diese Bistabilität im I/V-Signal sichtbar. Dieser Spezialfall wird im folgenden Abschnitt genauer untersucht.

4.3. Bistabilität im Ladungszustand

Befinden sich Ferminiveau und ein - zunächst unbesetztes - molekulares Energieniveau auf gleicher Höhe, so kommt es zu einem bistabilen Ladungszustand. Im Franck-

Condon-Bild entspricht diese Situation zwei Parabeln, deren Minimum sich bei der gleichen Energie befindet (Abbildung 4.4). Die linke Parabel beschreibt dabei den ungeladenen Zustand ($n=0$), die rechte den geladenen ($n=1$). Auch hier sind die Vibrationsniveaus für beide Zustände eingezeichnet. Nun wird die Spannung zwischen Spitz und Probe erhöht und dabei der Strom aufgezeichnet. Wie oben angesprochen, liegt dabei der Startpunkt beim Grundzustand des ungeladenen Zustandes I in Abbildung 4.4. Die Wellenfunktion dieses Grundzustandes wird durch eine Gaußkurve beschrieben, wie in Abbildung 4.4 oben dargestellt. Im Gegensatz zur dI/dV -Spektroskopie, bei der resonant in einen zusätzlichen Stromkanal getunnelt wird, wollen wir hier nur den Bereich um 0 V Vorspannung betrachten. Wir wissen, dass etwa bei $\nu = 30$ das Maximum der Poisson-Verteilung liegt [67]. Für niedrigere Werte von ν ist die Übergangsrate jedoch nicht null, sondern lediglich sehr viel kleiner. Betrachtet man also z.B. den Übergang von $\nu = 0$ nach $\nu = 5$, was einer Energiedifferenz von etwa 160 meV entspricht, so kann mit einer nicht verschwindenden Wahrscheinlichkeit ein Elektron in den geladenen Molekülzustand übergehen (II in Abbildung 4.4). Nach diesem senkrechten Übergang relaxiert das Elektron und besetzt den Grundzustand des geladenen Moleküls $n = 1$. Das heißt, dass das Molekül nun dauerhaft einfach negativ geladen ist. Dadurch wird bei höheren Spannungen nicht die NIR des neutralen Zustandes (III) sichtbar, sondern die des geladenen Zustandes. Auf der negativen Spannungsseite geschieht der umgekehrte Prozess. Auch hier ist die Übergangsrate vom Grundzustand des geladenen Moleküls in einen niedrigen Zustand des neutralen Moleküls um $\nu = 5$ nicht Null. Erreicht also ein Elektron aus dem Grundzustand ein höheres Niveau, so gelangt das Molekül somit zurück in den ungeladenen Zustand (IV). Ein dI/dV -peak bei negativer Spannung zeigt dann die Position der PIR des neutralen Zustandes, und nicht des geladenen (V).

Dabei lässt sich folgende Abschätzung machen: Es sei

$$P_\lambda(k) = \frac{\lambda^k}{k!} e^{-\lambda} \quad (4.9)$$

die Poisson-Verteilung, die die Franck-Condon-Faktoren für den Übergang $\nu = 0$ nach $\nu = k$ beschreibt. λ bezeichnet die Position des Maximums, das entsprechend [67] bei 30 festgelegt wird. Der Strom des gesamten peaks in der Verteilungsfunktion bzw. im dI/dV -Spektrum beträgt üblicherweise etwa 100 pA. Das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten $P(5)$ zu $P(30)$ entspricht nun dem Verhältnis des Stroms, der für den Schaltprozess benötigt wird, zu dem Strom bei einem dI/dV -peak. Anders als bei der Franck-Condon-Blockade in [89] geht es hierbei nicht nur um sehr kleine Ströme, sondern vielmehr um einzelne Elektronen, da diese bereits ausreichen, um den Ladungszustand

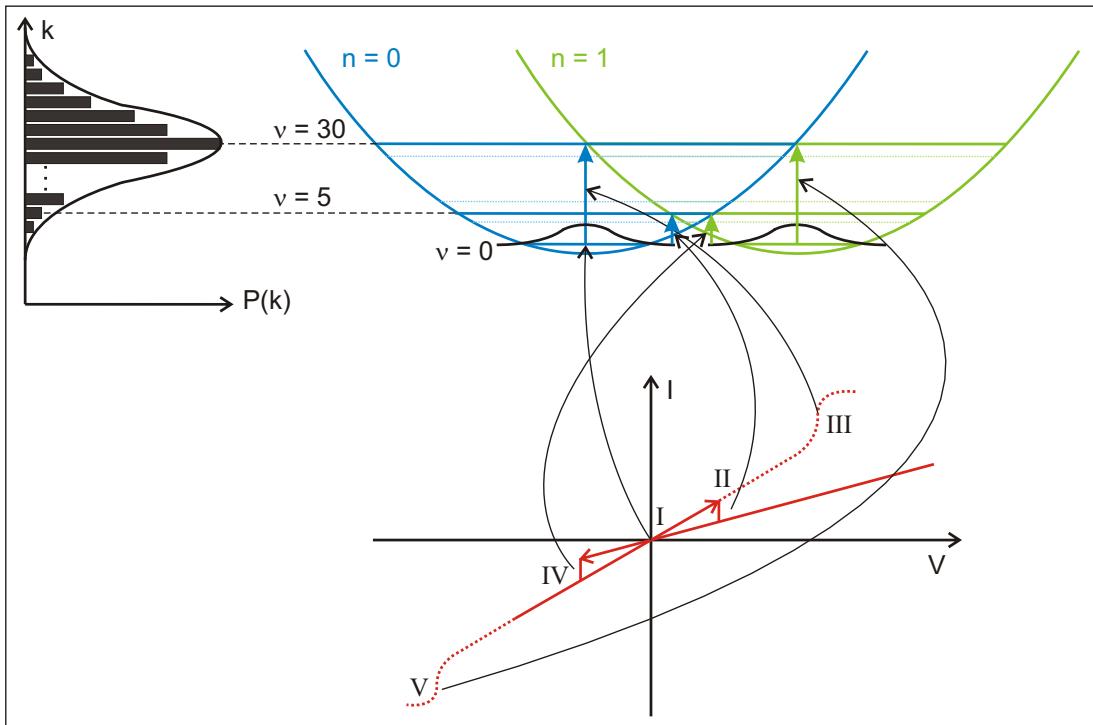


Abbildung 4.4.: Ist das Ferminiveau nahe genug an einem unbesetzten Zustand des Moleküls, so sind die beiden Parabeln auf gleicher Höhe. Die Strom-Spannungskurve zeigt eine Bistabilität. Links der grobe Verlauf der Franck-Condon Faktoren $P(k)$. Erläuterungen siehe Text.

im Molekül zu verändern. Berechnet man also $P_{30}(5)$ und multipliziert diese Wahrscheinlichkeit mit den 100 pA, die dem Strom über den gesamten peak entsprechen, so entspricht dies etwa einem Strom von 10^{-18} A, was etwa 30 Elektronen pro Sekunde entspricht. Dies ist ein durchaus realistischer Wert, betrachtet man die Hysteresekurven im I/V-Signal und die Zeitskala, in der ein solches Spektrum aufgenommen wird.

4.4. Verschiedene Ladungszustände bei MnPc

Im Rahmen dieser Arbeit wurde unter anderem Mangan-Phthalocyanin auf einer Doppellage NaCl auf Cu(111) untersucht. Auffällig dabei ist, dass in den in-gap Bildern die scheinbare Höhe während des Scannens sprunghaft zwischen zwei Werten variiert, wie Abbildung 4.5 a) zeigt. Um diesen Effekt näher zu untersuchen, wurden Stromkurven über verschiedenen Molekülen im Bereich um 0 Volt aufgenommen. Dazu wird die STM-Spitze über der Mitte des Moleküls positioniert. Erhöht man dann die Span-

nung zwischen Spitze und Probe ausgehend von 0 V, also der Fermienergie, so steigt der Strom bis zu einem Wert von ca. 0,2 V konstant an, fällt dann jedoch sprunghaft auf einen niedrigeren Wert und steigt von dort in einer nun flacheren Kurve weiter an. Äquivalent beobachtet man bei einigen Molekülen einen solchen Sprung auch auf der negativen Spannungsseite, so dass eine Hysteresekurve entsteht (Abbildung 4.5 d)). Doch auch zwei weitere Übergänge zwischen den beiden Stromkurven mit unterschiedlicher Steigung konnten beobachtet werden: Bei einigen Molekülen erfolgt er in einer Art flachen Kurve (Abbildung 4.5 b)), bei anderen springt die Stromkurve zwischen den beiden Steigungen hin und her, bevor sie dann nach rechts in der einen und nach links in der anderen Steigung weiter verläuft (Abbildung 4.5 c)). Welche der drei Stromkurven das jeweilige Molekül zeigt, ist unabhängig von dessen Orientierung oder Adsorptionsposition auf der Oberfläche.

Eine Hysteresekurve konnte bereits früher an CuPc-Molekülen auf NaCl auf Cu(100) beobachtet werden [70]. Dort sind die Moleküle in zwei Ladungszuständen vorhanden. Es ist also naheliegend, dass auch bei den anderen I-V-Kurven um $V = 0$ V der Ladungszustand von $n = 0$ nach $n = 1$ geschaltet wird. Um dies zu untersuchen, wurde über einem Molekül, das die Hysteresekurve zeigte, die Spitze positioniert und die Stromkurve so weit durchfahren, dass das Molekül in den anderen Zustand schaltete. Dann wurde das Spektrum gestoppt. Anschließend wurde ein Bild bei 50 mV aufgenommen, um die stehenden Wellen der Grenzflächen-Zustände abzubilden (Abbildung 4.6 b)). Diese scheinen vom Molekül gestreut zu werden, was auf eine negative Ladung des Moleküls hindeutet. Um diesen Verdacht zu erhärten, wurde die Hysteresekurve in der anderen Richtung durchlaufen, bis das Molekül in den anderen Zustand umschaltete und anschließend erneut ein Bild bei 50 mV aufgenommen (Abbildung 4.6 a)). Hier scheinen die Elektronen nicht gestreut zu werden. Klarer wird dies jedoch, wenn man die Bilder voneinander abzieht: Im Differenzbild 4.6 c) sind klare Ringe in den stehenden Wellen zu erkennen, was bedeutet, dass diese in einem der Bilder vorhanden sind und im anderen nicht. Genauso wie bei CuPc auf NaCl auf Cu(100) kann dieses Molekül also zwischen zwei Ladungszuständen hin- und hergeschaltet werden.

Beim MnPc tritt nun der Fall auf, der einleitend an der Linie II in Abbildung 4.3 b) angesprochen wurde: Das Fermiiveau des Substrats ist bei diesem System so knapp über einem nicht voll besetzten Energieniveau, dass das Molekül auf der positiven Spannungsseite einfach negativ geladen ist. Bei einigen Molekülen deutet die Hysteresekurve auf einen bistabilen Bereich hin. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass der Übergang zwischen den Ladungszuständen jedoch nicht immer ein klarer Sprung im Leitwert ist (Abbildung 4.6 b) - d)). In einigen Fällen (Abbildung 4.6 c)) wechselt das

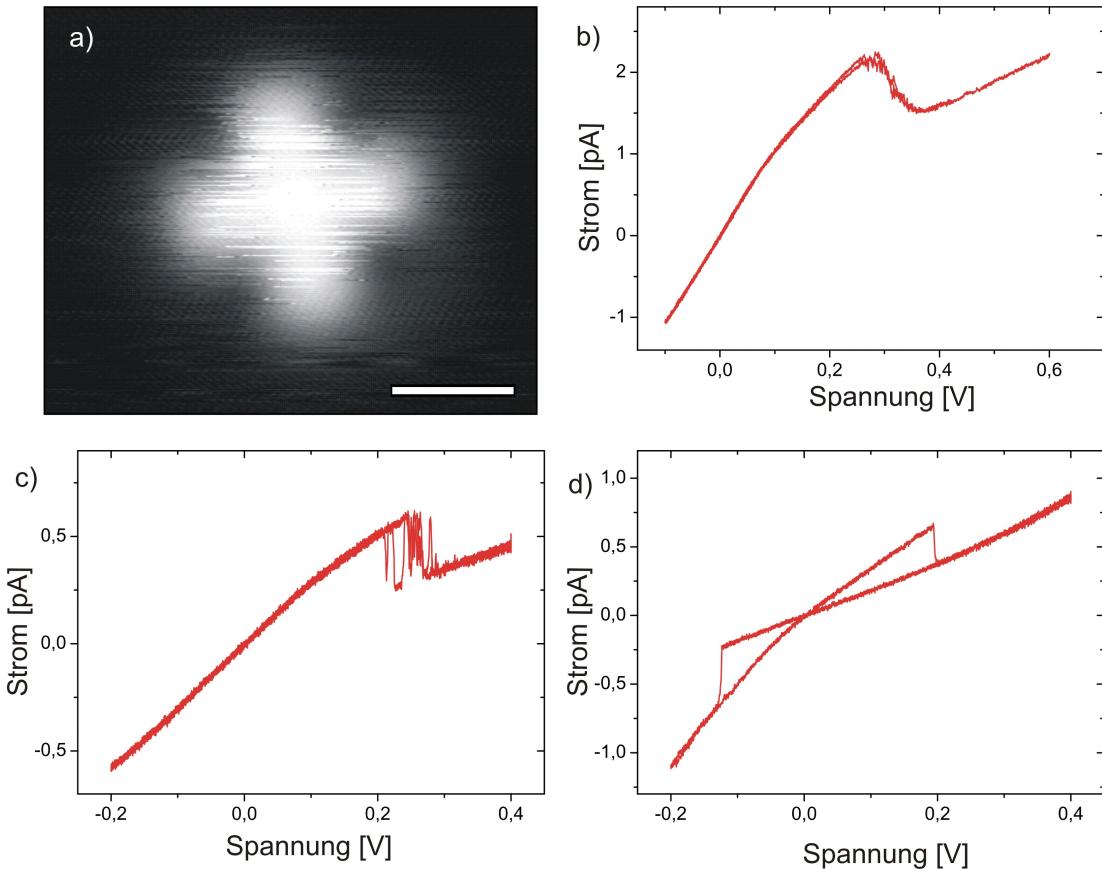


Abbildung 4.5.: a) Ein Bild bei $V = 0,2$ V, $I = 8$ pA zeigt, dass sich während des Scans die scheinbare Höhe immer wieder ändert. Markierung: 10 Å. Der Übergang zwischen den beiden Leitwerten kann entweder mit einem langsamen Übergang (b), mit schnellen Sprüngen im Bereich von 200 mV (c) oder in einer Hysteresekurve (d) stattfinden.

Molekül bei einer Vorspannung von etwa 0,2 V zwischen einem besetzten und einem unbesetzten Zustand hin und her. In diesem Bereich scheint also das LUMO immer wieder unter das Fermi niveau und wieder zurück zu springen. Im Franck-Condon-Bild entspricht dies einem schnellen Hin- und Herwechseln zwischen der $n = 0$ - Parabel und der $n = 1$ - Parabel. Direkt nach einem Übergang vom Grundzustand des einen Zustandes in ein niedrig gelegenes Niveau des anderen Zustandes (II und IV in Abb. 4.4) kommt es also zum umgekehrten Übergang. Gemäß der obigen Abschätzung von etwa 30 Elektronen pro Sekunde, die von $\nu = 0$ nach $\nu = 5$ übergehen, erscheint dieses Bild im Hinblick auf die durchschnittliche Dauer eines Spektrums auch realistisch und erklärt den Stromverlauf von Abbildung 4.5 c). In Abbildung 4.5 b) gibt es dagegen,

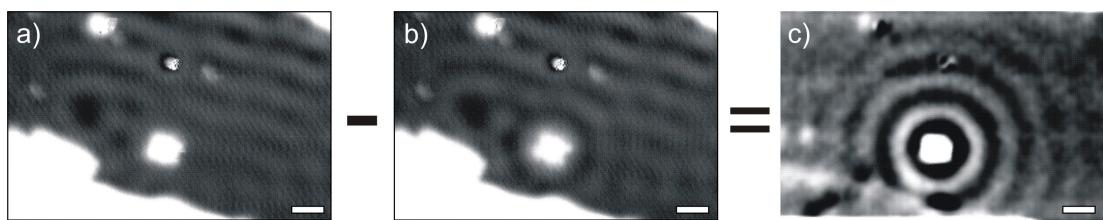


Abbildung 4.6.: Zieht man die Bilder vor (a) und nach (b) dem Schalten voneinander ab, erkennt man deutlich die Streuung der interface Zustände (c). Markierungen: 20 Å.

betreffend den Ladungszustand einen „undefinierten“ Bereich zwischen 0,2 und 0,4 V.

5. Verschiedene Metall-Phthalocyanine

Durch die Schaffung einer DBTJ (Vgl. Abschnitt 2.5.1) war es in dieser Arbeit möglich, die Molekülorbitale im Realraum abzubilden. Mittels dI/dV-Spektroskopie wurde zunächst die energetische Lage der Resonanzen über die Vorspannung bestimmt und dann die laterale Verteilung dieser Resonanzen abgebildet. Dies bedeutet, dass die peaks im Leitwert bestimmten Orbitalen zugeordnet werden können. Dies ist insbesondere deshalb entscheidend, weil es z.B. mittels DFT sehr schwierig ist, die Lage und Reihenfolge der Energieniveaus korrekt zu bestimmen [37–40, 91].

Ziel dieser Arbeit war es unter anderem, nur einzelne, kleine Parameter an dem Gesamtsystem zu verändern, um deren Auswirkungen gezielt zu untersuchen. Die Metall-Phthalocyanine sind dafür sehr gut geeignet, da sich an ihnen einzelne, kleine Änderungen gut realisieren lassen. Dazu zählen

- die Größe der Moleküle,
- die Art des Metallatoms in der Mitte des Komplexes,
- die Dotierung, bei der die H-Atome an den Armen durch z.B. Fluor-Atome ersetzt werden.

Auch beim Substrat lassen sich einige Faktoren verändern. Die Lagendicke der NaCl-Inseln oder die Terminierung der Kupferoberfläche können variiert werden, um etwaige Einflüsse zu untersuchen.

Mit einem STM, wie es in dieser Arbeit verwendet wurde, sind nur die sogenannten Grenzorbitale zugänglich, die in der Nähe der Fermienergie liegen. Die ligandenzentrierten Grenzorbitale der Metall-Phthalocyanin-Moleküle sind die delokalisierten π -Orbitale.

Von dem mittleren Metallatom können nur diejenigen Orbitale an das delokalisierte Elektronensystem des Moleküls koppeln, die eine passende Symmetrie besitzen (Vgl. Abbildung 5.1). Das Molekül liege in der x-y-Ebene. Die Wellenfunktion der Molekülorbitale des delokalisierten π -Systems ohne das Metall hat auf Ober- und Unterseite unterschiedliche Vorzeichen. Der Grund dafür liegt darin, dass diese von den

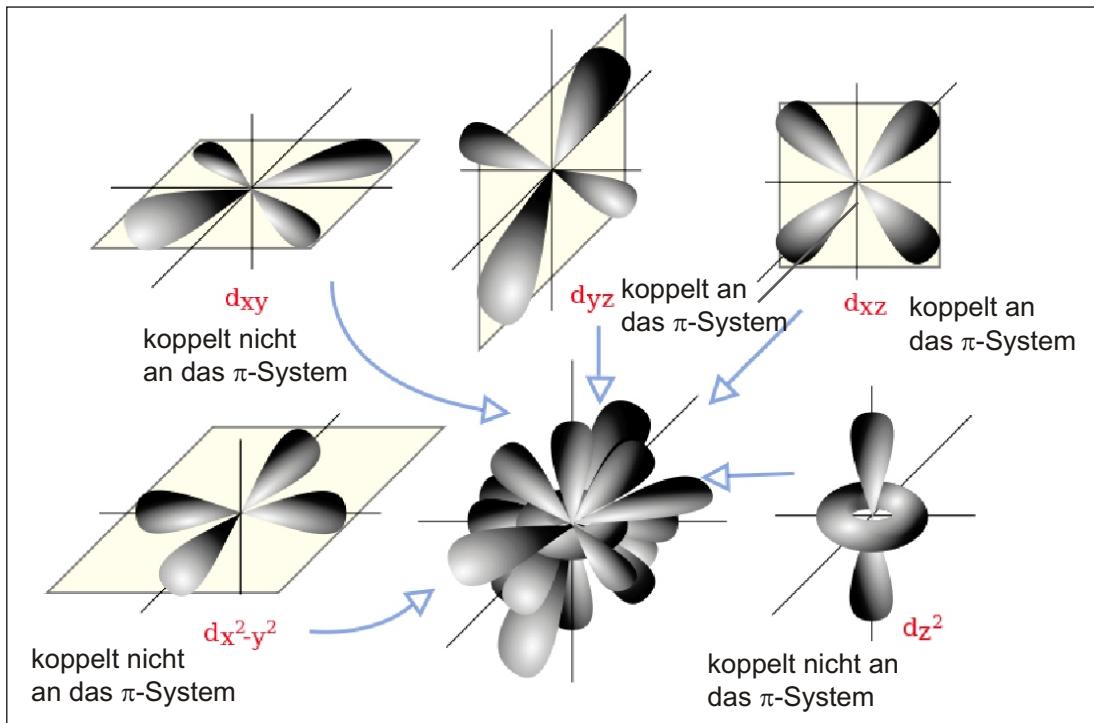


Abbildung 5.1.: Atomorbitale nach [92]. Nur das xz- und das yz-Orbital können an das π -System koppeln.

p_z -Orbitalen gebildet werden. Deshalb kann z.B. das d_{z^2} -Orbital, das oben und unten das gleiche Vorzeichen in der Wellenfunktion hat, nicht an die Molekülorbitale koppeln. Das Gleiche gilt für das d_{xy} und das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital. Lediglich die Orbitale d_{yz} und d_{xz} haben eine passende Symmetrie. Sie haben π -Charakter, da sie in der Molekül-(x-y-)Ebene Knoten bilden, während die übrigen Orbitale bzgl. der Molekülebene σ -Charakter aufweisen. Durch das Austauschen des Atoms in der Mitte ändert sich die Lage der Orbitale im Zentralatom relativ zur Lage der Ligandenorbitale. Je nach Symmetrie können diese dann koppeln oder nicht. Da in der folgenden Serie der Metall-Pcs jeweils nur eines von insgesamt 57 Atomen ausgetauscht wird, kann davon ausgegangen werden, dass die delokalisierten Molekülorbitale unabhängig von der Art des Zentralatoms für alle Phthalocyanin-Moleküle gleich aussehen. Dieser Punkt ist von zentraler Bedeutung für die Interpretation der Messungen.

Es ist eine der offenen Fragen des Elektronentransportes durch einzelne Moleküle, was genau geschieht, wenn diskrete Energieniveaus in die Nähe der Fermienergie kommen und diese über- bzw. unterschreiten. Letzteres hat auch eine Änderung des Ladungszu-

standes zur Folge (Siehe Abschnitt 4). Ziel dieses Projektes war, sowohl das Fermiiveau als auch einzelne Energieniveaus der Moleküle in ihrer Lage und Reihenfolge gezielt zu verändern, um dafür ein systematisches Verständnis zu schaffen.

Die Lage der Fermienergie wird zunächst im Wesentlichen von der Austrittsarbeit des Substrats bestimmt. Diese variiert u. a. mit der Terminierung der Oberfläche. Durch Verwendung verschiedener Kupferproben wie Cu(111), Cu(100) oder Cu(311) wurde im Rahmen dieser Arbeit die Fermienergie variiert. Auch die Dicke der NaCl-Inseln spielt dabei eine Rolle. Die Polarisierung des Metallsubstrats wird mit zunehmender Lagendicke geringer. Dies hat zur Folge, dass die Energielücke zwischen HOMO und LUMO mit zunehmender Lagenanzahl größer wird [24].

Um die Lage und Reihenfolge der Energieniveaus zu variieren, stehen, wie eingangs erwähnt, verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung:

- Zunächst die Größe der Moleküle: Einige Metall-Phthalocyaninarten sind auch als Naphthalocyanine kommerziell erhältlich. Bei diesen befindet sich an jedem der vier Arme ein zusätzlicher Kohlenstoffring. Dadurch sind die Grenzorbitale des Moleküls über einen größeren Bereich delokalisiert. Dies bedeutet, dass die confinement-Energie (vgl. Kapitel 2.5.3) geringer ist. Auch die Coulombblockade (vergleiche Abschnitt 2.5.4) ist kleiner und man erwartet somit eine geringere Energielücke zwischen HOMO und LUMO.
- Durch die Variation des zentralen Metallatoms wird zunächst über die Gesamtzahl der Elektronen entschieden. Mit zunehmender Ordnungszahl werden mehr und mehr Niveaus besetzt. Dies bedeutet zum einen, dass einzelne Energieniveaus sozusagen „durch die Fermienergie geschoben“ werden, zum anderen werden einige Energieniveaus in ihrer Lage teilweise stark beeinflusst, wie theoretische Arbeiten gezeigt haben [40]. Zudem befindet sich bei größeren Atomradien das zentrale Atom möglicherweise nicht mehr in der Molekülebene, sondern ragt aus ihr heraus und das Molekül bildet eine Art „Federball-form“ [10].
- Wie eingangs erwähnt, können die Moleküle auch „dotiert“ werden. Die H-Atome an den Armen wurden für einige Experimente durch Fluor-Atome ersetzt. Dabei spielen die Elektronegativitäten eine entscheidende Rolle. Sie bestimmen die Lokalisierung der Elektronen innerhalb des Moleküls und haben damit einen starken Einfluss auf die Lage und Reihenfolge der Energieniveaus. Die Elektronegativität von Fluor beträgt 4,0 (für Wasserstoff beträgt sie 2,2). Die Elektronen der Fluor-Atome sind also stärker an deren Kerne gebunden als beim Wasserstoff. Zudem kann man aber auch erwarten, dass die positive Kernladung des Metallatoms in

der Mitte weniger abgeschirmt wird. Dies hat wiederum zur Folge, dass die zentrumsnahen Elektronen des Ligandensystems eine niedrigere Energie besitzen. Somit werden also die Orbitale des zentralen Metallatoms energetisch nach unten verschoben.

Im folgenden Kapitel soll eine Übersicht über verschiedene Metall-Phthalocyanine (MPcs), adsorbiert auf einem NaCl-Film auf verschiedenen Kupferproben gegeben werden. Dabei wurde zu Gunsten einer möglichst breiten Übersicht stellenweise auf eine detaillierte Untersuchung verzichtet. Der Schwerpunkt dieses Projekts lag hier vielmehr auf der Untersuchung der Systematik.

5.1. Magnesium-Phthalocyanin

Zunächst sollte das Magnesium-Phthalocyaninmolekül (MgPc) untersucht werden. Aufgrund der geraden Elektronenzahl von Mg hat das MgPc ein zweifach besetztes HO-MO (a_{1u}). Das $2e_g$ Orbital bildet das zweifach entartete LUMO. Die Energielücke zwischen HOMO und LUMO beträgt laut DFT 1,38 eV [40], was im Vergleich zu anderen Metall-Pcs neben dem FePc (1,38 eV) den kleinsten Wert darstellt. Mg befindet sich in der zweiten Hauptgruppe und gehört damit zu den Erdalkalimetallen, der Ionenradius beträgt 0,57 Å. Da also das Mg kein 3d Übergangsmetall ist, gibt es beim MgPc keine zusätzlichen 3d Orbitale am Fermiplateau. Es sollte sich daher besonders gut eignen, zunächst die ungestörten ligandenzentrierten Orbitale zu untersuchen.

Obwohl es im Periodensystem nicht direkt neben Fe, Co, Ni, Cu und Zn liegt, unterscheiden sich die Werte für Ionisierungspotential, Metall-Stickstoff-Abstand und Übergangsenergien zwischen den Orbitalen bei den entsprechenden Phthalocyaninen kaum [40].

5.1.1. MgPc/NaCl/Cu(100)

Die Moleküle wurden wie in Abschnitt 3.2 beschrieben *in situ* bei weniger als 10 K Probentemperatur auf die Cu(100)-Probe aufgedampft. Bei einer Vorspannung von 100 mV zeigen die STM-Bilder der Moleküle auf einer NaCl-Doppelageninsel die typische Kreuzform mit einer lateralen Ausdehnung von etwa 15 Å (Vgl. Abb. 5.2 c)). Entspricht die Vorspannung der Energie des HOMO-Niveaus, so kann dieses Orbital abgebildet werden (Vgl. Kapitel 2.5). Die Abbildungen 5.2 a) und b) zeigen die laterale Verteilung der lokalen Zustandsdichte über dem Molekül bei -2,15 V bzw. -2 V. Es

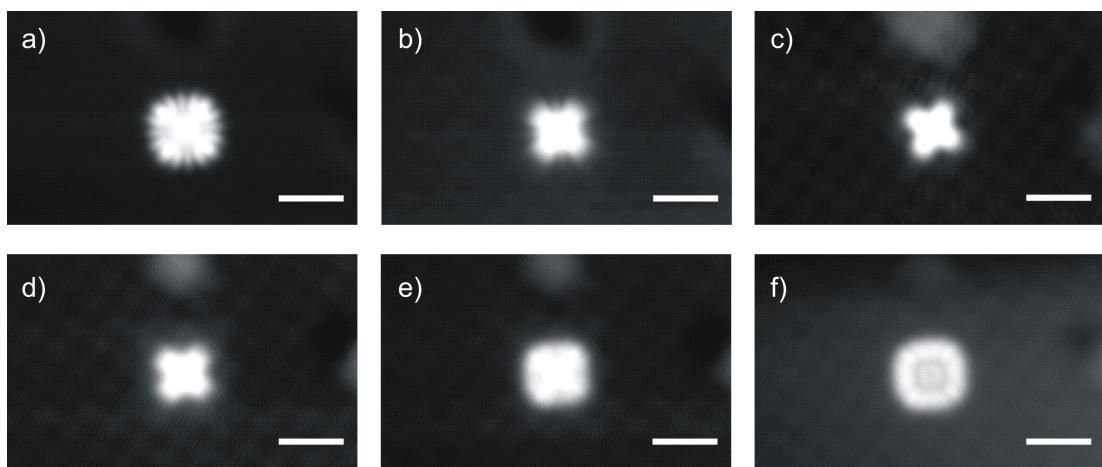


Abbildung 5.2.: Ein Mg-Phthalocyaninmolekül bei verschiedenen Spannungen:
 a) -2,15 V; b) -2,00 V; c) 0,10 V; d) 0,50 V; e) 0,55 V; f) 0,60 V.
 Markierung: 20 Å, I = 1 pA

sind dabei 16 Bäuche zu erkennen, auf deren Ursprung später eingegangen wird. Auf der positiven Spannungsseite (Abb. 5.2 c) - f)) sind vier Arme zu erkennen, sowie zwei konzentrische Ringe.

Das Moleköl hat drei verschiedene mögliche Adsorptions-Orientierungen. Diese konnten mit Hilfe des Moiré-Musters bestimmt werden, das aus den nicht ganz gleichen Gitterkonstanten der Cu(100)-Oberfläche und dem NaCl-Gitter darauf entsteht. In den Abbildungen 5.3 a) und b) ist die Orientierung des Moiré-Musters gut zu erkennen. Zur besseren Unterscheidbarkeit der drei Molekülorientierungen ist dessen Ausrichtung unter dem Moleköl in den Abbildungen 5.3 a), b) und d) nachgezeichnet. Der Winkel zwischen Molekülarmen und Moiré-Muster beträgt für die drei Orientierungen 10° , -10° oder 45° . Abbildung 5.3 c) zeigt das Spektrum des Moleküls in der Orientierung aus Bild 5.3 a). Auf der negativen Spannungsseite befindet sich ein Maximum bei etwa -2,3 V, das die Lage des HOMO kennzeichnet, auf der positiven Seite lässt sich das LUMO bei etwa 880 mV ausmachen. Die Spektren der 10° - und der -10° -Orientierung sind identisch, in der dritten Orientierung zeigt sich jedoch ein klarer Unterschied. Wie in Abbildung 5.3 e) deutlich zu erkennen ist, liegt das Maximum des Spektrums auf der positiven Seite nicht mehr bei etwa 880 mV, sondern bei 1,2 V. Dies zeigt sich auch in den Bildern: Das Moleköl zeigt in dieser Orientierung erst bei 1 V ein Orbitalbild (Inset in Abbildung 5.3 e)), dagegen zeigt das Inset in Abbildung 5.3 c) dasselbe Moleköl in der anderen Orientierung bei 650 mV. Bei -1,6 V macht das Stromsignal einen kleinen Sprung, auf dessen Bedeutung später eingegangen wird.

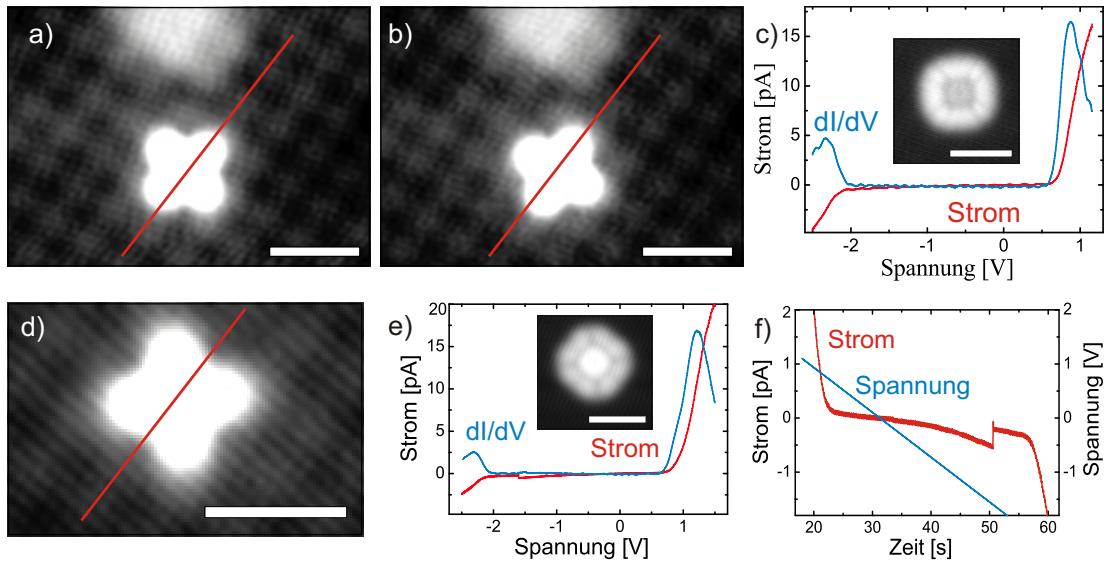


Abbildung 5.3.: a), b) und d) zeigen die verschiedenen Orientierungen des Moleküls relativ zum Moiré-Muster ($V = 0,1$ V). c) Spektrum in Orientierung a). Das Inset zeigt das gleiche Molekül bei $V = 0,65$ V. e) Spektrum in der anderen Orientierung. f) Der zeitliche Verlauf von Spannung und Strom während der Aufnahme eines Spektrums. Erst bei $V = 1,0$ V (inset in e)) erscheint ein vierfach symmetrisches Orbitalbild. Markierungen: 20 Å; a, b, c) $I = 1,0$ pA; d) $I = 1,2$ pA; e) $I = 4,0$ pA.

Da sich die untersuchten Moleküle nur im zentralen Metallatom unterscheiden, ist zu erwarten, dass die laterale Verteilung der lokalen Zustandsdichte bei einer Resonanzspannung für alle Moleküle nahezu identisch sein muss, sofern es sich um eine Resonanz auf den Liganden handelt. Die Orbitalbilder von HOMO und LUMO entsprechen hier jedoch nicht den aus früheren Untersuchungen bekannten sowie später in dieser Arbeit erläuterten. Sie können jedoch als die Überlagerung von zwei gleichen Orbitalen in unterschiedlichen Molekül-Orientierungen auf der Oberfläche interpretiert werden. Das Molekül wird bei der Resonanzspannung zu einer Zappelbewegung angeregt. Es springt also zwischen zwei Orientierungen wesentlich schneller hin und her, als die Spitze über das Molekül scannt. Ein solcher Effekt wurde bereits bei Mg-Porphyrinmolekülen auf NaCl auf Au(111) beobachtet [93]. Bei Vorspannungen, die zwischen den Resonanzen liegen, lässt sich das Molekül in jeder der beiden Orientierungen stabil abbilden und zeigt die zu erwartende Kreuzstruktur. Um diese These zu untermauern, wurden abwechselnd Bilder bei 100 mV und bei etwa 600 mV aufgenommen und jeweils die Orientierung der in-gap-Bilder überprüft (vgl. Abbildung 5.3 a) - c)). Tatsächlich be-

trug die Orientierung zum Moiré-Muster nach einem Resonanzbild in 8 von 16 Fällen $+10^\circ$, bei den übrigen 8 Bildern dagegen -10° . Ähnlich verhält es sich bei der Resonanzspannung auf der negativen Seite.

Um das Molekül in die dritte Orientierung zu drehen, wurde die STM-Spitze über dem Molekül positioniert, der Spitzen-Proben Abstand im Vergleich zur Bildaufnahme reduziert und eine Spannung im Bereich der Molekülresonanz angelegt. Auf diese Weise konnte das Molekül in die Orientierung 45° zum Moiré-Muster gedreht werden (vgl. Abbildung 5.3 d)). In dieser Orientierung ist die erste Resonanz auf der positiven Spannungsseite um etwa 350 mV zu höheren Energien hin verschoben. Der peak auf der negativen Spannungsseite befindet sich dagegen bei der gleichen Spannung. Dies zeigen Spektrum und inset in Abb. 5.3 e). Das Resonanzbild zeigt nun die ursprünglich erwartete Orbitalform und beweist, dass das Molekül in dieser Orientierung bei der positiven Resonanz nicht zu Zappelbewegungen angeregt wird. In dieser Orientierung liegt das Molekül jedoch nicht allzu stabil auf der Oberfläche. Meist springt es bei der Spektroskopie oder der Aufnahme von Resonanzbildern wieder in die $\pm 10^\circ$ -Orientierung zurück, wie im folgenden näher erläutert wird. In dieser Orientierung ist also offensichtlich das Zentrum nur schwach gebunden, während die Arme in einer stabilen Orientierung auf dem Substrat liegen. In der $\pm 10^\circ$ -Orientierung ist die Situation dagegen umgekehrt: Das Zentrum liegt stabil, die Arme sind nur schwach gebunden und springen zwischen zwei Positionen hin und her. Alle Bilder und Spektren aus Abbildung 5.3 wurden mit derselben Spalte aufgenommen.

Um die Stufe in der Stromkurve bei -1,6 V zu verstehen, muss der zeitliche Verlauf des Spektrums betrachtet werden (Abbildung 5.3 f)): Nach der Positionierung der Spalte über der Mitte des Moleküls wird die Spitzen-Proben Spannung variiert und dabei der Tunnelstrom aufgezeichnet. Bei der Aufnahme des Spektrums 5.3 e) stieg der Strom bei -1,6 V sprunghaft an. Dies deutet auf eine Änderung der Geometrie in der Tunnelbarriere hin. Vermutlich hat das Molekül also seinen Platz gewechselt. In dem Bild, das direkt nach dem Spektrum aufgenommen wurde, liegt das Molekül wieder in der ursprünglichen -10° -Orientierung zum Moiré-Muster. Dies lässt darauf schließen, dass das Molekül bei -1,6 V zu einer Drehung und einem Sprung angeregt wurde und wieder in die ursprüngliche Orientierung zurück gesprungen ist. Auch bei der Interpretation des Spektrums muss das berücksichtigt werden: Auf der positiven Seite gibt die dI/dV -Kurve zunächst das Spektrum des gedrehten Moleküls, also 45° zum Moiré-Muster wieder. Nach Unterschreitung der -1,6 V ist das Molekül aber wieder in der ursprünglichen Orientierung, -10° zum Moiré-Muster, und die dI/dV -Kurve zeigt demzufolge auch die zu erwartende Resonanz bei -2,3 V.

Laut DFT [40] sollte das Ferminiveau der Probe zwischen dem zweifach entarteten $2e_g$ -Orbital (dem LUMO) und dem zweifach besetzten a_{1u} -HOMO liegen. Da sich das Molekül bei den Resonanzspannungen dreht, lassen sich die Orbitale nicht sofort eindeutig zuordnen. Betrachtet man die Resonanzbilder jedoch als Überlagerung von zwei jeweils aus der DFT bekannten Orbitalen mit einem Drehwinkel von insgesamt 20° , so stimmen diese sowohl auf der negativen als auch auf der positiven Spannungsseite gut mit der Theorie überein.

5.1.2. MgPc/NaCl/Cu(111)

Zum Vergleich wurden die MgPc-Moleküle auch auf einer Doppellage NaCl auf einer Cu(111)-Probe untersucht. Bei diesem Substrat ist die Austrittsarbeit größer als auf NaCl/Cu(100). Dies bedeutet, dass das Ferminiveau und damit die Nullpunkt-Position der Vorspannung, absolut gesehen, niedriger liegt (auf diesen Umstand wird in Kapitel 6.3 näher eingegangen). Es ist also zu erwarten, dass hier die Maxima in den $\frac{dI}{dV}$ -Spektren zu höheren Spannungen verschoben sind.

Abbildung 5.4 a) zeigt ein typisches $\frac{dI}{dV}$ -Spektrum. Tatsächlich sind die Maxima hier bei 1,2 V und -1,9 V und damit im Vergleich zum gleichen Molekül auf der Cu(100)-Probe um ca. 0,5 V zu höheren Spannungen verschoben. Oberhalb von ca. 1,4 V nimmt die $\frac{dI}{dV}$ -Kurve Werte unter Null an, dementsprechend fällt auch die Stromkurve bei steigender Spannung. Dieses Phänomen wurde auch schon bei Pentazen auf einer Doppellage NaCl auf Cu(111) beobachtet [24]. Der Grund hierfür liegt in der doppelten Tunnelbarriere (Siehe Abschnitt 2.5.1): Erhöht man die Vorspannung, so wird das Ferminiveau auf der Spitzenseite angehoben (Vgl. inset in Abb. 5.4 a)). Da die Elektronen jedoch nach wie vor nur durch den LUMO-Kanal fließen, führt diese Erhöhung nicht zu einem zusätzlichen Strombeitrag. Dagegen bleibt die Austrittsarbeit Φ stets gleich. Dies bedeutet, dass die Elektronen bei steigender Vorspannung eine höhere Barriere überwinden müssen, um in das LUMO zu tunneln. Damit nimmt der Strom bei Erhöhung der Vorspannung über das LUMO-Niveau nicht weiter zu, sondern ab. Ein solches Phänomen wird als negativ differenzieller Leitwert bezeichnet.

Im ingap-Bild (5.4 b)) ist die typische Kreuzstruktur zu erkennen, während Bilder bei den Resonanzspannungen (5.4 c) und d)) wieder auf einen schnellen Wechsel zwischen zwei Orientierungen innerhalb eines Bildes hindeuten. Lediglich die beiden Moleküle ganz links und ganz rechts im Bild zeigen bei negativer Vorspannung die typische HOMO-Gestalt, die auch mit den DFT-Rechnungen dieses Orbitals übereinstimmen. Der Grund dafür könnte sein, dass das linke sehr nahe an der Kante einer dritten NaCl-Lage liegt und das rechte direkt neben einem Adsorbat, so dass sich diese beiden

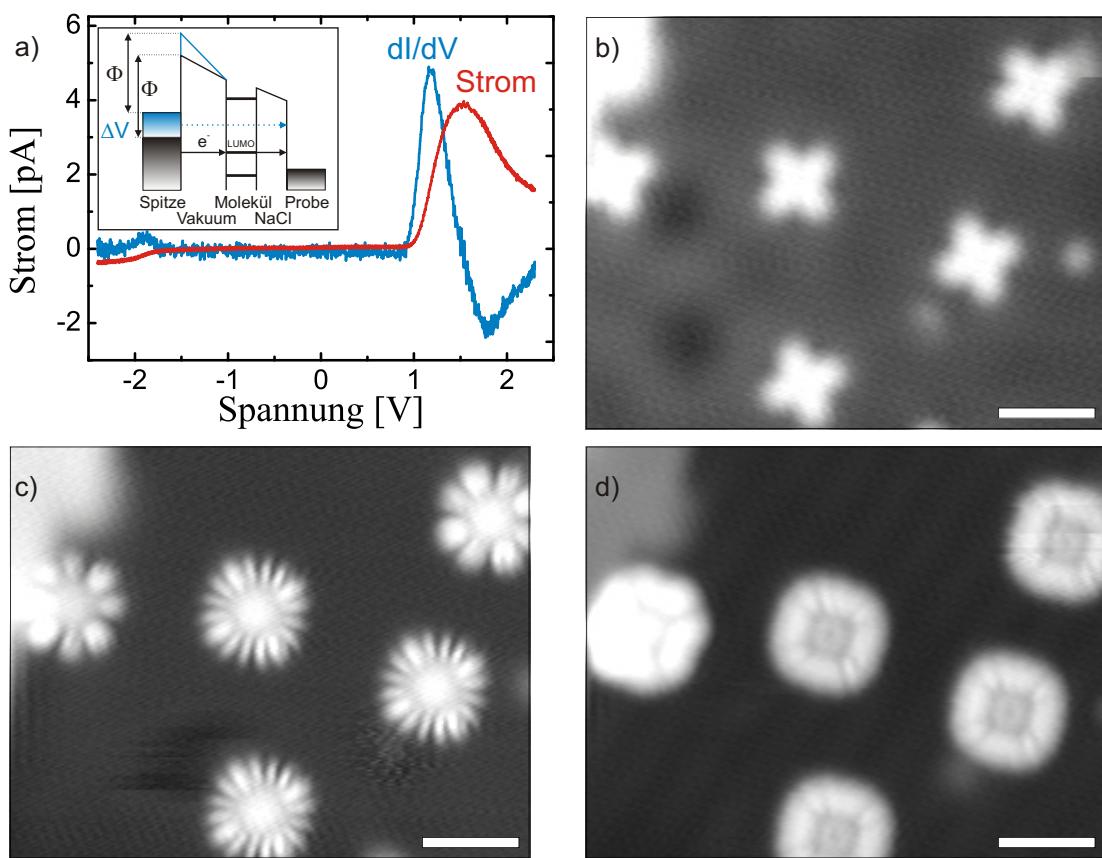


Abbildung 5.4.: a) Spektrum des MgPc auf NaCl/Cu(111). b) ingap-Bild bei $V = 100$ mV; c), d) Resonanzbilder bei $V = -1,9$ V bzw. 1 V; $I = 1$ pA, Markierung = 20 Å.

Moleküle nicht frei drehen können.

Da die Orbitalbilder auf der positiven wie auf der negativen Spannungsseite eindeutig dem $2e_g$ und dem a_{1u} -Orbital zugeordnet werden können, ist klar, dass das Fermi niveau beider Substratsysteme zwischen HOMO und LUMO des Moleküls liegt. Das Molekül ist also in beiden Fällen nicht geladen, und die theoretische Vorhersage [40] konnte in den untersuchten Aspekten bestätigt werden.

5.2. Nickel-Phthalocyanin

Das Nickel-Phthalocyaninmolekül (NiPc) hat aufgrund der geraden Elektronenanzahl des Ni-Atoms ebenfalls eine gerade Elektronenanzahl. In der Gasphase liegt knapp unter dem $2e_g$ Orbital, das bei den übrigen Molekülen dieser Arbeit das zweifach entartete

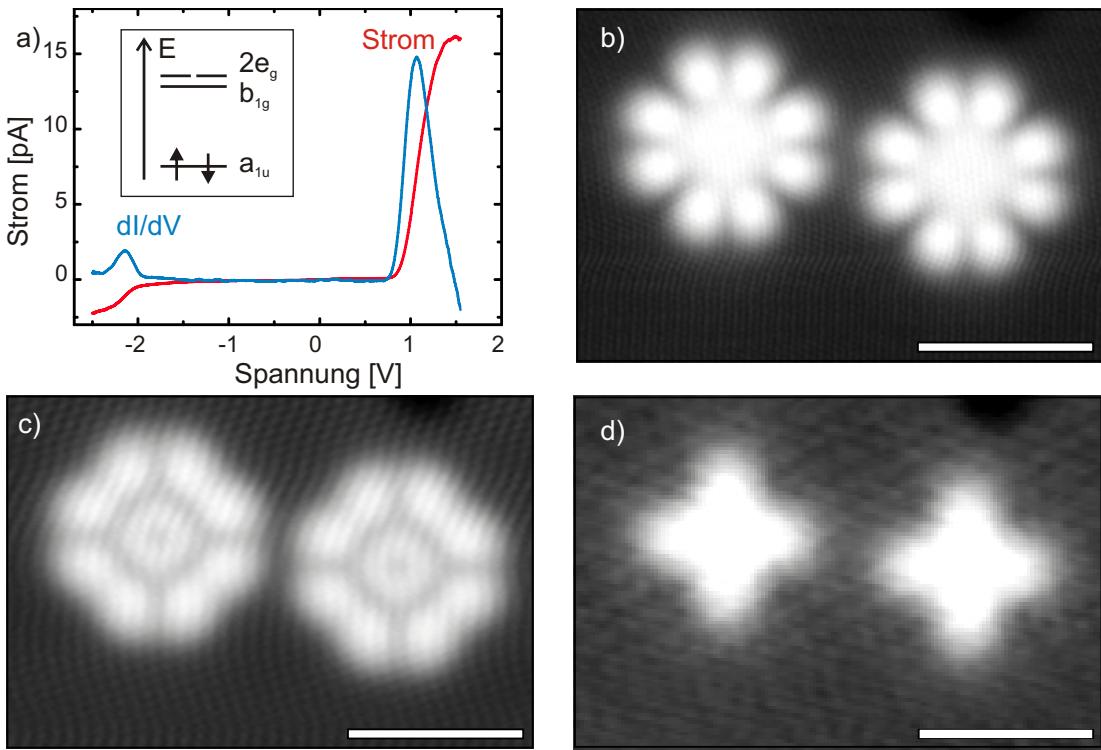


Abbildung 5.5.: a) dI/dV Spektrum von NiPc, b) $V = -2$ V, c) $V = 0,8$ V, d) $V = 0,1$ V,
 $I = 1$ pA, Markierung: 20 Å.

LUMO bildet, das metallzentrierte b_{1g} Orbital, das damit ausnahmsweise im NiPc das LUMO bildet (Inset in Abb. 5.5 a)). Die Energielücke beträgt 1,47 eV [40]. Theoretische Berechnungen ergaben, dass bei Hinzufügen eines Elektrons (Reduktion), dieses das $2e_g$ Orbital besetzt. Das b_{1g} Orbital bleibt dagegen unbesetzt und wird energetisch angehoben [40], so dass es über dem erstgenannten liegt.

Die Moleküle wurden *in situ* auf eine zuvor mit Inseln aus Doppelagen NaCl präparierte Cu(111) Probe aufgedampft. Auch für diese Moleküle wurde zunächst die Orientierung der Arme in Bezug auf die Cl-Reihen bestimmt. Dafür wurden meist Bilder verwendet, auf denen sowohl eine unpolare NaCl-Kante (vgl. Abschnitt 3.3) als auch die Orientierung der Molekülarme gut zu erkennen war. Diese Orientierungsbestimmung ergab, dass die Molekülarme stets in einem Winkel von 45° zu den Cl-Reihen liegen.

Abbildung 5.5 a) zeigt das dI/dV -Spektrum des NiPc auf einer Doppelage NaCl. Auf der positiven Spannungsseite ist das Maximum bei etwa 1,1 Volt zu erkennen, auf der negativen Seite bei -2,14 V. Die Bilder bei Spannungen, die der negativen Resonanz entsprechen, zeigen die typische Orbitalstruktur des a_{1u} -Orbitals (HOMO, Abbildung 5.5

b)). Bilder mit Vorspannungen von etwa 0,8 V zeigen dagegen nicht das LUMO, sondern das $2e_g$ Orbital, das von den anderen MPcs bereits bekannt ist [79]. Auch ein Vergleich mit Orbitalbildern dieses Moleküls aus der Dichtefunktionaltheorie (DFT) [39] bestätigt, dass in den Bildern nicht das b_{1g} Orbital zu sehen ist. Damit konnte die theoretische Vorhersage bestätigt werden: Elektronen besetzen bzw. durchtunnellen zuerst das $2e_g$ Orbital, während das b_{1g} -LUMO energetisch angehoben wird.

Die Energielücke zwischen dem Transport durch a_{1u} - und $2e_g$ Orbital ist mit etwa 2,2 eV nur wenig größer als die vom MgPc, was ebenfalls mit der theoretischen Berechnung gut übereinstimmt [40]. Im Gegensatz zum MgPc zeigen die Bilder bei den Resonanzen die ungestörten Orbitalbilder, die sehr gut die theoretisch berechnete Form wiedergeben.

5.3. Mangan-Phthalocyanin

Wie in Abschnitt 4.4 bereits behandelt, wurde auch Mangan-Pc auf einer Doppellage NaCl auf Cu(111) untersucht. In etwa 72% der Fälle adsorbierten die Moleküle mit den Armen parallel zu den Cl-Reihen. Bei 16% waren sie um 10° gegen die Salzreihen gedreht, und in einigen wenigen Fällen lagen die Arme in einem 22,5°- oder einem 45°-Winkel zu den Cl-Reihen.

Mittels inelastischer Anregung konnten einzelne Moleküle über die Oberfläche lateral manipuliert werden. Dazu wurde die Spitzt über dem Molekül positioniert, die Rückkopplungsschleife abgeschaltet und eine Spannung von 1,8 V angelegt. Die Spitzt wurde dabei so nahe an das Molekül gebracht, dass der Strom etwa 5 pA betrug. Dieser wurde dabei stets aufgezeichnet. Nachdem der Strom stufenförmig zu einem kleineren Wert gesprungen war, wurde das Spektrum angehalten und ein neues Bild der selben Stelle aufgenommen. Die Auswertung mehrerer solcher Bilderserien (Details werden in Abschnitt 6.2 erläutert) ergab, dass bei der Hälfte der Sprünge das Molekül wieder in einer äquivalenten Position auf dem NaCl-Gitter zum liegen kam. Also wenn das zentrale Mn-Atom beispielsweise vor der Manipulation in einer on-top Position auf einem Chlor-Atom lag, lag es auch nach der Manipulation auf einem Chlor-Atom. Die restlichen Sprünge endeten in einer Brücken- oder Lochposition. Die Orientierung der Arme wechselte bei diesen Sprüngen ohne erkennbare Systematik. Sie ist also unabhängig von der relativen Position auf dem Salzgitter.

Das dI/dV Spektrum (Abbildung 5.6 a)) zeigt einen peak bei etwa -1,9 V. Auf der positiven Spannungsseite steigt der Strom und damit auch die dI/dV Kurve ab etwa 1,5 V sehr stark an. Auch bei Spektren bis zu 2,3 V setzt sich dieser Trend unverändert fort. Bilder beim negativen Spannungspeak zeigen die bereits vom MgPc bekannte Form mit

5. Verschiedene Metall-Phthalocyanine

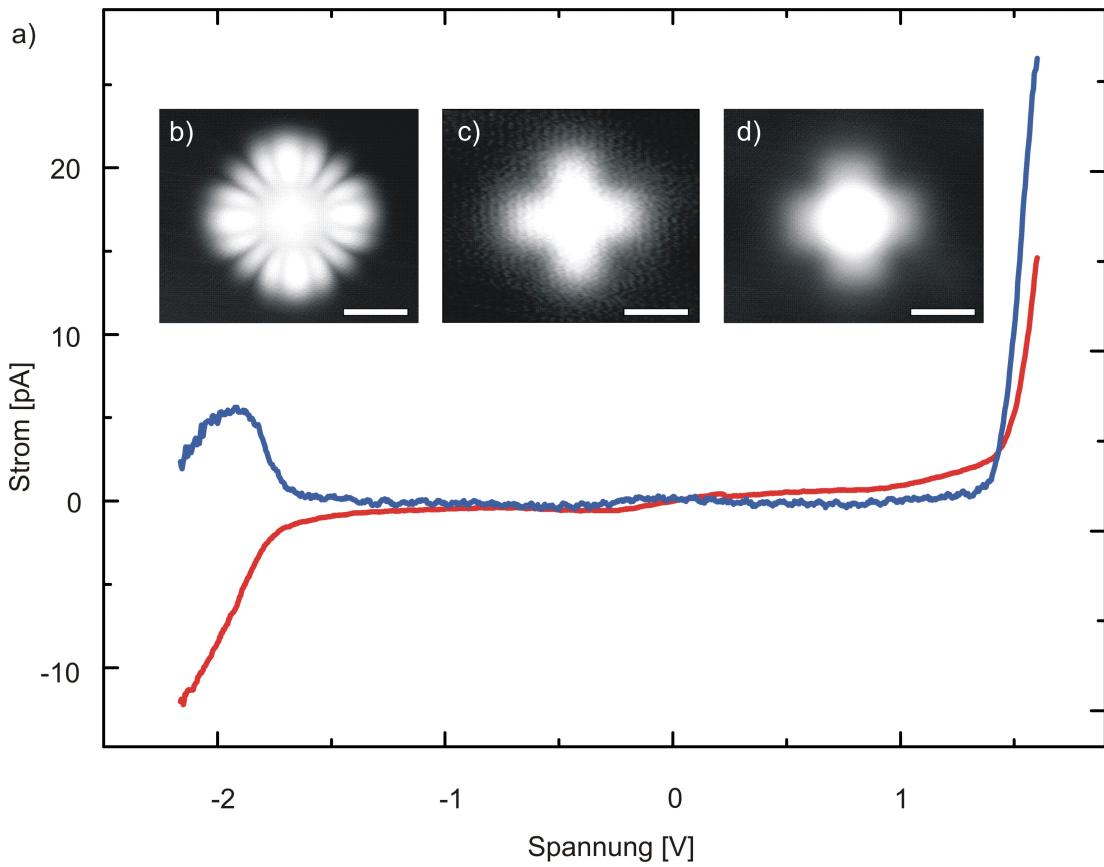


Abbildung 5.6.: a) dI/dV Spektrum von MnPc. b) Bei der Resonanz auf der negativen Spannungsseite dreht sich das Molekül hin und her. $V = -1,8$ V, $I = 8$ pA. c) in gap Bild bei $V = 0,4$ V, $I = 2,9$ pA. d) Auf der positiven Spannungsseite ist eine metallzentrierte Resonanz zu erkennen. $V = 1,2$ V, $I = 2,9$ pA. Markierung: 10 Å.

den 16 Bäuchen (Abbildung 5.6 b)), so dass auch hier von einer Hin- und Her-Drehung des Moleküls bei dieser Resonanz ausgegangen werden kann. Die Form muss damit der des a_{1u} Orbitals des MgPc ähnlich sein. Auf der positiven Spannungsseite erscheint eine eher metallzentrierte Resonanz (Abbildung 5.6 d)). Vergleicht man diese ebenfalls mit DFT Rechnungen der Orbitale von MnPc [38], so lässt sich dieses Orbital am ehesten dem a_{1g} Orbital zuordnen.

Mittels lateraler Manipulation konnten zwei Moleküle so dicht aneinander manipuliert werden, dass sie sich gegenseitig in ihrer schnellen Drehbewegung bei einer negativen Vorspannung hemmten. Abbildung 5.7 a) zeigt das ingap Bild der beiden Moleküle nebeneinander, sowie das Resonanzbild bei einer gehemmten Drehbewegung

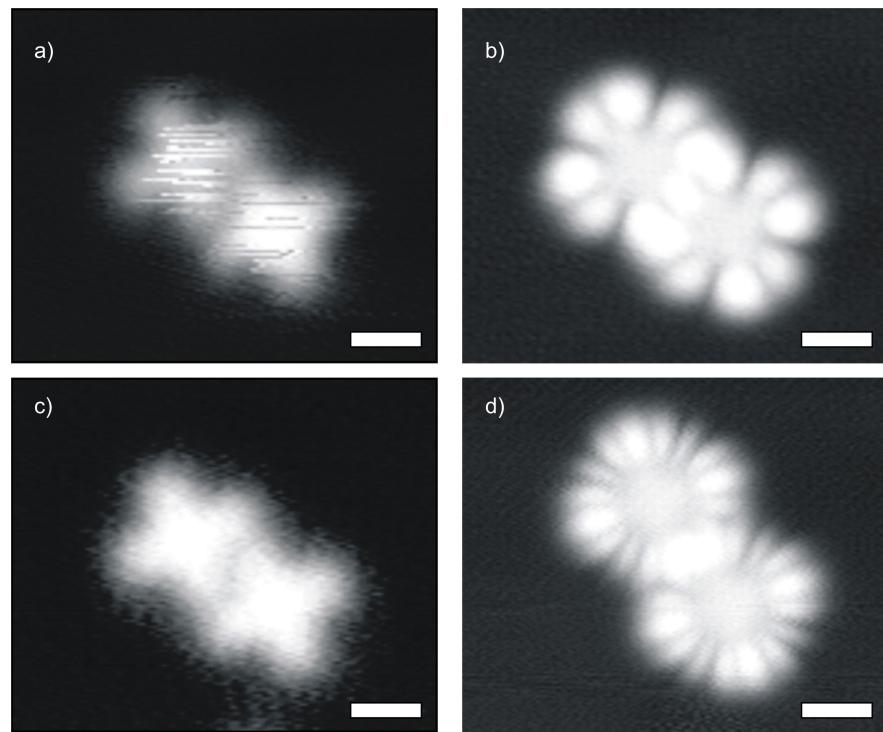


Abbildung 5.7.: a) $V = 0,2$ V, $I = 2,2$ pA. Markierung = 10 Å. b) Die Moleküle behindern sich gegenseitig in ihrer Drehbewegung, $V = -1,8$ V, $I = 2,2$ pA. c) $V = 0,4$ V, $I = 1$ pA und d) Nach einer Vergrößerung des Abstandes sind wieder die 16 Bäuche zu erkennen. $V = -1,8$ V $I = 1,6$ pA.

(Abbildung 5.7 b)). Beide Moleküle zeigen die von anderen MPcs bekannte HOMO-Orbitalform des a_{1u} Orbitals. Interessant ist dabei, dass sich jeweils die zwei am nächsten benachbarten Bäuche zu einem Bauch verbinden, die Knotenebenen dabei aber fast vollständig erhalten bleiben, so dass selbst die sich überlagernden Bäuche eindeutig den individuellen Bäuchen der beiden Moleküle zugeordnet werden können. Diese Bäuche erscheinen in den Bildern geringfügig höher als die übrigen Bäuche. Dies legt nahe, dass es sich hierbei um eine inkohärente Superposition handelt. Es bildet sich also kein neues „Bindungsorbital“, wie es beispielsweise an Au-PTCDA-Komplexen beobachtet wurde [28]. In einem weiteren Manipulationsschritt wurden die Moleküle wieder voneinander getrennt (Abbildung 5.7 c), d)), so dass die beiden Orbitale wieder die bekannte Gestalt der sich drehenden Moleküle zeigen. Da das Mangan eine ungerade Elektronenzahl besitzt, muss das MnPc ein SOMO haben. Bisher ist jedoch die elektronische Konfiguration von neutralem MnPc in der Gasphase nicht bekannt, Experimente in unterschiedlichen Umgebungen führten zu unterschiedlichen Konfigurationen [38]. In-

teressant wären weitere Untersuchungen auf anderen Substratsystemen, um die Orbitale im stets geladenen und stets ungeladenen Zustand energetisch zu lokalisieren und abzubilden, um ein klareres Bild dieses Moleküls zu schaffen.

5.4. F_{16} Cobalt-Phthalocyanin

Beim F_{16} CoPc sind die 16 Wasserstoffatome an den Armen durch Fluor-Atome ersetzt. Dadurch ändern sich einige Eigenschaften des Komplexes. Die Energieniveaus des Moleküls werden um 1-2 eV nach unten verschoben. Möglicherweise werden dadurch also Orbitale besetzt, die beim neutralen Metall-Pc unbesetzt sind. Ein weiterer Effekt, der berücksichtigt werden muss, ist die Coulombblockade. Die Höhe dieser energetischen Barriere ist abhängig von der lateralen Ausdehnung der Orbitale: Stark ausgeschmierte Orbitale werden weniger verschoben als weniger stark ausgeschmierte (Vergleiche Abschnitt 2.5.4). Eine Interpretation der Bilder und Spektren im Vergleich zu den H-terminierten Molekülen ist somit also nicht trivial: Bei der Reihenfolge der Energieniveaus sowie ihrer Lage auf der Energieskala ist durch die Fluoratome sowie durch das Aufbringen auf das Substrat eine starke Veränderung zu erwarten.

Cobalt besitzt mit einer Elektronenkonfiguration von $[Ar]3d^74s^2$ 27 Elektronen. Somit ist auch die Gesamtzahl der Elektronen im Molekül ungerade. Dies bedeutet, dass im ungeladenen Zustand zumindest ein Energieniveau nur mit einem ungepaarten Elektron besetzt ist. Dieses Molekül wurde ebenfalls auf einer Doppellage NaCl auf einer Cu(111) Probe untersucht.

Beim dI/dV Spektrum in Abbildung 5.8 a) fällt zunächst auf, dass der peak auf der negativen Spannungsseite bei -1,37 V erheblich größer ist als der auf der positiven Spannungsseite bei etwa 1,35 V. Das Insetbild zeigt ein Molekül in der Mitte sowie einige andere Adsorbate, die die stehenden Wellen der Interface Zustände streuen. Wie zu erwarten war, ist dieses Molekül also negativ geladen. Bilder bei den Resonanzen zeigen zunächst eine unerwartete Form: Auf der positiven Spannungsseite (Abbildung 5.8 b) - d)) ist eine metallzentrierte Resonanz zu erkennen, auf der negativen Spannungsseite scheint sich die Kreuzform aus dem in-gap Bild (Abbildung 5.8 e)) kaum zu ändern. Sie wird lediglich heller und die scheinbare Höhe ist bei 2,1 V (Abbildung 5.8 g)) etwa doppelt so groß wie bei allen anderen Bildern. Eine mögliche Interpretation ist, dass auf der negativen Spannungsseite das a_{1g}^- , auf der positiven das b_{1g} -Orbital zu sehen sind. Wie in Abschnitt 5 angesprochen, können nicht alle d-Orbitale des zentralen Metallatoms an die Molekülorbitale koppeln. Diese beiden Orbitale zählen zu diesen, da sie einen d_{z^2} - bzw. $d_{x^2-y^2}$ -Charakter haben [38,40].

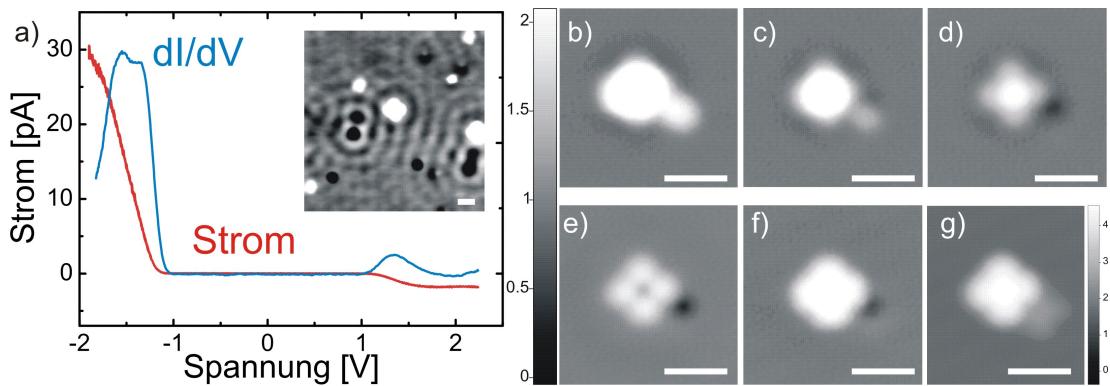


Abbildung 5.8.: a) Strom- und dI/dV Kurve des $F_{16}CoPc$. Das Inset Bild zeigt die Streuung der interface state Elektronen bei $V = 0,05$ V, $I = 3$ pA.
 b) $V = -1,7$ V, c) $V = -1,2$ V, d) $V = -1,1$ V, e) $V = 0,1$ V, f) $V = 1,1$ V
 g) $V = 2,1$ V. $I = 1$ pA, Markierungen: 20 Å.

Die metallzentrierten Orbitale müssen nach ihrer Form weiter unterschieden werden: Haben sie einen größtenteils d_{z^2} -artigen Charakter, so stehen sie aus der Molekülebene heraus und erscheinen im STM Bild natürlich sehr hoch. Anders verhält es sich bei den Orbitalen, die eher einen $d_{x^2-y^2}$ - oder d_{xy} -Charakter haben. Sie liegen in der Molekülebene und können auf den ersten Blick eventuell nicht als Resonanzen erkannt werden, da sie, wie das in-gap Bild des Moleküls, kreuzförmig sind. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass in den Resonanzbildern diese beiden Orbitale abgebildet werden.

Die Orientierung der Molekülarme zu den NaCl-Reihen beträgt stets entweder 0° oder 45° . Die Spektren sowie die Bilder bei den Resonanzspannungen sind jedoch für beide Orientierungen gleich.

Dieses erste Beispiel der Fluorierten Phthalocyanine zeigt gleich sehr deutlich, dass die Dotierung tatsächlich einen starken Einfluss auf die Konfiguration der Energieniveaus hat. Auch wenn der direkte Vergleich zum CoPc fehlt, fällt zum einen deutlich auf, dass die Peakhöhe im Spektrum im Vergleich zu den anderen Molekülen verschieden ist: Die Resonanz auf der negativen Spannungsseite übertrifft die auf der positiven Seite um ein Vielfaches. Zudem ist hier erstmals keine Liganden-zentrierte Resonanz zu erkennen.

5.5. F_{16} Zink-Phthalocyanin

Das F_{16} Zink-Phthalocyanin verhält sich auf einer Doppellage NaCl auf Cu(111) ähnlich wie das F_{16} Cobalt-Phthalocyanin. Abbildung 5.9 a) zeigt das dI/dV Spektrum mit einem Peak bei etwa 1,2 V sowie einen Anstieg der Kurve ab etwa -2 V. Interessanterweise

5. Verschiedene Metall-Phthalocyanine

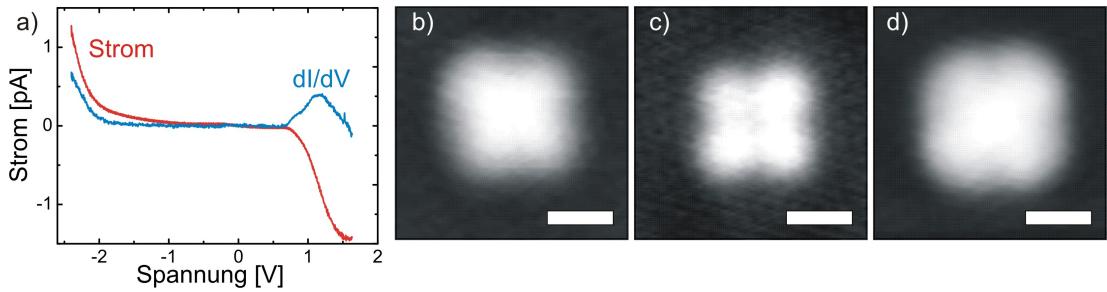


Abbildung 5.9.: a) dI/dV Spektrum des $F_{16}\text{Zink-Pc}$ -Moleküls. b) $V = -2\text{ V}$, c) $V = 0,1\text{ V}$, d) $V = 1,1\text{ V}$. $I = 1\text{ pA}$. Markierung: 10 \AA .

zeigen die Bilder bei den Resonanzen (Abbildung 5.9 b) und d)) auch hier keine typische Orbitalstruktur, sondern eine ähnliche Form wie das ingap Bild 5.9 b). Aus der theoretischen Vorhersage der Lage der Energieniveaus [40] würde man für das H_{16}ZnPc die üblichen Orbitalformen erwarten, wie sie z.B. beim NiPc oder CuPc auf NaCl/Cu(111) beobachtet werden. Dies bedeutet, dass das Fluor wie erwartet die Lage und Reihenfolge der Energieniveaus stark verändert und nun andere Niveaus zum Elektronentransport beitragen.

Im Gegensatz zum $F_{16}\text{CoPc}$ streuen die $F_{16}\text{ZnPcs}$ die Interface-Zustände nicht (Siehe Inset in Abbildung 5.10 a)). Dies deutet darauf hin, dass die Moleküle auf dieser Oberfläche nicht geladen sind. Wie in Abbildung 5.10 b) zu sehen ist, kommt das $F_{16}\text{ZnPc}$ in zwei unterschiedlichen Orientierungen auf dem NaCl zum Liegen: Die Arme schließen mit den NaCl-Reihen einen Winkel von entweder $+22,5^\circ$ oder $-22,5^\circ$ ein (Vergleiche Abb. 5.10 a)). Die Adsorptionsposition hat dabei auch einen Einfluss auf die Lage der Peaks in den dI/dV -Spektren: Während in der einen Orientierung das Maximum auf der positiven Spannungsseite bei etwa $1,15\text{ V}$ ist, befindet es sich bei den Molekülen der anderen Orientierung bei etwa $1,56\text{ V}$. Die Bilder bei den jeweiligen Resonanzen unterscheiden sich jedoch nicht. Dies wurde mit verschiedenen Spitzen und an unterschiedlichen Molekülen bestätigt. Die Streuung der Interface-Zustände tritt bei beiden Orientierungen nicht auf.

Auf eine nähere Untersuchung der fluorierten Zn-Phthalocyanine wurde in dieser Arbeit verzichtet. Klar ist, dass sich durch das Ersetzen der Wasserstoffatome durch Fluoratome die energetische Struktur der Moleküle stark verändert, so dass unter Umständen die Reihenfolge ihrer Energieniveaus geändert werden.

Das ZnPc weist sowohl in den theoretischen Berechnungen [40] als auch in früheren, unveröffentlichten Messungen eine ganz ähnliche Struktur auf wie das CuPc. Lediglich das SOMO fehlt im Vergleich zum CuPc. Die Orbitalbilder zeigen auf beiden Span-

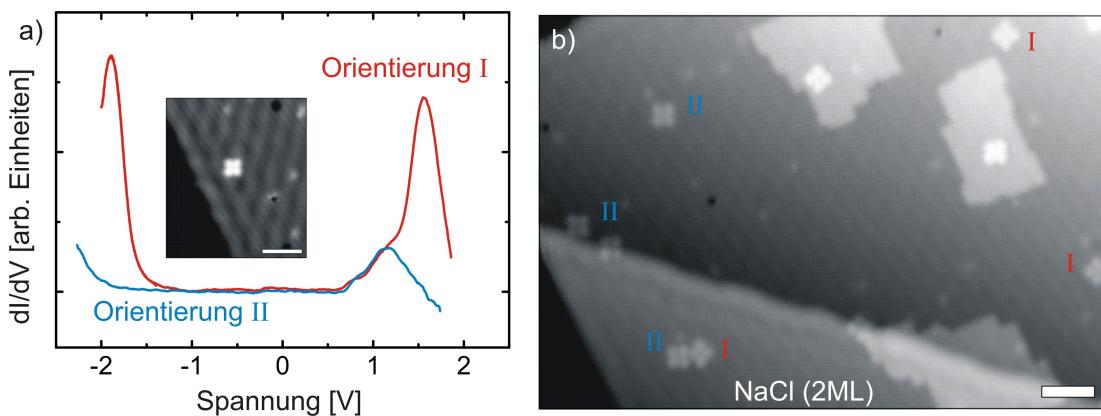


Abbildung 5.10.: a) dI/dV Kurven der beiden Orientierungen des F16ZnPc. Inset: Die Interface-Zustände werden nicht gestreut. b) Eine NaCl Insel mit Molekülen in den beiden unterschiedlichen Orientierungen. $V = 300$ mV, $I = 1$ pA, Markierungen: 40 Å.

nungsseiten die erwarteten Formen von a_{1u} und $2e_g$ Orbital. Trotz des neutralen Ladungszustandes unterscheidet sich das hier untersuchte fluorierte ZnPc jedoch wieder sehr stark vom unfluorinierten. Wieder ist keine Liganden-Resonanz zu erkennen, und die Orientierung hat einen deutlichen Einfluss auf die Lage der Resonanzen, ohne dass es einen Hinweis auf unterschiedliche Ladungszustände gibt. Auch für diese Moleküle könnte eine Untersuchung auf unterschiedlichen Substraten zu interessanten Ergebnissen führen, die zum Verständnis der Effekte durch die Dotierung beitragen können.

5.6. *F₁₆Kupfer-Phthalocyanin*

Auch das Kupfer-Phthalocyanin wurde in der fluorierten Version auf einer Doppellage NaCl auf Cu(111) untersucht. Das dI/dV Spektrum in Abbildung 5.11 a) zeigt Peaks bei etwa 1,2 V sowie bei -0,8 V. Bilder bei den jeweiligen Spannungen zeigen eine metallzentrierte Resonanz auf der negativen Spannungsseite (Abbildung 5.11 b)) und eine ähnliche Orbitalform wie bei den anderen Fluor-MPCs auf der positiven Spannungsseite (Abbildung 5.11 c)). Das Molekül ist sehr schwach an das Substrat gekoppelt, so dass es besonders bei positiven Vorspannungen sehr leicht über die Probe springt. Dies zeigt sich z.B. auch in Abbildung 5.11 c), wo das Molekül etwa in der Mitte des Bildes vermutlich ein wenig nach rechts gesprungen ist.

Die Arme der Moleküle liegen stets entweder parallel zu den Cl-Reihen, oder schließen einen Winkel von 45° oder 22,5° ein. Eine nähere statistische Auswertung der Ori-

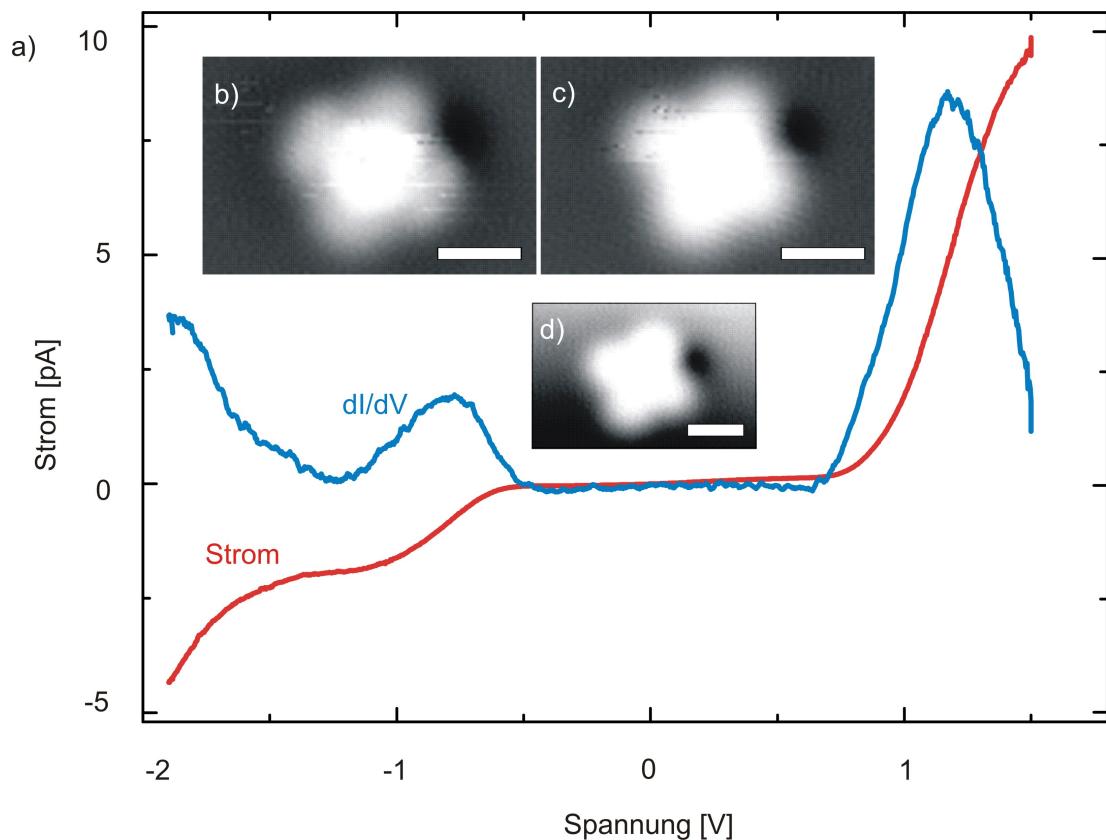


Abbildung 5.11.: a) dI/dV Spektrum von $F_{16}CuPc$. b) $V = -0,6\text{ V}$, $I = 1\text{ pA}$. c) in gap Bild bei $V = -0,4\text{ V}$, $I = 1\text{ pA}$. d) $V = 0,7\text{ V}$, $I = 1\text{ pA}$.

entierungen sowie der Adsorptionspositionen auf dem NaCl-Gitter erfolgte für diese Moleküle nicht.

Dieses Molekül wurde auch in der nicht-fluorierten Form auf verschiedenen Substraten untersucht und wird in den folgenden Kapiteln behandelt. Zusammenfassend für die Dotierung kann festgehalten werden, dass bei keinem der drei untersuchten Moleküle eine Resonanz auf den Armen mit einer bekannten Form auftritt. Die Bilder bei den Resonanzspannungen auf der positiven Seite zeigten aber alle die gleiche, kreuzförmige Struktur.

5.7. Titanoxid-phthalocyanin

Im Gegensatz zu den übrigen in dieser Arbeit behandelten Molekülen ist das Titanoxid-phthalocyanin nicht planar, sondern hat ein zusätzliches Sauerstoffatom, das aus der

Molekülebene herausragt. Es befindet sich über der Mitte des Molekülkomplexes, wo das Titanatom sitzt. Die TiOPcs wurden auf eine Doppellage NaCl auf einer Cu(111)-Probe aufgedampft. 78% der knapp 100 untersuchten Moleküle adsorbierten mit den Armen in einem 45° Winkel zu den Cl-Reihen. Bei den restlichen Molekülen lagen die Arme zumeist parallel zu den Salzreihen.

Abbildung 5.12 a) zeigt das dI/dV Spektrum des Moleküls mit einem peak bei -2,3 V sowie bei 1,3 V. Bilder bei der negativen Resonanz zeigen die typische HOMO-Gestalt des a_{1u} -Orbitals (Abbildung 5.12 c)). Auf der positiven Spannungsseite ist hingegen die vierfache Symmetrie aufgehoben: Am onset des peaks auf der positiven Spannungsseite zeigt sich ein zweifach symmetrisches Orbitalbild (Abbildung 5.12 d)), das für höhere Spannungen in eine vierfache Symmetrie übergeht (Abbildung 5.12 e)). Diese Symmetriereduzierung kann mehrere Ursachen haben. Das O-Atom kann sich beispielsweise während der Messung nicht zentral über oder unter dem Mittelpunkt des Moleküls befinden und so die vierfache Symmetrie reduzieren.

Eine weitere Möglichkeit wäre folgendes Bild: Das $2e_g$ -Orbital der Phthalocyanine ist bekanntermaßen zweifach entartet [40]. Die beiden Orbitale haben dabei dieselbe Form, sind jedoch um 90° gegeneinander gedreht [91]. Die mittels DFT berechnete Orbitalform gleicht Abbildung 5.12 d), was bedeuten könnte, dass die Entartung dieses Energieniveaus bei den zweifach symmetrischen Orbitalbildern aufgehoben ist. Dann wäre es nämlich möglich, in Abhängigkeit von der Vorspannung, zuerst nur in das eine, bei höheren Spannungen dann in beide Orbitale zu tunneln (Näheres dazu in Kapitel 6.3). Einige Moleküle streuen die interface Zustände, andere nicht, was bedeutet, dass nicht alle Moleküle auf dieser Oberfläche geladen sind. Dies ist nicht von der Orientierung der Arme relativ zum Substrat abhängig, wie Abbildung 5.13 a) zeigt. Möglicherweise hängt der Ladungszustand davon ab, ob das O-Atom der Oberfläche zu- oder abgewandt ist.

Einige der Moleküle zeigen bei Vorspannungen um 0,9 V eine vierfache, andere eine zweifache Symmetrie (Abbildung 5.13 b), c)). Dies ist unabhängig vom Ladungszustand des Moleküls. Um diesem Phänomen näher auf den Grund zu gehen, wurde ein Molekül mittels inelastischer Anregung (vgl. Abschnitt 2.4) auf der Oberfläche hin und her manipuliert. Dabei änderte sich die Orientierung der Arme nicht. Eine Auswertung der verschiedenen Adsorptionspositionen vor und nach jedem Sprung (Einzelheiten dazu in Abschnitt 6.2) ergab, dass die Mitte des Moleküls immer auf der gleichen Position relativ zum NaCl Gitter zum liegen kam. Somit sind die beiden Adsorptionspositionen in Abbildung 5.13 b) und c) im Hinblick auf die Symmetrie identisch. Dennoch zeigt sich in der einen Position eine vierfache, in der anderen eine zweifache Symmetrie. Dies konnte in einer Serie aus mehreren Sprüngen hin und zurück auf die jeweils gleichen Positionen

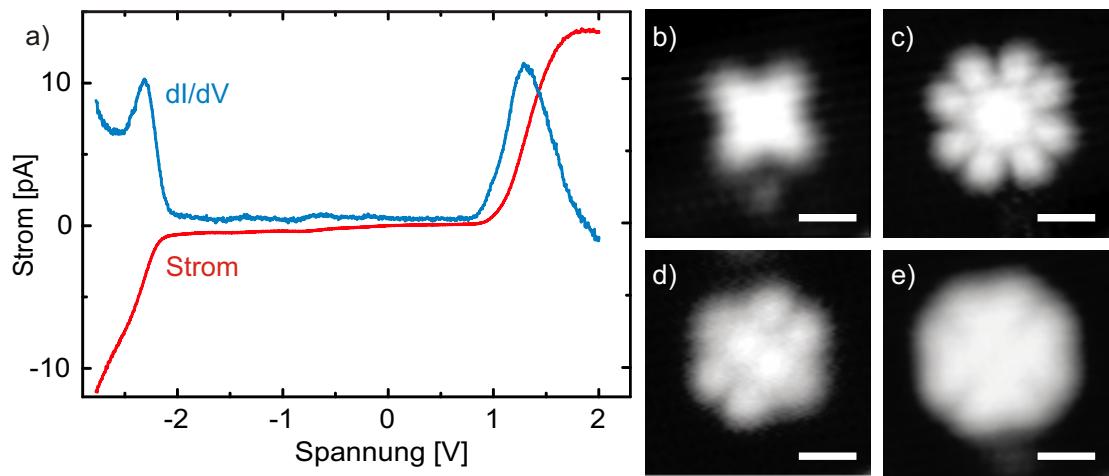


Abbildung 5.12.: a) dI/dV Spektrum von TiOPc. b) In gap Bild des Moleküls $V = 0,1$ V, $I = 0,5$ pA. c) $V = -2,3$ V, $I = 0,5$ pA. d) $V = 0,9$ V, $I = 0,5$ pA. e) $V = 1,2$ V, $I = 0,5$ pA. Markierungen: 10 Å.

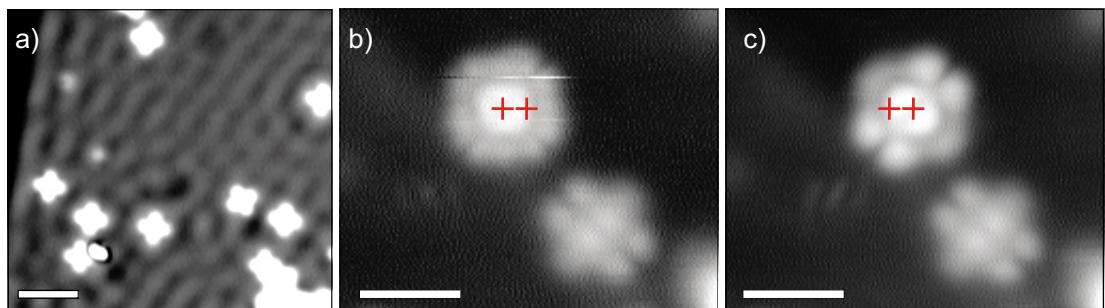


Abbildung 5.13.: a) Mehrere TiOPc Moleküle auf einer Salzinsel. Die Elektronenwellen werden nur von einigen Molekülen gestreut. $V = 0,05$ V, $I = 0,4$ pA, Markierung: 40 Å. Abhängig vom Adsorptionsplatz zeigt das Molekül entweder eine b) vierfache oder eine c) zweifache Symmetrie. $V = 0,86$ V, $I = 0,3$ pA bzw. 0,5 pA. Markierung: 20 Å.

rekonstruiert werden. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung begründet sich in der Tatsache, dass das O-Atom aus der Molekülebene heraussteht. Dadurch ergeben sich zwangsläufig zwei unterschiedliche Adsorptionsmöglichkeiten: Der Sauerstoff ist der Oberfläche entweder zu- oder abgewandt. Ist er der Oberfläche zugewandt, kann sich das Molekül möglicherweise durch die schwache Kopplung an das Substrat drehen und erzeugt so eine scheinbar vierfache Symmetrie in den Resonanzbildern. Die Bilder mit der vierfachen Symmetrie lassen auch eine solche Hin- und Herdrehung um 90° während des scans vermuten.

Das andere Molekül darunter zeigt stets die zweifache Symmetrie, wobei die Elektronendichte über dem Arm, der dem oberen Molekül zugewandt ist, höher ist als über dem anderen Arm. In Abbildung 5.13 c) liegen die beiden Moleküle näher zusammen. Möglicherweise reicht der Einfluss des anderen Moleküls in diesem Abstand bereits aus, dass sich die Elektronen der beiden Moleküle so abstoßen, dass das obere Molekül in der energetisch günstigeren Orientierung gehalten wird.

Dieses Molekül stellt in der Serie der untersuchten MPcs eine Besonderheit dar: Es befinden sich in seinem Zentrum nicht ein einzelnes, sondern zwei Atome: Ti und O. Deshalb ist es das einzige nicht-planare, das im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde. Das DI/dV-Spektrum sowie die Resonanzbilder bei negativer Spannung zeigen zunächst keine Besonderheiten. Die Peaks sind klar zu erkennen und das a_{1u} -Orbital zeigt die erwartete Form. Auf der positiven Spannungsseite ist dagegen eine Symmatriereduzierung in den Resonanzbildern zu erkennen, und der Ladungszustand variiert zunächst ohne erkennbares System. Dies könnte der nicht-planaren Struktur dieses Moleküls und den damit verbundenen unterscheidbaren zwei Adsorptionsgeometrien geschuldet sein. Diese Symmatriereduzierung wird in Kapitel 7 für ein anderes Molekül von entscheidender Bedeutung sein.

5.8. Kupfer-Naphthalocyanin

Das Kupfer-Naphthalocyanin unterscheidet sich von den anderen Metall-Phthalocyaninmolekülen in der Größe. An jedem Arm befindet sich noch ein weiterer Benzolring, wie das inset in Abbildung 5.14 zeigt. Tatsächlich erscheinen bereits in den in-gap STM Bildern (Abbildung 5.14 d)) die Moleküle größer als die Metallphthalocyanine. Dies hat zur Folge, dass die Elektronen des Moleküls über einen größeren Raum ausgeschmiert sind. Da die Coulombblockade proportional zu Fläche des Plattenkondensators ist (siehe Abschnitt 2.5.4), erwartet man bei diesen Molekülen in den DI/dV Spektren eine kleinere Energielücke zwischen HOMO- und LUMO-peak als bei ansonsten gleichen

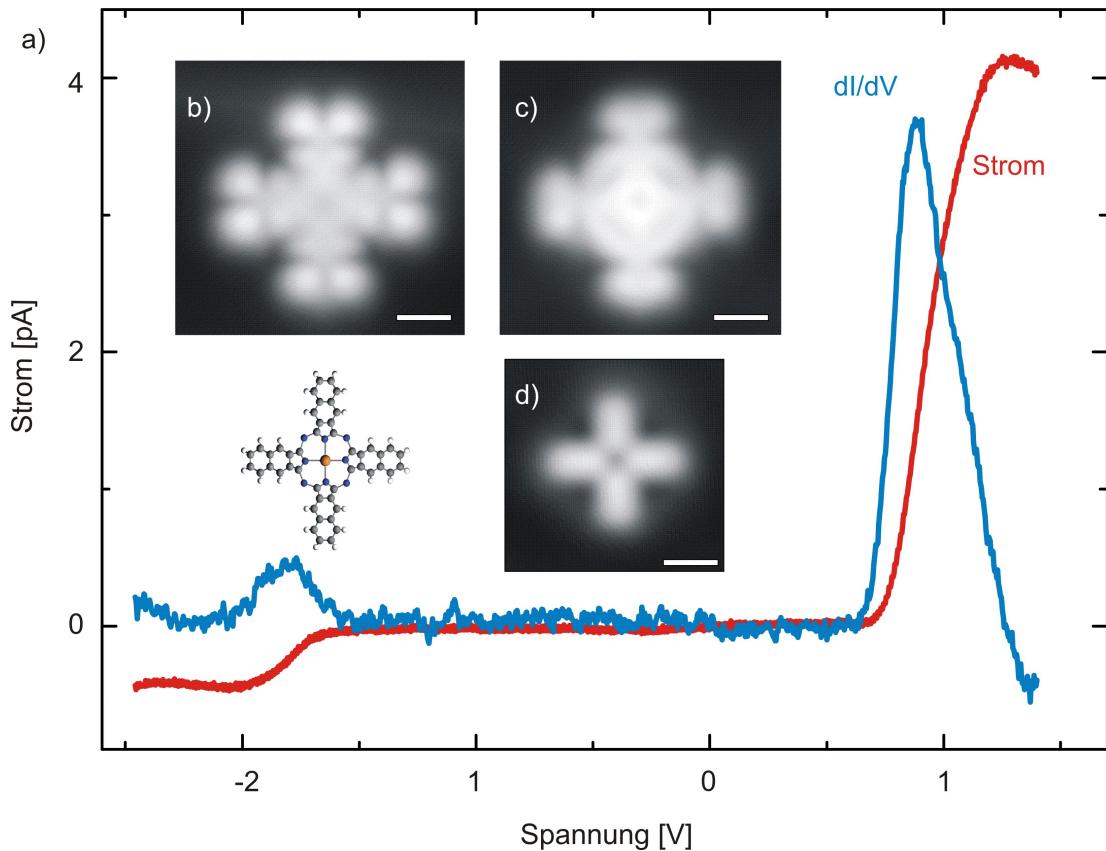


Abbildung 5.14.: a) dI/dV Spektrum von CuNaphthalocyanin (Inset) auf einer Doppelage NaCl auf Cu(111), b) $V = -1,7$ V; c) $V = 0,7$ V; d) $V = 0,1$ V, Markierung: 10 \AA , $I = 12 \text{ pA}$.

Molekülen mit kürzeren Armen.

5.8.1. auf einer Doppelage NaCl auf Cu(111)

Die Moleküle wurden zunächst auf einer Doppelage NaCl auf einer Cu(111)-Probe untersucht. Das dI/dV Spektrum in Abbildung 5.14 a) zeigt je einen peak bei etwa 0,9 Volt sowie bei -1,8 Volt. Damit beträgt die Energielücke etwa 2,7 V. Bilder bei den Resonanzspannungen (Abbildung 5.14 b) und c)) zeigen die Orbitalstruktur von HOMO und LUMO. Auf den Armen gleicht diese wie zu erwarten den Orbital- sowie DFT-Bildern des free-base-Naphthalocyaninmoleküls [25].

Auch die Orientierung der Arme zu den NaCl-Reihen wurde untersucht. 67% der Moleküle adsorbierten mit den Armen parallel zu den NaCl-Reihen. Bei etwa 20% schlossen die Arme mit den Salzreihen einen Winkel von 45° ein. In der Orientierung dazwi-

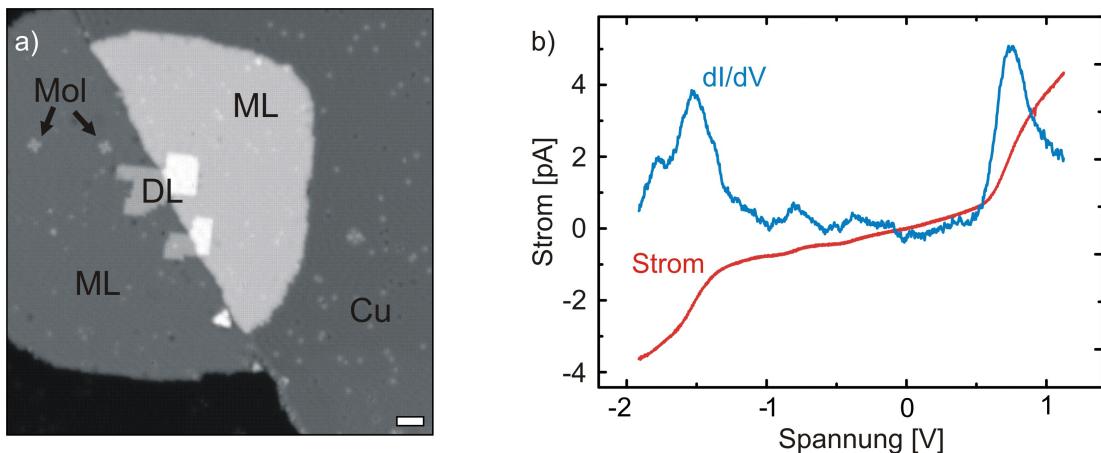


Abbildung 5.15.: a) Überblicksbild der Cu(111) Probe mit einer Kochsalzinsel aus einer Monolage (ML) sowie einer Doppellege (DL). Zwei Moleküle (Mol) liegen auf der Monolage. Markierung: 50 Å. b) dI/dV Spektrum des Naphthalocyaninmoleküls auf einer Monolage NaCl.

schen, also mit einem Winkel von 22° zwischen Armen und NaCl-Reihen kamen etwa 9% zum liegen. Die Übrigen der insgesamt 144 untersuchten Moleküle wurden in anderen Adsorptionspositionen gefunden. Dies bedeutet, dass die Moleküle eine möglichst symmetrische Orientierung auf dem Salzgitter bevorzugen.

5.8.2. auf einer Monolage NaCl auf Cu(111)

Bei der selben Präparation wurden die Moleküle auch auf einer Monolage Kochsalz auf Cu(111) untersucht. Abbildung 5.15 a) zeigt ein STM Bild der Kupferprobe mit einer Stufenkante, an denen das Wachstum der NaCl-Inseln beginnt. Zu sehen ist eine Monolage (ML) rechts und links der Kupferkante, zwei kleinere Inseln aus einer Doppellege (DL) sowie zwei Moleküle (Mol) auf der Monolage. Das dI/dV Spektrum (Abbildung 5.15 b)) zeigt einen peak bei etwa 0,8 V sowie einen bei -1,5 V. Die Energielücke ist mit 2,3 V also kleiner als auf der Doppellege. Dies leuchtet aufgrund der kapazitiven Entkopplung vom Metallsubstrat auch ein: In der Modellvorstellung eines Plattenkondensators ist die Kapazität bei einer Monolage durch den geringeren Abstand der „Kondensatorplatten“ höher, die „Ladungsenergie“ damit geringer. Es wird also weniger Energie und damit Spannung benötigt, um in die jeweiligen Transport-Energieniveaus zu tunnen.

Interessanterweise ist die elektronische Entkopplung der Moleküle von der Metallprobe auf einer Monolage schon so gering, dass keine Orbitalbilder mehr gemessen werden

können. Diese stärkere Kopplung lässt sich auch im Spektrum erkennen: Die peaks sind bei vergleichbarem Strom viel kleiner und zudem stärker ausgeschmiert als bei Molekülen auf einer Doppellage NaCl. Auch die Stromkurve ist zwischen den peaks im dI/dV Spektrum nicht konstant bei null, sondern zeigt einen leichten Anstieg mit der Spannung.

Wie eingangs angesprochen, wurde mit diesem Molekül auch die Größe verändert. Die Orbitalbilder stimmen gut mit den free-base-Orbitalbildern überein, was zeigt, dass auch bei diesen Molekülen das zentrale Metallatom die Form der jeweiligen Orbitale nicht beeinflusst. Die Energielücke ist wie erwartet kleiner als bei den bisher untersuchten MPcs, im folgenden Kapitel wird dies näher quantifiziert werden. Diese wird auch durch die Zahl der NaCl-Lagen beeinflusst: Die Entkopplung vom Metallsubstrat ist bei lediglich einer Lage Unterschied schon deutlich anders, die Energielücke variiert um 0,4 eV.

5.8.3. auf einer Doppellage NaCl auf Cu(100)

Das gleiche Molekül wurde auch auf eine Doppellage NaCl auf Cu(100) aufgedampft. Wie bereits erwähnt, ist die Austrittsarbeit auf diesem Substratsystem niedriger als bei NaCl/Cu(111), und das Fermi niveau liegt damit bei einer etwas höheren Energie. In Kombination mit der kleinen Energielücke dieses Moleküls könnte man erwarten, dass es auf diesem Substrat dauerhaft geladen ist. Ein Hinweis dafür wäre eine Reduzierung der Symmetrie von D_{4h} auf D_{2h} , wie sie bereits bei Kupferphthalocyanin auf NaCl auf Cu(100) beobachtet wurde [70]. Zudem müsste die NIR zu höheren Spannungen verschoben werden, da die Coulombbarriere des einfach besetzten Zustandes höher ist als wenn dieser unbesetzt ist.

Die meisten Moleküle adsorbierten in der polaren Orientierung, parallel zu den Cl-Reihen auf den NaCl Inseln. Abbildung 5.16 zeigt ein typisches Spektrum für ein Kupfernaphthalocyanin auf NaCl auf Cu(100). Der peak auf der positiven Spannungsseite liegt bei etwa 0,6 V, also etwa 300 mV niedriger als auf einer Doppellage NaCl auf Cu(111). Diese Differenz stimmt in Betrag und Vorzeichen genau mit der bei MgPc auf den beiden Substraten gemessenen überein (Vgl. Kapitel 5.1). Bilder bei der Resonanz zeigen eine vierfach symmetrische Form, wie sie bereits in Abschnitt 5.8.2 auf Cu(111) beobachtet wurde. Es lässt sich also schließen, dass das Molekül in dieser Orientierung nicht geladen ist, sondern im neutralen Ladungszustand auftritt. In einigen wenigen Fällen (etwa 15%) adsorbiert das Molekül jedoch in der unpolaren Orientierung (Abbildung 5.17 a), b)). Ist dies der Fall, sieht das Spektrum sowie das Resonanzbild auf der positiven Spannungsseite anders aus. Abbildung 5.17 d) zeigt ein Spektrum eines

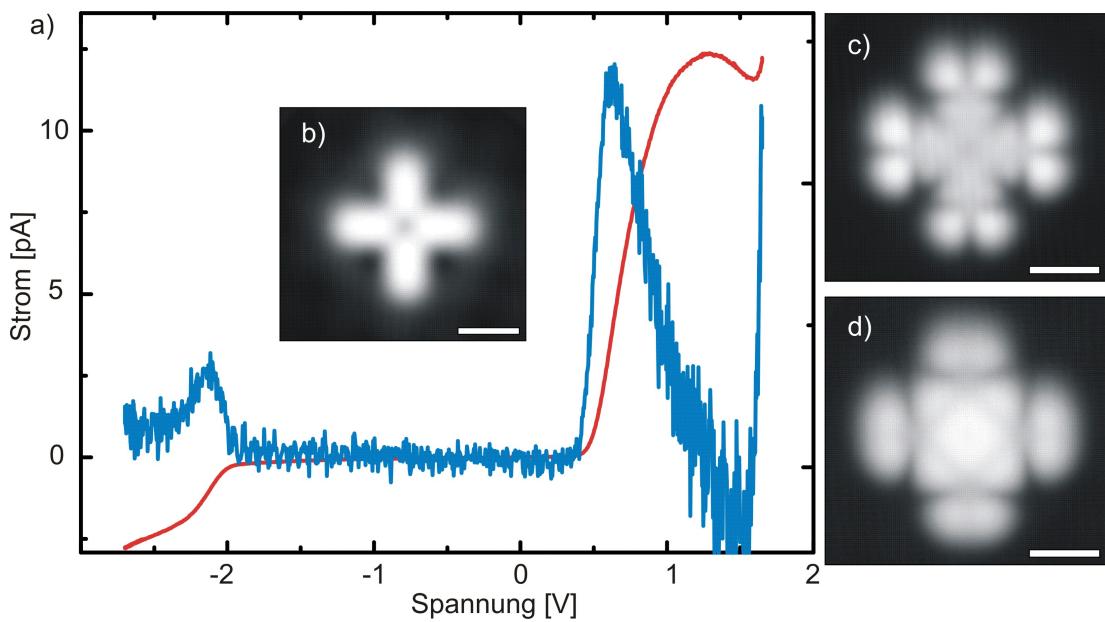


Abbildung 5.16.: a) Spektrum von Kupfernaphthalocyanin auf NaCl auf Cu(100). b) In gap Bild bei $V = 0,2$ V. c) Bei der Resonanz auf der negativen Spannungsseite zeigt das HOMO die erwartete Form. $V = -2$ V. d) Auf der positiven Spannungsseite erscheint das Moleköl vierfach symmetrisch mit der bereits bekannten Form (siehe oben). $V = 0,5$ V, $I = 4,9$ pA, Markierung = 10 Å für alle Bilder.

solchen Moleküls. Die Resonanz liegt hier deutlich höher, bei etwa 1,25 V. Dies ist bereits ein deutlicher Hinweis, dass dieses Moleköl geladen ist. Abbildung 5.17 f) zeigt, wie Abbildung 5.17 c), ein Laplace-gefiltertes¹ Bild eines solchen Moleküls. Dieser Filter dient dazu, Kanten stärker hervorzuheben. Deutlich zu erkennen ist hier die reduzierte Symmetrie mit der horizontalen Knotenebene. Damit ist klar, dass das Kupfernaphthalocyaninmoleköl in dieser Orientierung geladen ist, in der anderen dagegen nicht. Dieser Ladungszustand ist zudem stabil, eine Hysterese oder ein anderweitiges Umschalten, wie es beispielsweise bei MnPc (Kapitel 5.6) beobachtet wurde, tritt hier nicht auf. Dies zeigt, dass bei der Betrachtung der Ladungszustände und der dazugehörigen Parameter die Adsorptionsgeometrie eine entscheidende Rolle spielen kann. In diesem Fall entscheidet allein die Orientierung über den Ladungszustand des Moleküls.

¹Das Bild wurde hochpass-gefiltert (Laplace-Filter). Dies dient dazu, Kanten in den Bildern stärker hervorzuheben.

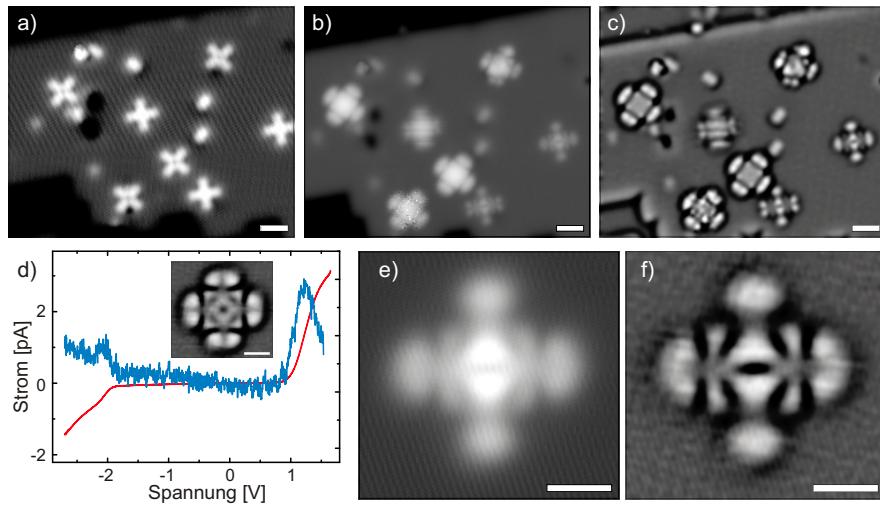


Abbildung 5.17.: a) Mehrere Kupferphthalocyanine auf einer Salzinsel auf Cu(100). V = 0,2 V, I = 4,9 pA. b) Bei V = 0,9 V zeigen sich die unterschiedlichen Ladungszustände in Abhängigkeit von der Orientierung. c) Laplace-gefiltertes Bild. I = 4,9 pA, Markierungen = 20 Å. d) Spektrum des geladenen Moleküls. Inset: Bei der negativen Resonanz zeigt das Molekül die bekannte HOMO-Form (Laplace-gefiltert). V = -2 V, I = 4,9 pA, Markierung = 10 Å. e) Bild bei der NIR. f) Im Laplace-gefilterten Bild ist die zweifache Symmetrie deutlich zu erkennen, die auf den Ladungszustand (-1) hindeutet. V = 0,9 V, I = 4,9 pA, Markierung = 10 Å.

5.9. Kupfer-Phthalocyanin auf NaCl auf Cu(111)

Auch die Kupfer-Phthalocyaninmoleküle wurden auf einer Doppelage NaCl auf Cu(111) untersucht. Die Moleküle adsorbierten größtenteils mit einem Winkel von 45° zu den Cl-Reihen auf den Salzinseln.

Um die Spektren und Bilder des CuPc Moleküls zu verstehen, müssen zunächst dessen Orbitale betrachtet werden. Abbildung 5.18 zeigt ein stark vereinfachtes Schema der Energieniveaus dieses Moleküls. Aufgrund der ungeraden Elektronenzahl von Cu gibt es ein SOMO. Aus früheren Messungen an diesem System wissen wir [79], dass das zweifach entartete $2e_g$ -LUMO als Superposition der beiden Orbitale abgebildet wird. Dies wird im folgenden Kapitel von großer Bedeutung sein. Bei diesem Substratsystem liegt das Fermi niveau der Probe zwischen dem SOMO und dem LUMO des CuPc-Moleküls (Vgl. Abb. 5.18).

Im Rahmen dieser Arbeit konnte nun auch das SOMO im dI/dV Spektrum energetisch lokalisiert und abgebildet werden. Abbildung 5.19 zeigt ein dI/dV Spektrum über ei-

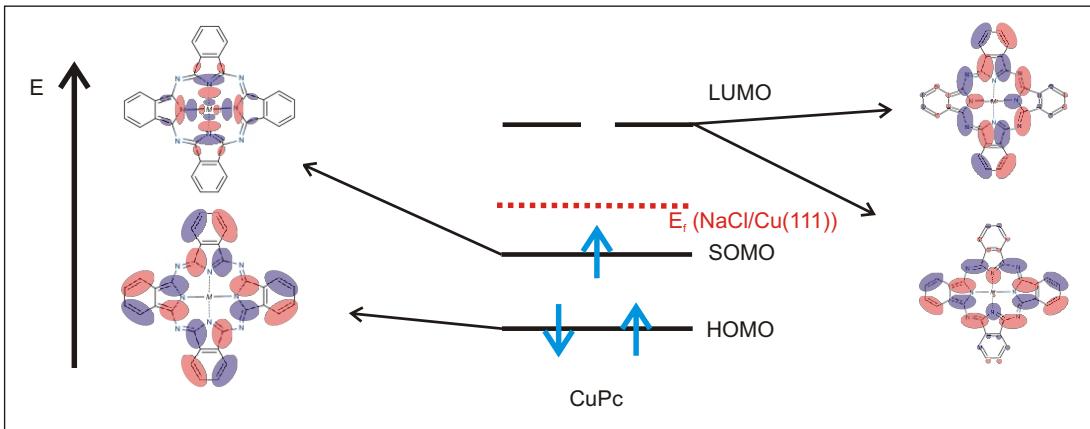


Abbildung 5.18.: Grobes Schema der Energieniveaus des Cu-Pc Moleküls (nach [40]). Das Fermi-Energielevel von NaCl/Cu(111) liegt zwischen SOMO und LUMO. Orbitalbilder nach [39, 91].

nem Molekül. Auf der negativen Spannungsseite befindet sich bei -2,1 V das HOMO des CuPc. Abbildungen bei der entsprechenden Vorspannung zeigen die erwartete Orbitalstruktur, die mit der Form der übrigen untersuchten MPcs sowie mit der mittels DFT berechneten Struktur (Abb. 5.18) sehr gut übereinstimmt. Bei positiven Vorspannungen ergeben sich zwei nahe beieinander liegende Peaks, die den Tunnelkanälen des zweifach entarteten LUMO (0,95 V) und des SOMO (1,4 V) entsprechen. Auch hier zeigen die STM-Bilder bei den entsprechenden Spannungen wieder eine gute Übereinstimmung zu den theoretisch vorhergesagten Strukturen. Die Energielücke beträgt somit etwa 3 V und ist wie erwartet größer als beim Kupfer-Naphthalocyanin.

Ein Bild bei sehr geringer Vorspannung und etwas höherem Strom-setpoint lässt die standing wave patterns der interface states (Vgl. Abschnitt 2.5.5) gut erkennen (Abb. 5.19 f)). Diese werden von den Molekülen nicht gestreut, was ein klarer Hinweis darauf ist, dass die Moleküle auf diesem Substrat nicht geladen sind.

Diese Zuordnung der Orbitale zu den Peaks im dI/dV-Spektrum ist jedoch a priori nicht einleuchtend. Denn ausgehend vom HOMO folgt eigentlich zunächst das SOMO (Vgl. Abb. 5.18), [40]. Der Grund hierfür liegt in der Coulombbarriere (siehe Kapitel 2.5.4). Betrachtet man die DFT-Berechnungen der geometrischen Struktur der Orbitale von K.A. Nguyen und R. Pachter [91], sowie die Orbitalbilder bei positiver Vorspannung 5.19, so stellt man fest, dass das SOMO-Energieniveau sehr stark über dem zentralen Kupferatom lokalisiert ist, das entartete LUMO dagegen über die Liganden ausgeschmiert. Damit ist die Coulombbarriere für die Tunnel elektronen beim SOMO (kleines R) erheblich größer als beim LUMO (großes R), und der Strom fließt

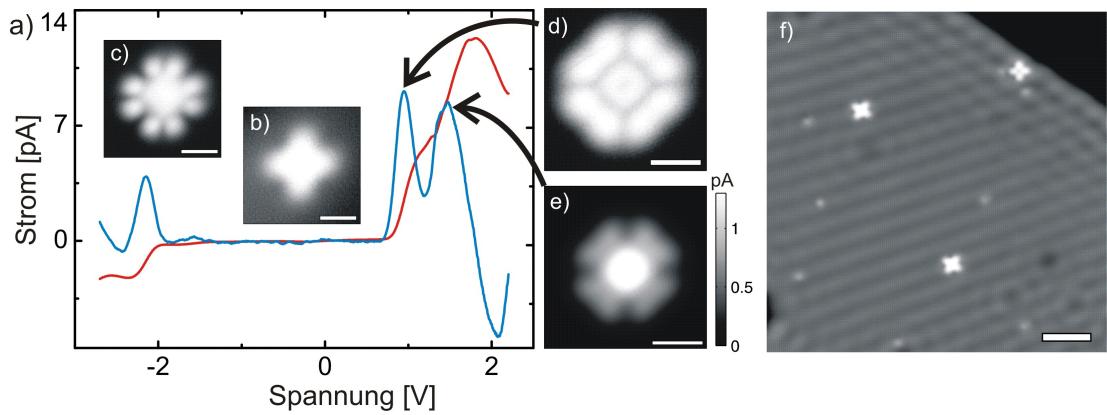


Abbildung 5.19.: Ein typisches dI/dV -Spektrum des CuPc-Moleküls auf einer Doppel-lage NaCl auf Cu(111). Die Peaks können von links nach rechts dem HOMO, LUMO und SOMO des CuPc zugeordnet werden. Bilder bei den jeweiligen Spannungen zeigen die laterale Struktur der Orbitale: b) $V = 0,2$ V, $I = 1,1$ pA; c) $V = -1,9$ V, $I = 3$ pA; d) $V = 0,8$ V, $I = 1,1$ pA; e) Stromsignal im constant height mode bei $V = 1,4$ V. Skala: 10 Å. f) Streubild bei $V = 0,05$ V, $I = 50$ pA, Markierung: 40 Å.

nicht durch das ursprünglich nächsthöhere Energieniveau, sondern durch das entartete darüber.

Hier ist nun ein direkter Vergleich zum Kupfer-Naphthalocyanin möglich. Die Zahl der Salzlagen sowie das Substrat sind gleich, lediglich die Arme des Moleküls sind um einen Kohlenstoffring länger. Wie erwartet ist die Energielücke größer, und zwar um 0,3 V. Der Einfluss der Molekülgröße ist damit etwas geringer als der der NaCl-Lagen Anzahl. Zudem konnte an diesem Molekül gezeigt werden, dass die Reihenfolge der Energieniveaus unter Umständen beim geladenen Molekül anders sein kann als beim ungeladenen, wie bereits am Ende von Abschnitt 2.5.4 erläutert. Sind die Coulombbarrieren unterschiedlich groß, werden die Niveaus im Spektrum bei entsprechend unterschiedlichen Vorspannungen sichtbar. Hier zeigt sich ein großer Vorteil des STM: Durch die Möglichkeit, die Resonanzen ortsaufgelöst darzustellen, ist eine eindeutige Zuordnung zu den Orbitalen möglich.

5.10. Kupfer-Phthalocyanin auf NaCl auf Cu(311)

Die gleichen Moleküle wurden auch auf einer Doppel-lage NaCl auf einer Cu(311)-Probe untersucht. Diese Kupferoberfläche besitzt im Gegensatz zu (111)- oder (100)-

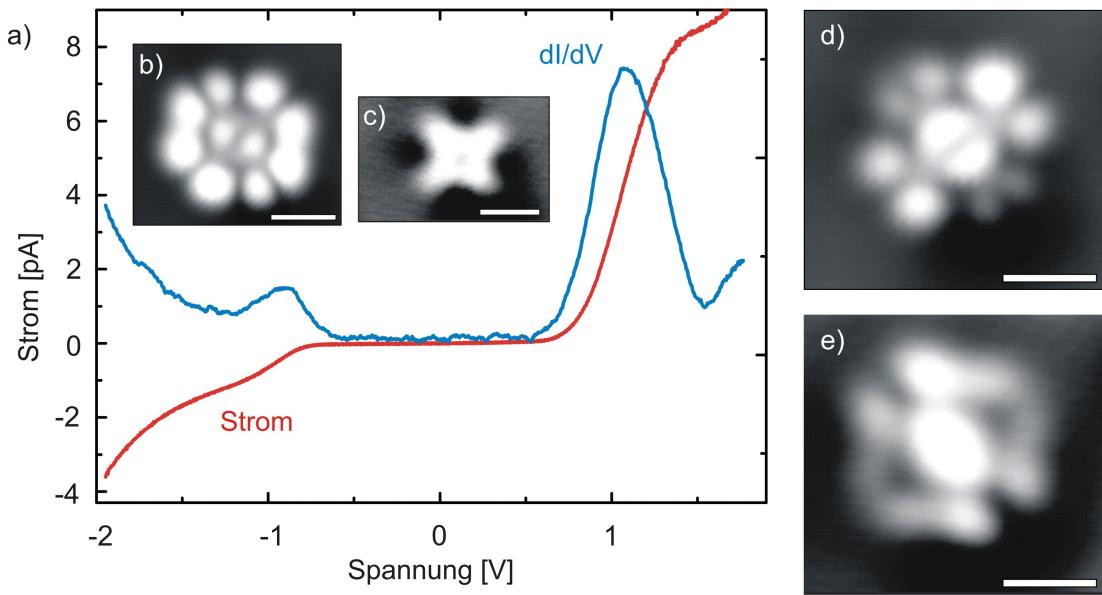


Abbildung 5.20.: a) dI/dV Spektrum. b) $V = -0,7$ V, c) $V = 0,4$ V, d) $V = 0,6$ V
e) $V = 1,8$ V. $I = 12$ pA. Markierung: 10 Å.

terminierten Oberflächen intrinsische Stufenkanten mit einem Abstand von jeweils 1,1 Å. Sie ist damit nicht vierfach symmetrisch. Das Kochsalz wächst jedoch auch hier in einer Doppel Lage mit einem nächsten Nachbarabstand von 4,23 bzw. 3,48 Å. Abbildung 5.20 a) zeigt das dI/dV Spektrum des Moleküls auf einer Kochsalzinsel mit einem Peak bei 1,1 V und einem bei -0,9 V. Im in-gap Bereich zeigt das Molekül die bekannte und erwartete kreuzförmige Gestalt (Abbildung 5.20 c)), im Bereich der negativen Resonanz jedoch eine bisher unbekannte Form. Sie gleicht weder dem SOMO noch dem HOMO der übrigen Moleküle, ähnelt aber sehr stark der Orbitalform, wie sie vor kurzem von CuPc auf InAs(111)A beobachtet wurde [94]. Dort musste das Molekül allerdings mit zwei In_{ad} Atomen fixiert werden, da es auf der Halbleiteroberfläche zu mobil war. Es könnte sich bei dieser Form um eine Superposition zweier oder mehrerer Orbitale handeln, die bei dieser Resonanzspannung gleichermaßen sichtbar werden.

Auch Bilder bei positiven Resonanzspannungen zeigen eine unerwartete Form: Am Onset des dI/dV -Peaks bei etwa 600 mV ist die vierfache Symmetrie (D_{4h}) des Moleküls auf eine zweifache Symmetrie (D_{2h}) reduziert (Abbildung 5.20 d)). In der Mitte ist eine deutliche Knotenebene in Richtung zweier gegenüberliegender Arme erkennbar. Bei einer Vorspannung, die der rechten Flanke des Peaks entspricht, erscheint das Molekül ebenfalls zweifach symmetrisch, jedoch nun um 90° gedreht (Abbildung 5.20 e)). Obwohl das NaCl-Gitter ebenso wie das Molekül vierfach symmetrisch ist, kann nicht

ausgeschlossen werden, dass die niedrigere Symmetrie der Cu(311)-Oberfläche darunter noch einen ausreichend großen Einfluss auf die Orbitalbilder hat und so die Symmetrie reduziert.

53% der Moleküle adsorbierten in der polaren Richtung mit den Armen parallel zu den NaCl-Reihen, 39% in der unpolaren Richtung, parallel zu den Inselkanten, nur wenige in anderen Orientierungen. Die zweifache Symmetrie in den Orbitalbildern konnte bei beiden Orientierungen beobachtet werden, so dass sie nicht eindeutig auf einen substratinduzierten Effekt zurückzuführen ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Symmetriereduzierung ausführlich untersucht und wird in Kapitel 6 behandelt werden. Hier wurde als einziger Parameter zum vorhergehenden Kapitel die Terminierung der Kupferprobe von (111) auf (311) geändert. Dies entspricht einer Erhöhung des Fermi niveau auf der Probenseite, da die unterschiedlich terminierten Kupferkristalle verschiedene Austrittsarbeiten besitzen. Damit wurde das Fermi niveau in Richtung der unbesetzten Niveaus verschoben. Höchstwahrscheinlich wurde also ein nicht voll besetztes Energieniveau bereits unter das Fermi niveau geschoben und das Molekül dadurch geladen. Denn auch auf NaCl/Cu(100), das ebenfalls eine niedrigere Austrittsarbeit hat als NaCl/Cu(111), ist das CuPc negativ geladen [70]. Da es auf der Cu(311)-Oberfläche keine interface states gibt, kann der Ladungszustand jedoch nicht anhand des Streumusters bestimmt werden.

Das Ergebnis dieser auf den ersten Blick kleinen Änderung ist eindrucksvoll: Die vierfache Molekülsymmetrie wird auf eine zweifache Symmetrie reduziert. Wie in Kapitel 5.7 angesprochen, könnte dies ein Hinweis darauf sein, dass die Entartung des $2e_g$ -Niveaus aufgehoben ist, und somit beide Orbitale getrennt abgebildet werden können. Die Klärung dieser Frage wird unter anderem Gegenstand des Kapitels 7 sein.

5.11. Allgemeines

Die Moleküle, die in dieser Arbeit untersucht wurden, unterschieden sich zum Teil nur in einem einzigen Atom in der Mitte des Molekülkomplexes. Die meisten dieser Atome stammen aus der Serie der Übergangsmetalle (Abbildung 5.21). Die Besonderheit dieser Elemente besteht darin, dass von links nach rechts im Periodensystem die Schalen nicht mehr nach dem einfachen Schema ns, np, nd, nf aufgefüllt werden, sondern dass vor dem Füllen der 3d Schale, die in der untersuchten Reihe mit Elektronen gefüllt wird, die 4s Schale bereits voll ist [95]. Dies bedeutet, dass unter Umständen räumlich weiter äußere Schalen bereits gefüllt sind, während eine weiter innen liegende noch teilweise unbesetzt ist.

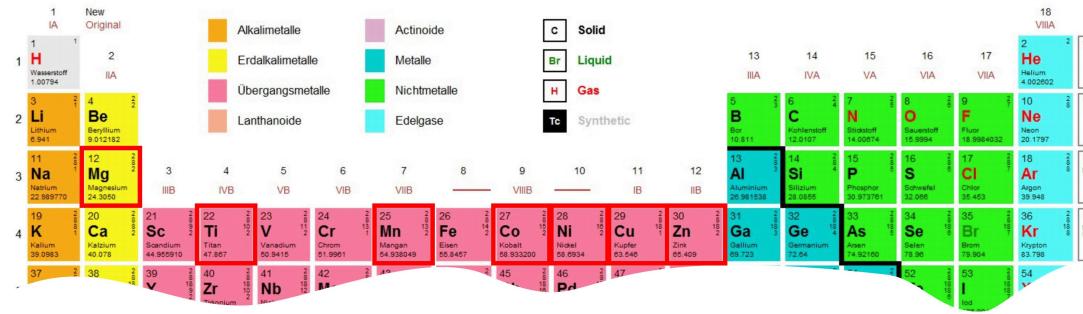


Abbildung 5.21.: Es wurden hauptsächlich Moleküle mit 3d-Übergangsmetallen in der Mitte untersucht. Aus [96].

Wie Abbildung 5.22 a) zeigt, ist das a_{1u} -Orbital in allen vier untersuchten Metall-Pc-Molekülen auf NaCl(2ML) auf Cu(111) bei etwa -2 V identifizierbar. Das $2e_g$ -Orbital liegt bei Mg-, Ni-, TiO- und CuPc bei etwa 1 V. Lediglich beim MnPc tunneln die Elektronen stattdessen über das a_{1g} -Orbital. Die theoretische Vorhersage, dass die Lage der Energieniveaus bei NiPc und MgPc sehr ähnlich ist [40], konnte im Experiment bestätigt werden. Beim CuPc lag im Experiment das $2e_g$ -Orbital jedoch etwas unterhalb der anderen beiden Moleküle, während die theoretische Berechnung dieses Energieniveaus höher ansiedelt.

Der Einfluss des zentralen Metallatoms auf die NIR und PIR des Moleküls ist also eher gering. Bei allen MPcs außer MnPc lag das $2e_g$ -Orbital über dem Fermi niveau der untersuchten Substrate, das a_{1u} -Orbital darunter. Bilder bei der Spannung der NIR bzw. PIR zeigen stets die entsprechende Orbitalform, selbst wenn, wie bei CuPc oder NiPc eigentlich ein SOMO vorhanden ist. Bei der Untersuchung dieser Moleküle mit einer DBTJ ist also nicht nur entscheidend, welche Orbitale im gasförmigen Zustand um die Fermienergie liegen, sondern auch, wie stark diese lokalisiert sind. Denn die Coulombbarriere dominiert die energetische Reihenfolge der Orbitale, die zum Elektronentransport beitragen.

Eine Sonderrolle nimmt das MnPc ein: Dort tritt, wie bei CuPc auf NaCl/Cu(100), eine Ladungsbistabilität auf, wie sie in Kapitel 4.3 behandelt wird. Während das a_{1u} -Orbital mit -2 V bei etwa der gleichen Energie liegt wie bei den anderen untersuchten MPcs, ist das $2e_g$ -Orbital so nahe bei der Fermienergie des Substrats, dass es bei positiven Spannungen besetzt und unter E_F geschoben wird. Damit ist in den Bildern bei der NIR bereits das SOMO zu sehen.

Die Adsorptionsposition wird von der Art des Metallatoms beeinflusst. Während bei einigen Molekülen lediglich eine Orientierung von 0° bzw. 45° zu den Cl-Reihen auftritt,

5. Verschiedene Metall-Phthalocyanine

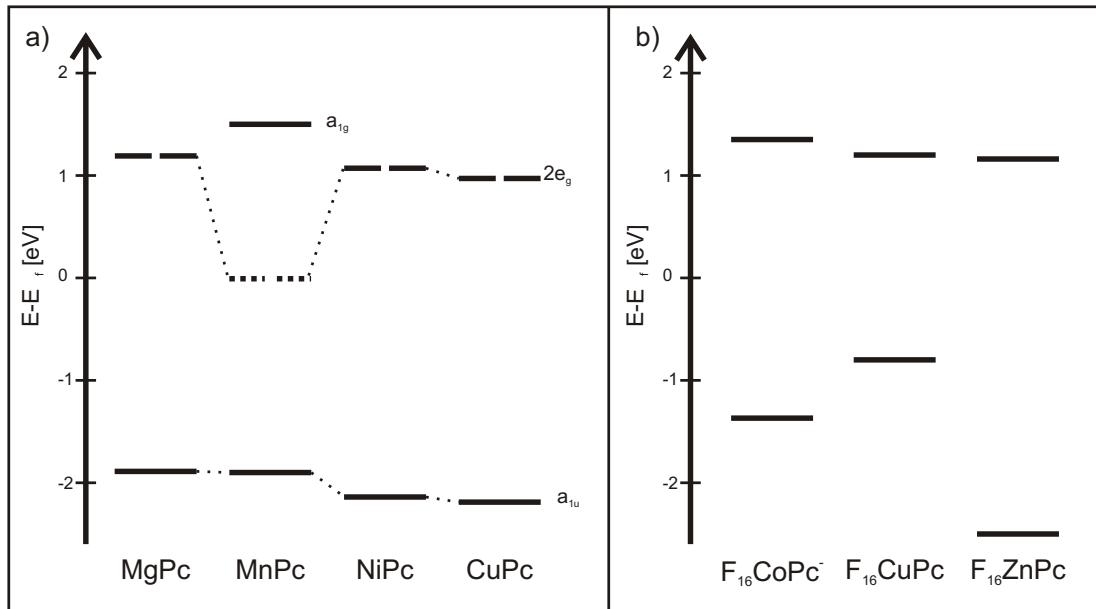


Abbildung 5.22.: Die Lage der Resonanzen in der dI/dV Spektroskopie für verschiedene
a) Metall-Pcs, b) fluorierte Metall-Pcs auf einer Doppelage NaCl auf
Cu(111). Bei V = 0 V liegt die Fermienergie des jeweiligen Substrats.

adsorbieren andere in beiden Orientierungen. Ein Sonderfall ist bei MgPc zu beobachten: Unabhängig vom Substratsystem rotiert das Molekül zwischen zwei Orientierungen von 20° Differenz, wenn die Vorspannung einer Resonanz entspricht.

Auch zwischen Adsorptionsposition und Lage der Energieniveaus besteht ein Zusammenhang. Während CuPc auf NaCl/Cu(111) fast nur in der Orientierung 45° zu den Cl-Reihen auftritt, wird bei CuPc auf NaCl/Cu(100) die Energie des $2e_g$ -Orbitals von der Orientierung des Moleküls (45° oder 0° zu den Cl-Reihen) auf der Oberfläche so stark beeinflusst, dass es je nach Orientierung unter die Fermienergie geschoben werden kann, wie im nächsten Kapitel gezeigt wird.

Bei den fluorierten Metall-Pcs (Abbildung 5.22 b)) ist die Interpretation weit schwieriger. Da es zu diesen Molekülen bislang noch keine theoretische Arbeit gibt, können diese Moleküle nur untereinander verglichen werden. Die Bilder bei den Resonanzen zeigen keine charakteristischen Orbitalbilder mit Knoten und Bäuchen, die Kreuzstruktur bleibt bei nahezu allen Spannungen bei allen Molekülen erhalten. Auf der negativen Spannungsseite bei $F_{16}CoPc$ sowie auf der positiven Spannungsseite bei $F_{16}CuPc$ ist eine metallzentrierte Resonanz zu erkennen. Aus den Bildern ist jedoch nicht eindeutig zu erkennen, ob es sich hierbei wirklich um die gleichen Orbitale handelt.

Die Dotierung der Moleküle mit Fluor-Atomen beeinflusst die Lage und vermutlich auch die Form der Orbitale also weitaus stärker als der Austausch des zentralen Metallatoms. Die Elektronegativitäten von Wasserstoff und Fluor unterscheiden sich um etwa 3,8. Das heißt, dass das Fluor aufgrund seiner höheren Elektronegativität die Elektronen stärker an sich bindet und so die Kohlenstoffatome lokal eine positivere Ladung haben als beim Wasserstoff-terminierten Pc. Da H und F nur die σ -Bindungen beeinflussen, nicht aber die π -Bindungen, sollte die Orbitalform der Moleküle gleich bleiben. Sicher ist jedoch, dass die Niveaus zu niedrigeren Energien verschoben werden [97]. So wird beispielsweise beim $F_{16}CoPc$ ein zunächst unbesetztes Energieniveau unter die Fermienergie verschoben, so dass das Molekül negativ geladen wird. Um welches Orbital es sich dabei handelt und welches dann direkt über oder unter der Fermienergie liegt, kann mit dieser Messung nicht festgestellt werden. Die Lage der Niveaus ist auf jeden Fall völlig anders, so dass nun möglicherweise bisher unzugängliche Energieniveaus zum Elektronentransport beitragen, während die HOMO- und LUMO-Niveaus des wasserstoffterminierten Moleküls zu weit von der Fermienergie entfernt sind. Zumindest sind in diesem einfachen Orbitalmodell die Messungen an den fluorierten Pcs nicht zu verstehen.

Abbildung 5.23 zeigt einen schematischen Vergleich der verschiedenen Kupferphthalocyanine. In der Mitte sind zunächst die Energieniveaus sowie die Orbitalbilder des Moleküls auf einer Doppelage NaCl auf Cu(111) eingezeichnet. Links davon ist das Cu-Naphthalocyanin eingezeichnet, das aufgrund seiner längeren Arme eine kleinere Energielücke auf dem gleichen Substrat hat. Auf einer dünneren Isolatorschicht (1 ML) ist diese Energielücke noch ein wenig kleiner, wie in Kapitel 5.8 erläutert. Ganz links ist zum Vergleich noch das fluorierte CuPc eingezeichnet.

Rechts von CuPc auf NaCl/Cu(111) sind die Resonanzen auf NaCl/Cu(100) eingezeichnet. Da die Austrittsarbeit auf diesem Substrat um etwa 0,4 eV geringer ist, liegt das Ferminiveau um diesen Betrag höher. Die daraus resultierende Verschiebung der Peaks im Spektrum wurde bereits an Pentazenen beobachtet [24]. Addiert man diese Differenz zu den Peakpositionen der dI/dV Spektren, so liegen die Resonanzen in den Spektren etwas niedriger als erwartet (Abbildung 5.23). Diese Abweichung ist vermutlich der Abhängigkeit der Spektren von der genauen Spitzenform geschuldet. Abhängig von der Orientierung der Molekülarme auf dem Substrat tritt das CuPc auf dieser Oberfläche auch im geladenen Zustand auf (Dies wird in Kapitel 6.4 ausführlich behandelt). Dies bedeutet, dass ein Elektron aus dem Substrat dauerhaft das tiefste unbesetzte Niveau besetzt. Aus dem Schema ist nun ersichtlich, dass das Ferminiveau auf etwa 0,6 V (der Abstand zwischen E_F und dem LUMO-peak auf Cu(111)) an die eigentlich

5. Verschiedene Metall-Phthalocyanine

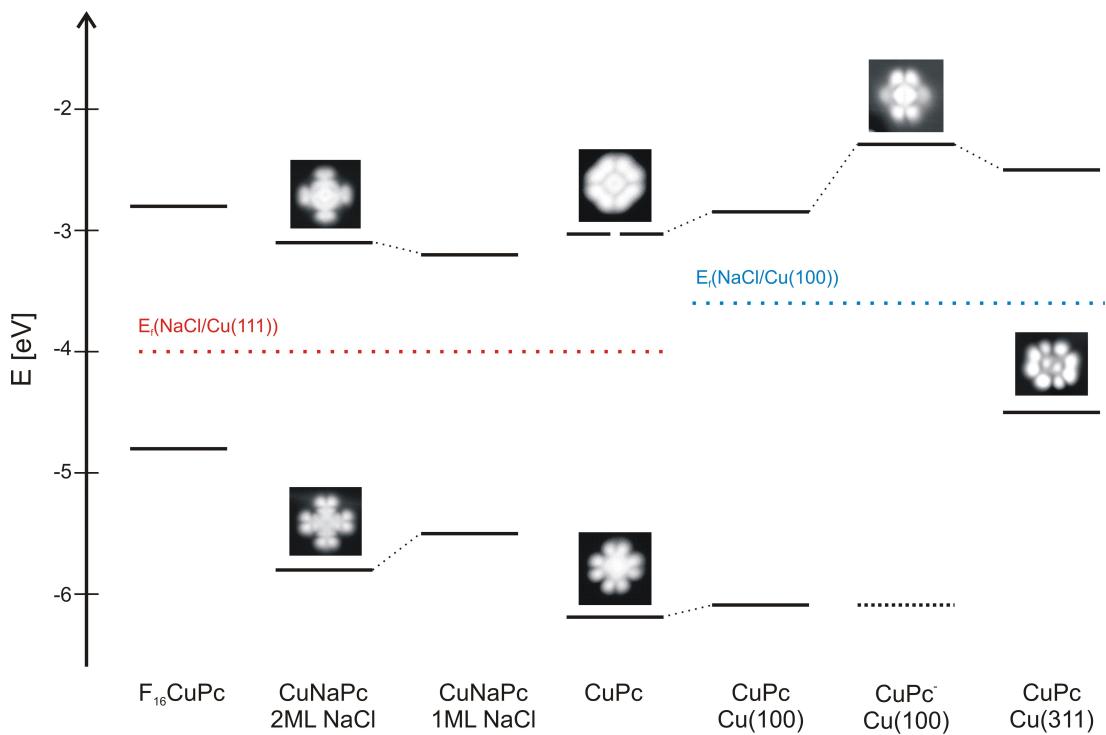


Abbildung 5.23.: Vergleich verschiedener Moleküle mit einem Kupferatom in der Mitte.
Auf Cu(100) wurde zwischen den Orientierungen 45° und 0° zu den Cl-Reihen unterschieden.

erwartete Peakposition herankommen muss, um das Molekül negativ zu laden. Durch den Jahn-Teller Effekt (Erläuterungen folgen in Kapitel 6.1) wird die Entartung des Orbitals aufgehoben, und das zweifach symmetrische LUMO kann abgebildet werden. Der gleiche Effekt führt höchstwahrscheinlich auf der NaCl/Cu(311)-Oberfläche zu einer Aufhebung der Entartung. Dort sind auf der negativen Spannungsseite ein Orbital oder die Überlagerung mehrerer Orbitale zu finden, die auf den anderen Substraten nicht sichtbar sind.

Hier können nun die Einflüsse von Größe und Substratsystem genauer quantifiziert werden. Wie einleitend in Abschnitt 5 vermutet, hat ein größeres Molekül durch die geringere confinement-Energie sowie die kleinere Coulombbarriere eine geringere Energielücke. Im Fall von CuPc und CuNaPc beträgt die Differenz der Energielücke 0,3 V. Beim Substratsystem lassen sich zwei Parameter verändern: Die Oberfläche des Cu-Kristalls und die Zahl der NaCl-Lagen. Die Differenz der Austrittsarbeiten von Cu(100) und Cu(111) ist direkt in den Spektren zu sehen. Diese kann so groß sein, dass das

gleiche Molekül auf dem einen Substrat neutral auftritt, auf einem anderen dagegen geladen. Bei CuPc ist dies der Fall, wie im folgenden Kapitel gezeigt wird.

Der Unterschied in der Energielücke von Adsorbaten auf einer Doppel- und auf einer Monolage NaCl auf dem gleichen Kupfersubstrat konnte an Hand von CuNaPc gemessen werden. Durch den geringeren Abstand zwischen Molekül und Metalloberfläche hat der „Kondensator“ eine höhere Kapazität, so dass bereits bei niedrigeren Spannungen in die jeweiligen Transportniveaus getunnelt werden kann. Die Differenz der Spannungen zwischen Doppel- und Monolage betrug 0,4 V.

6. Der Jahn-Teller Effekt bei Kupfer-Phthalocyanin auf NaCl auf Cu(100)

6.1. Der Jahn-Teller Effekt

Bevor auf die Messungen selbst eingegangen wird, soll hier zunächst ein Effekt erklärt werden, dessen Verständnis für die Interpretation und das Verständnis der Messungen unumgänglich ist.

Der Jahn-Teller-Effekt (JTE) wurde bereits 1937 von H. A. Jahn und E. Teller theoretisch vorhergesagt [98] und ist seither Gegenstand zahlreicher Arbeiten, z.B. [99–103]. Unter anderem wurde er auch schon in STM Experimenten an Fullerenen auf einer Goldoberfläche untersucht [104, 105]. Was bei diesem Effekt geschieht, wird am besten am Beispiel einer oktaedrischen Molekülstruktur mit einem Metallatom in der Mitte veranschaulicht (z.B. $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$). Die sechs Liganden sind dabei oktaedrisch angeordnet. Betrachtet man nun die Struktur der fünf d-Orbitale des zentralen Metallatoms, so fällt zunächst auf, dass die Orbitale unterschiedlich nahe bei den Liganden liegen. Da sich die d-Elektronen des zentralen Atoms und die Liganden elektrostatisch abstoßen, ist auch die Energie der d-Orbitale nicht mehr gleich. Durch die sogenannte Ligandenfeldaufspaltung wird also die Entartung der fünf Orbitale aufgehoben. Das $d(z^2)$ und das $d(x^2 - y^2)$ -Orbital werden energetisch angehoben, das $d(xy)$, das $d(xz)$ und das $d(yz)$ -Orbital dagegen abgesenkt (Vgl. Abb. 6.1). Diese Situation kann sich durch eine geometrische Veränderung des Moleküls erneut ändern. Wird das Molekül beispielsweise entlang der z-Achse gestreckt, so entfernen sich die Liganden auf der z-Achse ein Stück weit von den Orbitalen, d.h. die Orbitale mit Ausrichtung in z werden energetisch günstiger. Da die anderen vier Liganden durch die Verzerrung in Richtung Mitte zusammengezogen werden, wird vor allem das $d(x^2 - y^2)$ -Orbital in der Energie je nach Stärke der Verzerrung angehoben. Sind das $d(z^2)$ und das $d(x^2 - y^2)$ -Orbital beide jeweils vollständig, einfach oder nicht besetzt, so spielt diese energetische Verschiebung für die Energiebilanz keine Rolle. Anders verhält es sich nun bei einer ungleichen Besetzung.

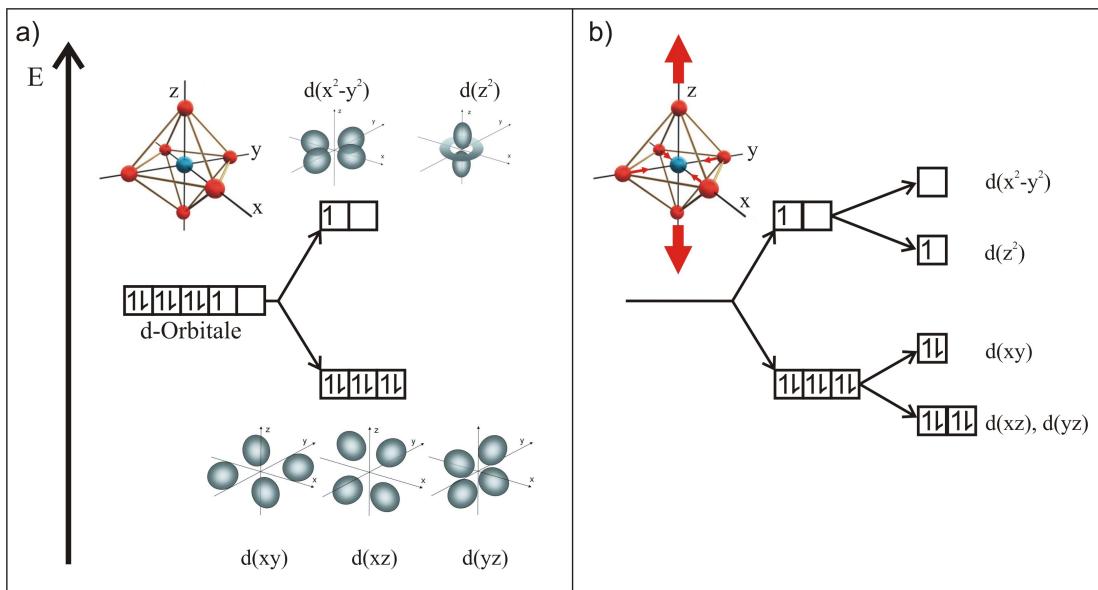


Abbildung 6.1.: a) Die Ligandenfeldaufspaltung für ein oktaedrisches Molekül am Beispiel von $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$. b) Durch eine Zerrung entlang der z-Achse wird die Entartung der Orbitale weiter aufgehoben.

zung. Wird nämlich nur das niedriger gelegene Orbital mit einem oder zwei Elektronen besetzt, so bedeutet dies ein Energiegewinn für das Molekül. Dieser muss natürlich größer sein als die Energie, die für die Verzerrung aufgewendet werden muss. Dabei spielt die Temperatur eine wichtige Rolle. Denn erst, wenn die Aufspaltung ΔE vergleichbar oder größer $k_B T$ ist und zudem keine größere Aufspaltung durch ein externes Magnetfeld vorliegt, spielt der JTE überhaupt eine Rolle [106–108].

6.2. Adsorptionsposition

Um Nachzuweisen, dass es sich bei einer spontanen Symmetriereduzierung tatsächlich um den JTE handelt, muss zunächst ausgeschlossen werden, dass die Symmetrie der Adsorbate durch die Adsorptionsposition und -Orientierung reduziert wird. Um also die Einflüsse des Untergrundes auf die Symmetrie genauer zu charakterisieren, wurde zunächst untersucht, wie genau das Molekül auf dem NaCl Gitter zu liegen kommt. Zudem lassen sich aus eventuellen Regelmäßigkeiten Rückschlüsse auf die Wechselwirkungen zwischen Substrat- und Molekülatomen ziehen.

Die Moleküle nehmen relativ zum NaCl-Gitter drei Orientierungen ein. Bei der ersten Möglichkeit schließen die Molekülarme mit den Reihen der Cl-Atome einen Winkel

von 45° ein (vgl. Abb. 6.5). Bei den beiden anderen Möglichkeiten sind dagegen die Molekülarme nahezu parallel zu den Chlorreihen mit einer Abweichung von 8° und -8° . Abbildung 6.3 a) zeigt die Häufigkeitsverteilung der einzelnen Orientierungen. Für diese Winkelbestimmung wurden 100 Moleküle ausgewertet. Es ist ein Fehler von $\pm 2^\circ$ anzunehmen. Zusätzlich wurden anschließend auch Bilder ausgewertet, bei denen aufgrund der Scanbereichgröße keine exakte Winkelbestimmung möglich war, sondern die Moleküle nur grob je einer der vorher bestimmten Orientierungen zugeordnet werden konnten. Bei beiden Auswertungen zusammen trat die erstere Orientierung in 48 % der Fälle auf, die beiden anderen Orientierungen zusammen wurden bei 52% der Moleküle beobachtet. Insgesamt gingen 191 Moleküle in diese Untersuchung ein.

Um das Salzgitter in einem STM-Bild sichtbar zu machen, muss der Spitzen-Proben-Abstand sehr gering sein. Bei einem Tunnelstrom dieser Größenordnung werden jedoch die Moleküle auf der Salzsicht angeregt und somit während des Abbildens häufig entweder verschoben oder sie heften sich an die Spitze. Um die Adsorptionsposition der Moleküle relativ zum NaCl-Gitter zu bestimmen, muss also ein anderer Weg gewählt werden. Eine mögliche Methode, die auch schon früher Verwendung fand [109,110], soll hier kurz beschrieben werden.

Mittels molekularer Manipulation (vgl. Abschnitt 2.4) wurden die CuPc-Moleküle zu Sprüngen über die Oberfläche angeregt und jeweils vor und nach der Manipulation ein Bild aufgenommen. Abbildung 6.2 zeigt fünf aufeinander folgende Bilder, zwischen denen die Moleküle zu Sprüngen und/oder Drehungen angeregt wurden. Die Bilder zeigen jeweils den selben Probenausschnitt, die Spitze wurde zwischen den Bildern nicht verändert. Die scheinbare Höhe der Moleküle wurde vor und nach der Manipulation jeweils mit einer Gauß-Funktion angefittet und die Positionen der Maxima dieser Funktionen in der Oberflächenebene bestimmt. Die Differenzen der x- sowie der y-Koordinaten wurden für mehrere Moleküle und mehrere aufeinander folgende Bilder in einem Koordinatensystem markiert (Abb. 6.3 b)). Um die leichte Drift (δx und δy) zwischen zwei aufeinander folgenden Bildern zu kompensieren, wurden auf die gleiche Weise die Differenzen einiger Adsorbat-Koordinaten bestimmt, die sich von einem Bild zum nächsten absolut gesehen nicht ändern. Aus diesen Differenzen wurde für jedes Bildpaar je ein Mittelwert für δx und δy gebildet und bei der Markierung der Molekül-Positionen mit eingerechnet.

In Abbildung 6.3 b) bezeichnen die schwarzen Punkte die Molekülsprünge, bei denen sich die Orientierung (vgl. Abschnitt 6.4) nicht geändert hat, die roten Punkte hingegen die Sprünge, die mit einem Orientierungswechsel einher gingen. Auch hier werden die $+8^\circ$ und die -8° -Orientierung zu einer Gruppe zusammengefasst. Die Punkte bei

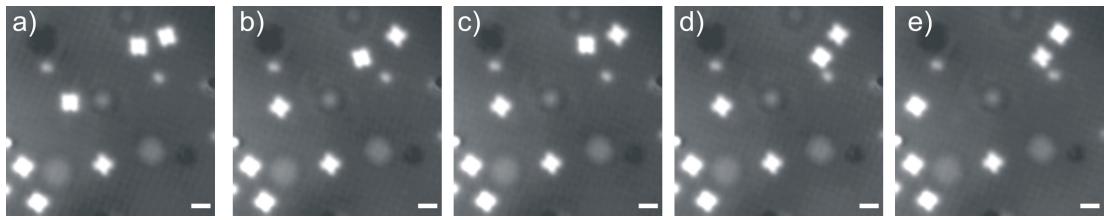


Abbildung 6.2.: Molekulare Manipulation auf einer NaCl-Insel (Markierung = 20 Å; I = 1,1 pA; V = 100 mV).

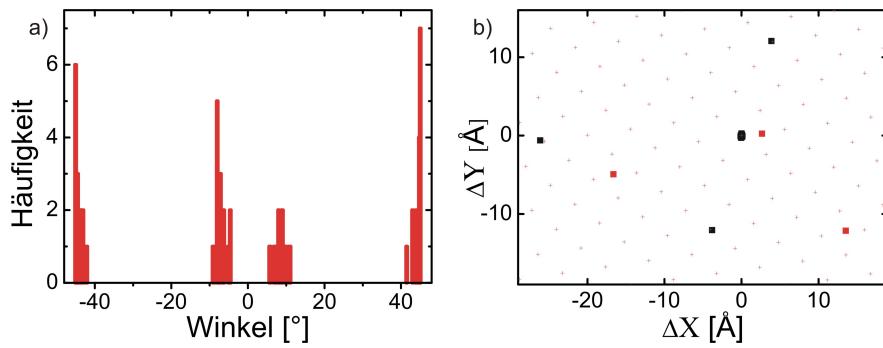


Abbildung 6.3.: a) Die Häufigkeit der Molekülorientierung bezüglich der Cl-Reihen.
b) Die schwarzen und roten Punkte zeigen die Koordinaten der Moleküle nach einem Sprung. Die Ausgangsposition liegt dabei stets bei (0,0). Die roten Kreuze stellen das Salzgitter dar.

den Koordinaten (0,0) stehen für die Markeradsorbate oder diejenigen Moleküle, die sich zwischen zwei aufeinander folgenden Bildern nicht bewegt haben. Zusätzlich ist ein Gitter eingezeichnet (rote Kreuze), das die äquivalenten Gitterpositionen des NaCl Gitters markiert. Die Orientierung dieses Gitters wurde mit Hilfe der Inselkanten aus anderen STM Bildern bestimmt und dabei die Tatsache ausgenutzt, dass diese Kanten stets unpolär sind (vgl. Abschnitt 3.3).

Alle Punkte, die auf einem Gitterpunkt des eingezeichneten Gitters liegen, stehen für einen Sprung auf einen gleichen Adsorptionsplatz wie die Ausgangsposition, relativ zum NaCl-Gitter. Wie aus Abbildung 6.3 b) zu ersehen ist, treffen immer die schwarzen Punkte auf einen Gitterpunkt, die roten dagegen immer dazwischen. Dies bedeutet, dass die Position des zentralen Cu-Atoms des Moleküls und die Orientierung der Arme korrelieren. Zudem ist ersichtlich, dass lediglich zwei Adsorptionsplätze auftreten, wobei ein Platz vom einen Typ in der Mitte von 4 Plätzen des anderen Typs wie im Zentrum eines gleichseitigen Kreuzes liegt. Betrachtet man das NaCl Gitter im Detail, so befindet sich jeweils in der Mitte von 4 Na-Atomen ein Cl-Atom und umgekehrt. Dies

bedeutet, dass die Moleküle immer in einer Position adsorbieren, in der das zentrale Metallatom genau auf einem Na- oder einem Cl-Atom zu liegen kommt. Denn würden die Gitterpunkte in Abbildung 6.3 b) eine bridge-Position bezeichnen, so entsprächen die Punkte dazwischen ebenfalls einer bridge-Position. Die vierfache Rotationssymmetrie der Moleküle wird also aufgrund der Adsorptionsposition sowie -orientierung durch das NaCl Gitter nicht gebrochen.

Aus früheren Experimenten [27] ist bekannt, dass Gold- sowie Ag^- - und Ag^0 -Atome auf einem NaCl-Gitter bevorzugt auf einem Cl-Atom adsorbieren. Unter Verwendung einer Reihe hintereinander aufgenommener Bilder derselben Stelle auf der Probe, zwischen denen ein Gold- bzw. Silberatom über die Oberfläche manipuliert wurde, konnte das NaCl-Gitter für diese Stelle rekonstruiert werden. Mit diesem rekonstruierten Gitter konnte auf die Adsorptionsposition eines Moleküls in den Bildern rückgeschlossen werden und gezeigt werden, dass der Mittelpunkt des CuPc in der Orientierung 45° zu den Cl-Reihen immer auf einem Na-Atom adsorbiert. Damit ist auch klar, dass das Molekül in der anderen Orientierung immer auf einem Cl-Atom zu liegen kommt.

6.3. Energieniveaus und Ferminiveau

Bei dem Substratsystem NaCl auf Cu(111) lag das Ferminiveau zwischen dem b_{1g} (SO-MO) und dem $2e_g$ -Orbital (im Folgenden der Einfachheit wegen als LUMO bezeichnet) des CuPc-Moleküls (Vgl. 5.9). Diese Situation ändert sich, wenn die Moleküle auf ein anderes Substratsystem aufgedampft werden (Vgl. Abb. 6.4). Die Austrittsarbeit von NaCl auf Cu(111) beträgt etwa 4 eV [83, 84]. Bei NaCl auf Cu(100) liegt sie dagegen etwas tiefer (Vergleiche Kapitel 3.3). Dies bedeutet, dass die Fermienergie hier zu höheren Energien verschoben ist. Somit ist es möglich, dass ein zusätzliches Elektron das Molekül dauerhaft lädt [70].

Da die Coulombbarriere (Vgl. Kapitel 5.9) des SOMOs aufgrund der stärkeren Lokalisierung größer ist, besetzt dieses zusätzliche Elektron das zweifach entartete LUMO. Das geladene Molekül hat damit zwei einfach besetzte Niveaus: Das SOMO, das aus der ungeraden Elektronenzahl des zentralen Kupferatoms resultiert, sowie zusätzlich das nun einfach besetzte ursprüngliche LUMO. An dieser Stelle kommt der Jahn-Teller Effekt ins Spiel. Da die Metall-Phthalocyaninmoleküle eine planare Struktur besitzen und im STM zudem auf einer Oberfläche adsorbiert sind, ist die Symmetrie anders als beim oktaedrischen Modell. Das Prinzip ist jedoch übertragbar. Eine leichte geometrische Verzerrung kann auch hier diese Entartung aufheben und durch die Besetzung mit einem einzelnen Elektron einen energetisch günstigeren Zustand schaffen. Die Entar-

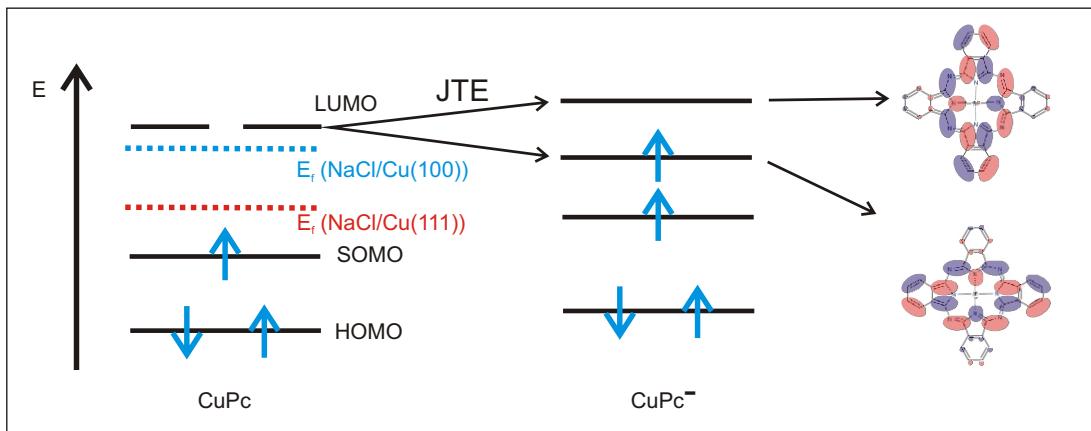


Abbildung 6.4.: Die Energieniveaus des Cu-Pc Moleküls. Das Ferminiveau von NaCl/Cu(100) liegt höher als das von NaCl/Cu(111). Durch den Jahn-Teller Effekt wird die Entartung des LUMO/LUMO+1-Niveaus aufgehoben. Orbitalbilder nach [91].

tung des LUMO wird durch die dauerhafte Besetzung mit einem Elektron aufgehoben. Somit liegt nun das besetzte Energieniveau tiefer in der Energie, während das immer noch leere Niveau angehoben wird. Dadurch ist es nun möglich, die zuvor überlagerten LUMO Orbitale getrennt zu betrachten, was die zweifache Symmetrie in den STM-Bildern an der linken Flanke der Resonanz im dI/dV-Spektrum erklärt. Im Folgenden wird nun das besetzte Niveau weiterhin als LUMO bezeichnet.

Auch der Ursprung der Hysteresekurven im Strom (Abb. 6.5 c)) kann in diesem Modell anschaulich erklärt werden. Ausgehend von der Fermienergie wird die Spitzenspannung erhöht, die Elektronen tunneln also bei zunehmend höheren Energien durch das Molekül. Da schon sehr nahe bei der Fermienergie, also um 0 V Vorspannung, das entartete LUMO des Moleküls liegt, wird dieses schon bei einer kleinen Vorspannung geladen, das Stromsignal macht einen Sprung. Erhöht man die Spannung weiter, steigt auch das Stromsignal stetig an, das Molekül ist einfach negativ geladen. Reduziert man die Spannung wieder, so kehrt das Molekül wieder in seinen ursprünglichen, ungeladenen Zustand zurück, das Stromsignal beschreibt erneut einen Sprung und steigt mit einer größeren Steigung als im geladenen Zustand weiter. Wie bei der Ladung und Entladung eines Goldatoms [26] erfolgt das Aufladen durch eine positive, das Entladen durch eine negative Probenspannung. Dies erklärt, warum die Sprünge zwischen den beiden Strom-Spannungskurven rechts und links von 0 V liegen und somit eine Hysteresekurve entsteht.

6.4. Geladen/ungeladen

Die Orientierung der Moleküle auf dem NaCl Gitter hat einen direkten Einfluss auf die Lage der Ionenresonanzen in den Spektren und die Besetzung der molekularen Energieniveaus. Bereits in früheren Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass der Ladungszustand der Cu-Phthalocyaninmoleküle auf NaCl auf Cu(100) - ähnlich wie MnPc auf NaCl auf Cu(111), vgl. Abschnitt 5.6 - kontrolliert werden kann [70]. Es konnte zudem gezeigt werden, dass das Molekül bei Spannungen über 0,3 V auf diesem Untergrund einfach negativ geladen ist.

Auch im Rahmen dieser Arbeit konnte die Hysteresekurve an den CuPc-Molekülen beobachtet werden (vgl. Abb. 6.5 c)). Sie trat jedoch nicht bei allen Molekülen auf. Zwar zeigte die Strom-Spannungs-Kurve bei allen Molekülen der gleichen Orientierung zwei unterschiedliche Steigungen. Der Übergang zwischen diesen kann jedoch ähnlich wie beim MnPc, auf zwei unterschiedliche Arten stattfinden. Zum einen zeigt das Signal die bekannte Hysteresekurve, bei anderen Molekülen bleibt die Steigung, ausgehend von einer negativen Proben-Spitzen-Spannung bis zu einer Spannung von etwa 0,2 V konstant. Erst bei dieser Spannung beginnt das Stromsignal zwischen den beiden Kurven hin- und herzuspringen, bevor es bei höheren Spannungen mit der anderen Steigung weiter mit der Spannung ansteigt. Diese Kurve wird auf dem Hin- und Rückweg gleichermaßen durchlaufen. Die beiden Kurven 6.5 b) und c) wurden kurz hintereinander mit der selben Spitze, jeweils über der Mitte des jeweiligen Moleküls aufgenommen. Abbildung 6.5 d) zeigt den selben Probenausschnitt wie a), nun bei einer Vorspannung von 0,9 V. Zu erkennen ist die typische zweifache Symmetrie der Molekülorbitale, wie sie auch in früheren Messungen beobachtet wurde [70]. Sie ist darauf zurückzuführen, dass beide Moleküle bei Vorspannungen über etwa 0,3 V negativ geladen sind.

Für Moleküle der Orientierung zum NaCl-Gitter wie in Abbildung 6.5 a), 45° zu den Cl-Reihen zeigten die dI/dV-Spektren der Moleküle die gleiche Form, wie sie auch schon früher gemessen und veröffentlicht wurden [70]. Anders verhält es sich jedoch bei den Molekülen der anderen beiden Orientierungen. Die Messungen zeigen, dass diese beiden Orientierungen betreffend Spektren und Orbitalbilder äquivalent sind. Sie werden daher im Folgenden nicht mehr unterschieden. Abbildung 6.6 b) zeigt mehrere Moleküle in den unterschiedlichen Orientierungen. Im Spektrum des gekennzeichneten Moleküls, dessen Arme nahezu parallel zu den Chlorreihen liegen, ist das Maximum schon bei etwa 0,9 V zu erkennen (Abbildung 6.6 a)). Zum Vergleich ist ein typisches Spektrum eines Moleküls in der anderen Orientierung in grün sowie ein Spektrum des Moleküls auf NaCl/Cu(111) in rot eingezeichnet. Auch die Bilder bei Spannungen kurz vor der

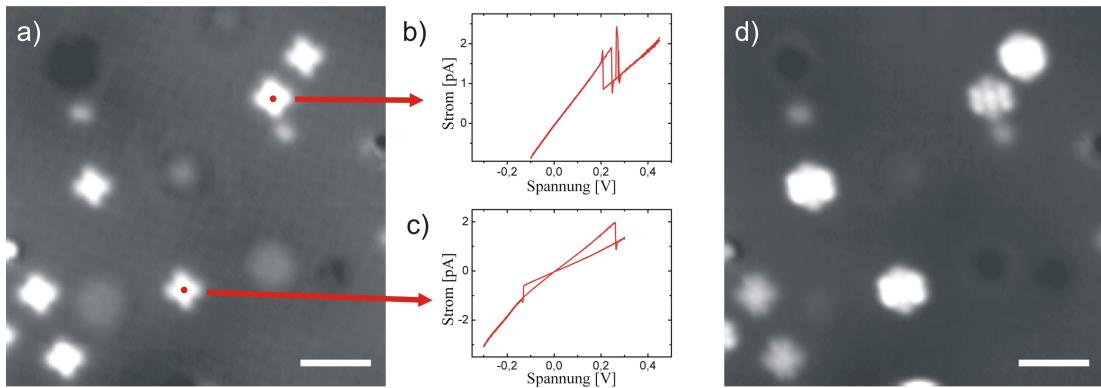


Abbildung 6.5.: Einige CuPc-Moleküle auf einer Doppelage NaCl. a) $V = 100$ mV, d) $V = 900$ mV, $I = 1$ pA, Marker = 20 Å. b) und c) Spitzen-Proben-Strom in Abhängigkeit von der angelegten Spannung.

Resonanz bestätigen dies. Bei 0,5 V zeigen die beiden gleich orientierten Moleküle in der Mitte schon eine leichte Orbitalstruktur, während die übrigen noch die typische Kreuzstruktur haben (6.6 c)). Bei 0,9 V zeigen die ersten Moleküle bereits eine starke Resonanz, zu erkennen an der viel größeren scheinbaren Höhe. Die 45° zu den Cl-Reihen orientierten Moleküle erscheinen dagegen wieder in der zweifach symmetrischen Orbitalstruktur. Da die Moleküle in dieser Orientierung sehr instabil sind, müssen für die dI/dV Spektroskopie sehr kleine Ströme verwendet werden, um ein Springen des Moleküls zu vermeiden. In Abbildung 6.6 a) beträgt der maximale Strom gerade einmal 0,95 pA, was das starke Rauschen im dI/dV -Signal erklärt.

Eine naheliegende Frage ist nun, warum einige Moleküle umgeladen werden können, andere dagegen nicht. Ein erster Schritt war es, mittels Molekül-Manipulation ein Molekül von der einen in die andere Orientierung springen zu lassen. Zunächst sind dabei die Spektren des selben Moleküls vor und nach einer Manipulation von Interesse. Abbildung 6.7 b) und c) zeigt die gleiche Stelle auf der Probe vor und nach der Manipulation. Die beiden Kurven in 6.7 a) wurden mit der gleichen Spitzenelektrode unmittelbar vor bzw. nach der Manipulation über der Mitte des Moleküls aufgenommen. Wieder ist die Resonanz in Abhängigkeit von der Orientierung des Moleküls um ca. 300 mV verschoben, und auch das Orbitalbild nach der Manipulation bei 0,9 V zeigt die zweifache Symmetrie (Abb. 6.7 d)). Diese Verschiebung der Peaks im Spektrum kann im Franck-Condon-Bild verstanden werden: Während der linke Peak einem Tunnelprozess in das ungeladene LUMO entspricht, also gewissermaßen einem Übergang von $n = 0$ nach $n = 1$, kann der rechte Peak einem Übergang von CuPc^- nach CuPc^{2-} zugeordnet werden.

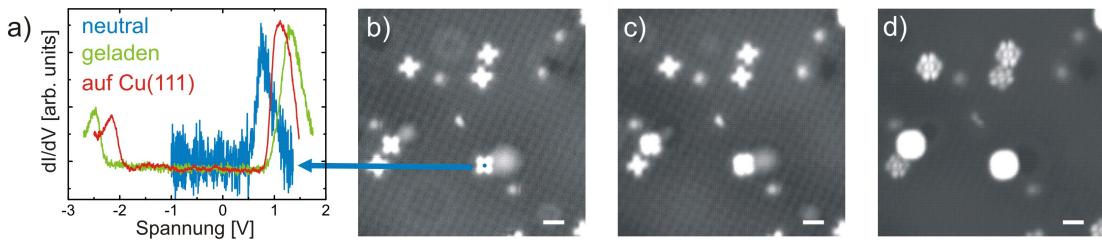


Abbildung 6.6.: a) Die Spektren eines Moleküls in den unterschiedlichen Orientierungen. Bei den Bildern mit unterschiedlicher Vorspannung lässt sich der Unterschied in der Resonanz gut erkennen. Zunächst die Kreuzstruktur bei 200 mV (b), dann wird bei 450 mV (c) zunächst bei den Molekülen in der einen Orientierung, dann bei 900 mV (d) auch bei denen in der anderen Orientierung das Orbitalbild sichtbar. Markierung = 20 Å; I = 1 pA

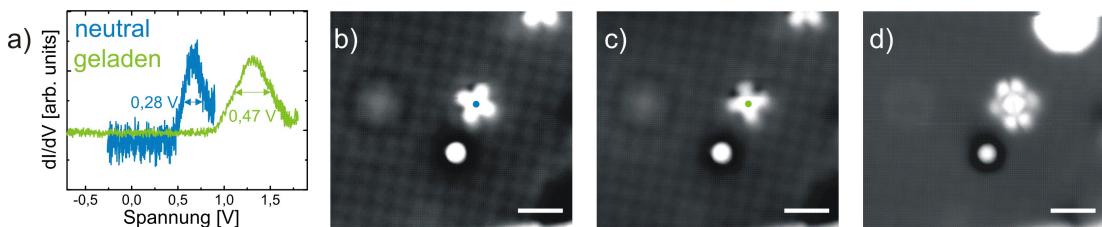


Abbildung 6.7.: a) Die beiden Spektren des Moleküls in den unterschiedlichen Orientierungen zum NaCl-Gitter. b) Das Molekül vor und c) nach der Manipulation. d) Resonanzbild nach der Drehung (Markierung = 20 Å; I = 1 pA; b) und c) V = 100 mV, d) V = 900 mV).

Dies zeigt zunächst, dass die Lage der Resonanzen und damit der Energieniveaus des Moleküls von der Orientierung und der Position des Moleküls auf der Oberfläche abhängt. Es zeigt jedoch auch, dass das Molekül nur in einer der drei Orientierungen geladen werden kann und nur dort der Symmetriebruch in den Bildern bei der Resonanzspannung auftritt. Im geladenen Zustand lagen die Moleküle sehr stabil auf der Oberfläche und konnten nur selten mit hohen Spannungen und geringem Spitzen-Proben Abstand zu Sprüngen angeregt werden. Dies könnte möglicherweise direkt auf das Bildladungspotential zurückzuführen sein. Denn ein geladenes Adsorbat auf einer ultradünnen Isolatorschicht auf einer Metallprobe erzeugt im Metall eine Bildladung, deren Vorzeichen entgegengesetzt ist, und dessen Position durch eine Spiegelung an der Isolatorebene festgelegt ist. Daraus lässt sich schließen, dass die Bindung zwischen adsorbiertem Molekül und NaCl Gitter für die Orientierung 45° zu den Cl-Reihen und damit im geladenen Zustand deutlich höher ist als in der anderen Orientierung im

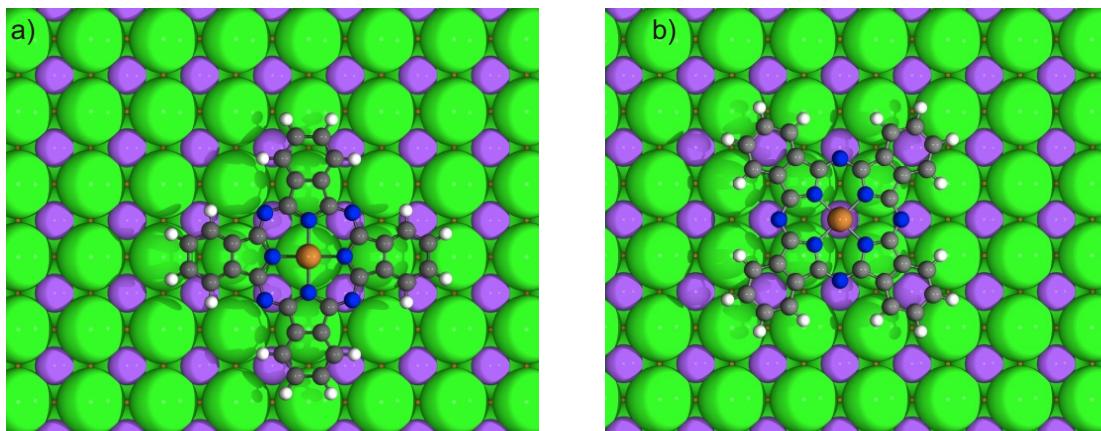


Abbildung 6.8.: Zwei mögliche Adsorptionspositionen und -Orientierungen des Moleküls auf dem NaCl-Gitter.

ungeladenen Zustand.

Betrachtet man in einem Kugelmodell (Abbildung 6.8) die möglichen Adsorptionspositionen und -Orientierungen, so könnte bei der 45° -Orientierung die Mitte des Moleküls auf einem Na^+ -Atom liegen. Denn dann wären sowohl das zentrale Cu-Atom als auch die Arme des negativ geladenen Moleküls über einem positiv geladenen Substratatom, was auch die stärkere Bindung erklären würde (Abbildung 6.8 b)). Dementsprechend läge bei den ungeladenen Molekülen das zentrale Cu-Atom über einem Cl^- -Atom (Abbildung 6.8 a)).

Unabhängig davon liegen die Moleküle, wie in Abschnitt 6.2 erläutert, stets mit dem Zentrum auf einem Na- oder Cl-Atom. Deshalb wird die vierfache Rotationssymmetrie der Moleküle nicht durch das Substrat gebrochen. Dies bedeutet, dass die Aufhebung der Entartung der LUMO-Niveaus nicht auf das Substrat zurückzuführen ist, sondern tatsächlich aufgrund des Jahn-Teller Effekts auftritt.

6.5. CuPc/NaCl/Cu(100) im Modell der Coulomb-Diamanten

Wie fügen sich die Messergebnisse nun in das Modell aus Abschnitt 4.2 ein? Abbildung 6.9 zeigt noch einmal das Modell der Coulomb-Diamanten. Hier wurden nun zunächst alle Steigungen der Übergangslinien entsprechend der Berechnung in Abschnitt 4.2 eingezeichnet. Aus den Messungen ist zudem bekannt, dass der bistabile Bereich genau zwischen -150 mV und 250 mV liegt. Damit ist zum einen die Position der Fermienergie, bei der $V_{bias} = 0$ ist, und damit der Schnitt durch die Diamanten definiert (rote Linie). Zum anderen kann die Trennlinie zwischen dem gelben und dem

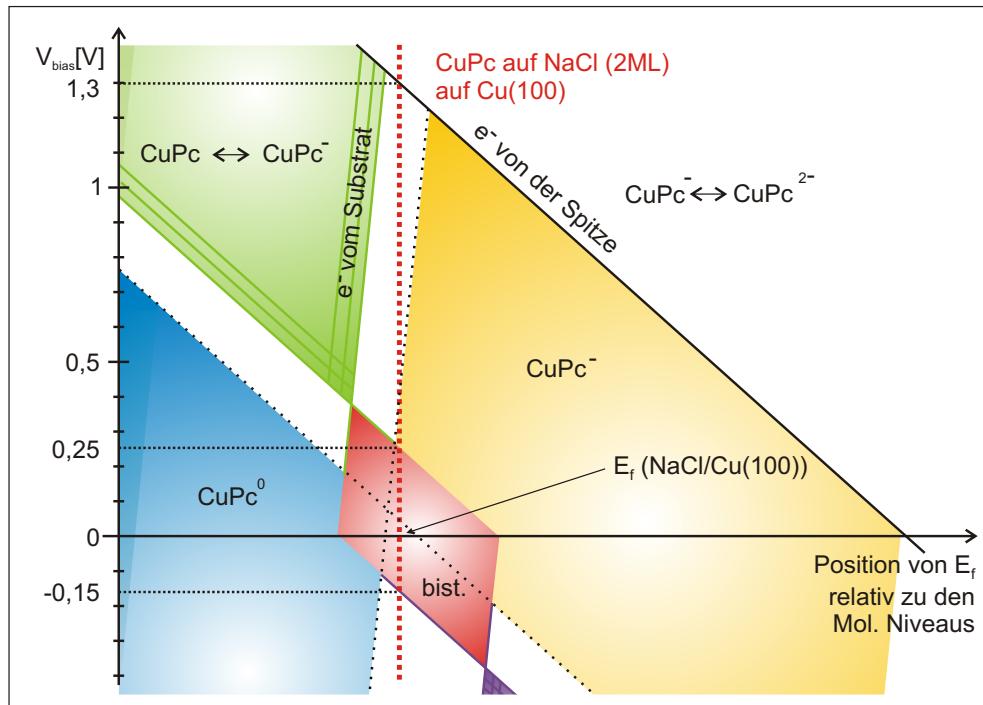


Abbildung 6.9.: Maßstabsgetreues Energieschema bei der Untersuchung von CuPc auf NaCl auf Cu(100).

grünen Bereich eingezeichnet werden. Sie bezeichnet den Übergang eines Elektrons vom Substrat auf das Molekül. In den dI/dV-Spektren erscheint der erste peak auf der positiven Spannungsseite bei 1,3 V. Damit ist die obere Grenze des gelben Bereichs definiert. In diesem ist das CuPc negativ geladen, und es steht kein zusätzlicher Stromkanal für die Tunnelelektronen zur Verfügung. Dieser wird erst beim Übergang über die obere Grenzlinie zugänglich, wo der peak im Spektrum zu sehen ist. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass dieser peak einem Tunnelprozess von der Spitzene und nicht vom Substrat zugeordnet werden kann.

7. Molekularer Schalter

Im Zuge der rasanten Entwicklung immer kleinerer elektronischer Bauteile ist in absehbarer Zeit die Größenordnung von einzelnen Atomen und Molekülen erreicht. Aus dem Bestreben heraus, einzelnen Molekülen und Atomen Informationen aufzuzwingen und diese wieder auszulesen, hat sich in den letzten Jahren ein eigener, disziplinenübergreifender Forschungsbereich entwickelt. Er wird häufig unter dem Schlagwort „molekulare Elektronik“ zusammengefasst. Ein wichtiges Thema ist dabei die Entwicklung eines mindestens bistabilen logischen Schalters, der die Informationen „1“ und „0“ speichern und ausgeben kann.

Schon vor über 30 Jahren gab es erste Konzepte, einzelne Atome oder Moleküle als elektronischen Bauteile zu verwenden [111], und auch in den letzten Jahren wurden zahlreiche Arbeiten veröffentlicht, die sich mit logischen Schaltern auf der Basis von Molekülen beschäftigten [112,113]. Dabei wurden mit dem STM unterschiedliche Konzepte wie Verformung oder Drehung von atomaren Strukturen [9,10,16,21,22,93,114–117], der Ladungszustand [70,118], der spin [23,119,120] oder die Bildung von Bindungen [28,29] verwendet. In diesem Zusammenhang wurden auch schon Naphthalocyaninmoleküle untersucht. Statt des Metallatoms befinden sich bei diesen Molekülen im Zentrum zwei Wasserstoffatome, die zwischen zwei Positionen wechseln können und somit als logischer Schalter fungieren [25].

Bisher gelang es jedoch nicht, einen solchen Schalter mit einem elektrischen Feld zu aktivieren. Dies ist zunächst im Hinblick auf einen bedeutend geringeren Energieverbrauch als bei anderen Konzepten interessant. Zudem fügt sich ein elektrisches Feld sehr gut in die grundlegenden Konzepte der Mikroelektronik ein.

In dieser Arbeit soll ein solcher logischer Schalter, bestehend aus einem Kupfer-Phthalocyaninmolekül vorgestellt werden. Der Schaltprozess basiert dabei auf dem Jahn-Teller Effekt (Abschnitt 6.1). Bei dem negativ geladenen Molekül besetzt das zusätzliche Elektron eines der beiden Orbitale des zweifach entarteten LUMOs (Abschnitt 6.3). Durch eine geometrische Verzerrung wird die energetische Entartung aufgehoben, die beiden LUMOs haben eine leicht unterschiedliche Energie. Das zusätzliche Elektron besetzt dabei stets das niedriger gelegene Orbital. Die laterale Ausdehnung der Orbitale über

dem Molekül ist um jeweils 90° zueinander gedreht. Mit Hilfe eines externen elektrischen Feldes, erzeugt von einzelnen Goldionen, kann die energetische Reihenfolge dieser beiden Orbitale deshalb umgedreht werden, und das Elektron wechselt von einem Orbital in das andere. Dieser Schaltprozess ist in den STM-Bildern sichtbar.

Betrachtet man das Bild der Energieniveaus des CuPc Moleküls auf einer Doppellage NaCl auf Cu(100) und der Aufhebung der Entartung des LUMO-Energieniveaus (Abb. 6.4), so stellt sich die Frage, ob die Besetzung mit einem Elektron zwischen den beiden Orbitalen hin- und her geschaltet werden kann. Ein erster Ansatz war es, das Molekül gezielt zu entladen und anschließend das Orbital wieder mit einem zusätzlichen Elektron zu füllen. Handelt es sich dabei um einen statistischen Prozess, sollte mit jeweils 50% Wahrscheinlichkeit einmal das eine und einmal das andere Orbital besetzt werden. Dies wäre in den Resonanzbildern dann in Gestalt eines Umschaltens zwischen den beiden Orientierungen sichtbar. Die Messungen zeigten jedoch, dass in 100% der Fälle wieder das gleiche Orbital besetzt wird. Aufgrund der Adsorptionspositionsbestimmung (Vgl. Abschnitt 6.2 und 6.4) wissen wir, dass die vierfache Molekülsymmetrie nicht durch den NaCl-Film gebrochen wird und dieses damit nicht für die Reduzierung der Symmetrie in den Resonanzbildern verantwortlich ist. Aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten von NaCl und Cu(100)-Oberfläche entsteht jedoch ein Moiré-Muster (Vgl. Abschnitt 5.1). Dessen Einfluss reicht vermutlich aus, um eines der beiden LUMOs energetisch günstiger zu machen. Um dennoch einen molekularen Schalter zu realisieren, musste also ein anderer Weg gewählt werden.

Im folgenden Abschnitt soll beschrieben werden, wie das CuPc Molekül als logischer Schalter fungieren kann. Dazu wurden zusätzlich zu den Molekülen Edelmetallatome auf die Cu(100) Probe mit den NaCl Inseln verdampft. Das Aufdampfen geschah dabei *in situ*, also während sich die Probe im STM befand, bei Temperaturen unter 10 K (Vergleiche Abschnitt 3.2).

7.1. Schaltung mit Hilfe eines Metallatoms

Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass Au-Atome auf dünnen NaCl-Schichten verschiedene Ladungszustände annehmen können [26]. Auf der Cu(100)-Oberfläche sind die Goldatome hauptsächlich negativ geladen, die scheinbare Höhe ist dabei kleiner als im ungeladenen Zustand. Die Idee war nun, mit Hilfe eines geladenen Goldatoms direkt neben einem geladenen Molekül dessen Orbitalorientierung umzuschalten.

Da die „traditionelle“ laterale Manipulation, wie sie auf Metalloberflächen verwendet wird [4], nicht direkt auf Isolatorfilme übertragen werden kann, musste ein anderer Weg

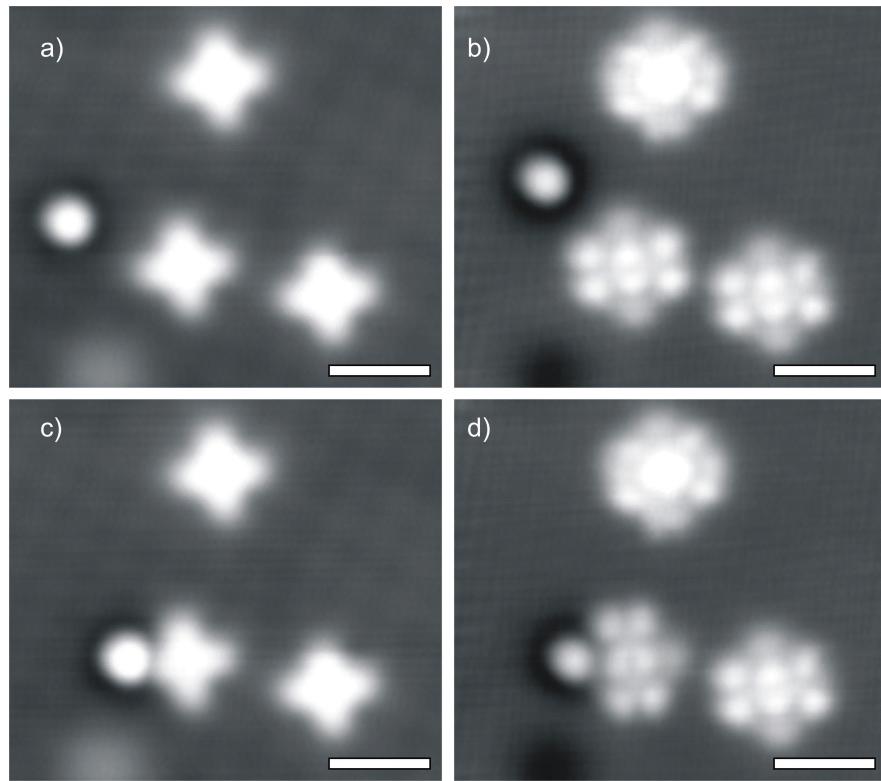


Abbildung 7.1.: Drei CuPc Moleküle und ein Goldatom, a) vor und c) nach der Manipulation; $V = 100$ mV, $I = 1$ pA. b) und d) zeigen jeweils die Resonanzbilder bei $V = 900$ mV, $I = 1$ pA. Marker = 20 Å

gewählt werden, um die Goldatome auf der Oberfläche zu manipulieren. Ähnlich wie bei der Molekülmanipulation (Vergleiche Abschnitt 2.4, [64]) wurde auch hier die Spitze über dem Goldatom positioniert, die Rückkopplungsschleife abgeschaltet und eine Vorspannung von ca. 2 V an die Probe angelegt. Der Tunnelstrom zwischen Spitze und Probe wurde dabei beobachtet und die Manipulation gestoppt, sobald die Stromkurve eine sprunghafte Veränderung zeigte. Abbildung 7.1 a) zeigt das ingap-Bild von drei Molekülen und einem Gold-ion. Nach dem ersten Manipulationsschritt wurde ein Resonanzbild aufgenommen, das die Orientierung des zweifach symmetrischen Orbitals zeigt (Abbildung 7.1 b). Bei diesem Molekül-Gold Abstand ist der Einfluss des Goldatoms noch nicht ausreichend, um die Orientierung des Molekülorbitals zu verändern. In Abbildung 7.1 c) liegt das Goldatom nahe genug neben dem Molekül, um die Orientierung umzuschalten, wie Abbildung 7.1 d) deutlich zeigt.

Die gleiche Struktur, um jeweils 90° zueinander gedreht bei den beiden unteren Molekülen in Abbildung 7.1 d) zeigt, dass die zweifache Symmetrie in den Orbitalbildern

kein Effekt einer unförmigen Spitze sein kann. Alle Bilder in Abbildung 7.1 wurden mit der selben Spitze kurz hintereinander aufgenommen. Dazwischen wurde die Spitze nicht verändert. Das Goldatom erscheint in allen Bildern als kreisrunde Erhöhung von ca. 1,5 Å.

In einem nächsten Schritt sollte die Orbitalorientierung wieder in den ursprünglichen Zustand „zurückgeschaltet“ werden. Ein erster Ansatz dazu war, das negativ geladene Goldatom neben dem Molekül zunächst zu entladen. Dazu wurde die STM-Spitze über dem Goldatom positioniert und eine negative Spitzen-Proben Spannung von etwa -1,8 V angelegt. Die anschließenden Bilder mussten mit einer negativen Spitzen-Proben Spannung aufgenommen werden, um das Goldatom nicht beim scannen wieder zu laden. Dennoch zeigten die Goldatome, die direkt an einem Molekül lagen, in den darauffolgenden Bildern stets wieder ihre geladene Konfiguration. Somit war es also nicht möglich, über die Umschaltung des Ladungszustandes beim Goldatom auch das Molekül hin- und her zu schalten.

Die Alternative war, das Goldatom neben dem Molekül mit einem gezielten Spitzen-Proben Kontakt an die Spitze zu heften. Da ein solches zusätzliches Metallatom an der Spitze keinerlei Einfluss auf den Messprozess hat, konnte direkt nach dem Aufnehmen des Atoms mit der STM Spitze wieder ein Bild aufgenommen werden. Abbildung 7.2 zeigt eine solche Serie. In den Bildern a) bis d) ist die bereits bekannte Manipulation mit anschließendem Umschalten der Orbitalorientierung zu erkennen. Zwischen den Bildern d) und e) wurde das Goldatom mit der STM Spitze aufgepickt, ohne das Substrat oder das Molekül zu beschädigen, wie Abbildung 7.2 e) zeigt. In Bild f) ist das Molekül wieder in seiner ursprünglichen Konfiguration, es wurde also einmal hin- und wieder zurück geschaltet.

7.2. Details des Schaltprozesses

In der Ausgangssituation des geladenen CuPc-Moleküls besetzt ein zusätzliches Elektron dauerhaft eines der beiden LUMOs. Im Bild des Jahn-Teller Effekts wird diese Entartung aufgehoben, das besetzte Niveau liegt nun niedriger in der Energie, das unbesetzte wird dagegen angehoben (Vergleiche Abschnitt 6.3). Im Folgenden soll dieses Bild anhand der Daten untermauert werden.

Bei STM-Bildern mit einer Vorspannung von 900 mV tunneln Elektronen von der Spitze durch eines der ehemaligen LUMOs. In den Bildern ist dann die lokale Zustandsdichte dieses Orbitals zu sehen. Seine Form mit der zweifachen Symmetrie stimmt sehr gut mit DFT-Berechnungen der beiden LUMOs überein (Vgl. Abbildung 6.4). Diese un-

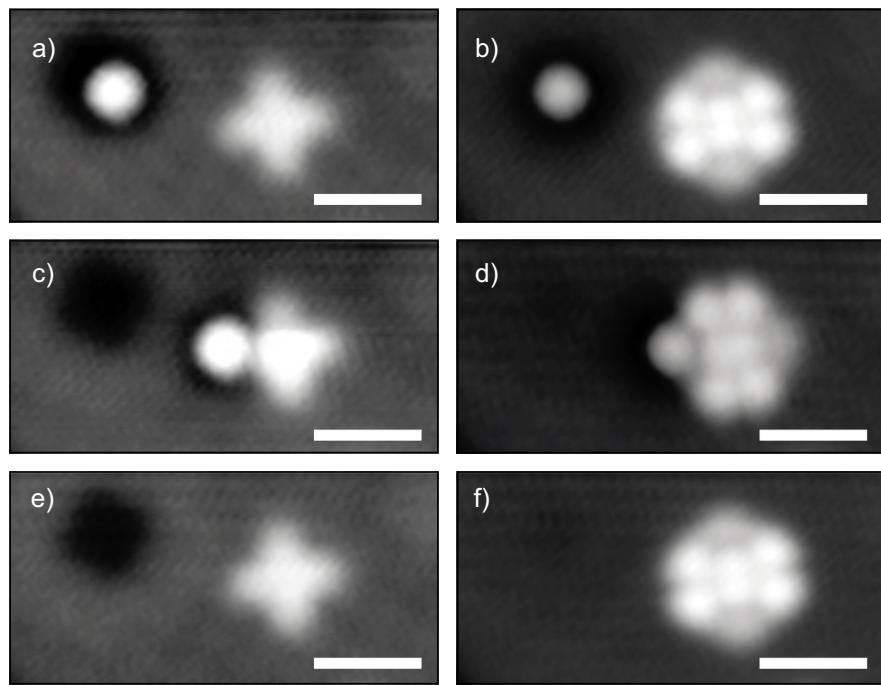


Abbildung 7.2.: a), b) Ein CuPc Molekül neben einem negativ geladenen Goldatom. Nach der Manipulation des Goldatoms neben das Molekül schaltet die Orientierung in einen um 90° gedrehten Zustand, (c) und (d)). Nach dem Aufpicken liegt das Molekül unbeschadet an der selben Stelle (e), die Orientierung des Orbitals erscheint wieder wie vor den Manipulationen (f)). a), c), e) $V = 100$ mV, $I = 1$ pA; b) $V = 900$ mV, $I = 2$ pA; d), f) $V = 900$ mV, $I = 1$ pA; Marker = 20 Å

terscheiden sich lediglich in der Orientierung: sie sind um 90° gegeneinander gedreht. Welches der beiden LUMOs bei der Aufladung besetzt wird, wird vermutlich durch das Moiré Muster bestimmt. Bei den neutralen Molekülen auf NaCl/Cu(100) sowie auch auf NaCl/Cu(111) reicht der Einfluss des Moiré Musters nicht aus, um die Entartung merklich aufzuheben. Es muss also ein weiterer Effekt für die ausreichend große Aufspaltung der Energieniveaus verantwortlich sein. Diese Rolle kommt dem JTE zu, der bei den negativ geladenen Molekülen die zunächst nur sehr kleine Aufspaltung verstärkt. Ein weiterer Beleg dafür findet sich in Abbildung 6.7: Passt man eine Gauß-Kurve an die beiden peaks im dI/dV -Spektrum für das geladene und das ungeladene Molekül an, so kann man die Breite dieser peaks vergleichen. Das Maß dafür ist die volle Halbwertsbreite. Sie beträgt für das selbe Molekül im neutralen Zustand $0,28$ mV, im geladenen Zustand dagegen $0,47$ mV. Dieser Unterschied von etwa $0,18$ mV ist darauf zurückzuführen, dass der Peak beim geladenen Molekül eigentlich aus zwei dicht neben-

einanderliegenden Resonanzen besteht. Tatsächlich lässt sich die Form des peaks besser anpassen, wenn dafür eine Summe von zwei Gauss-Kurven verwendet wird. Diese beiden Resonanzen können den beiden LUMO-Niveaus zugeordnet werden, die aufgrund des JTE nicht mehr entartet sind, sondern eine leicht unterschiedliche Energie besitzen. Dies ist auch der Grund, warum die zweifache Symmetrie nur am onset des peaks zu sehen ist. Denn nur bei dieser Spannung tunneln die Elektronen ausschließlich in das energetisch niedriger gelegene Niveau.

Ein Hinweis darauf, welches Niveau das besetzte ist, ist die Peakhöhe der beiden addierten Gausskurven. Dafür wurde ein Spektrum verwendet, das über der Mitte eines Moleküls aufgenommen worden war. Eine Bestimmung dieser beiden Werte ergab, dass die Höhe des peaks bei der niedrigeren Energie knapp $\frac{2}{3}$ von der Peakhöhe bei höherer Energie beträgt. Dies bedeutet, dass durch das höhere Niveau mehr Strom fließen kann. Damit bestätigt sich, dass vermutlich das niedrigere Niveau besetzt wird und damit bei dieser - niedrigeren - Energie nur ein Stromkanal zur Verfügung steht. Bei dem höheren, unbesetzten Niveau sind dagegen die Kanäle für beide Spins zugänglich, und der Strom über dieses Transportniveau ist größer.

Um zu prüfen, ob es sich auf der positiven Spannungsseite des dI/dV -Spektrums tatsächlich um zwei peaks handelt, wurden Bilder an beiden Flanken des LUMO-peaks aufgenommen (Abbildung 7.3). Das HOMO (Abb. 7.3 a)) zeigt wie das in-gap-Bild (Abb. 7.3 b)) die erwartete vierfache Symmetrie. Am onset des peaks auf der positiven Spannungsseite tunneln die Elektronen ausschließlich durch das energetisch niedrigere Niveau (Abb. 7.3 c)). Erhöht man die Spannung, so erhält man ein über alle Energien auf der positiven Seite integriertes Bild. In Abbildung 7.3 d) (laplace-gefiltert) ist eher eine zweifache Symmetrie mit einer senkrechten Knotenebene zu erkennen. Dies bestätigt das obige Bild: Das höher gelegene Niveau ist das unbesetzte, so dass dort mehr Strom fließen kann. Integriert man das Stromsignal über beide LUMOs, so ist der Beitrag des unbesetzten Orbitals zum Gesamtstrom höher und es ist deutlicher zu erkennen als das besetzte.

Man könnte nun vermuten, dass der Einfluss eines Metallatoms in der direkten Nähe des Moleküls bereits ausreicht, um die beiden Orbitale getrennt betrachten zu können. Um diese Vermutung zu widerlegen, wurde ein Goldion so nahe an ein Molekül manipuliert, dass deren Abstand bekannterweise ausreichen müsste, um den Schaltprozess zu initiieren (näheres dazu im folgenden Abschnitt). Abbildung 7.4 a) zeigt das ingap-Bild des neutralen CuPc mit dem Au^- -Ion daneben. Im laplace-gefilterten Resonanzbild (Abb. 7.4 b) ist dagegen nach wie vor eine vierfache Symmetrie zu erkennen. Somit ist klar, dass der JTE für die Aufhebung der Entartung verantwortlich ist. Denn nur bei

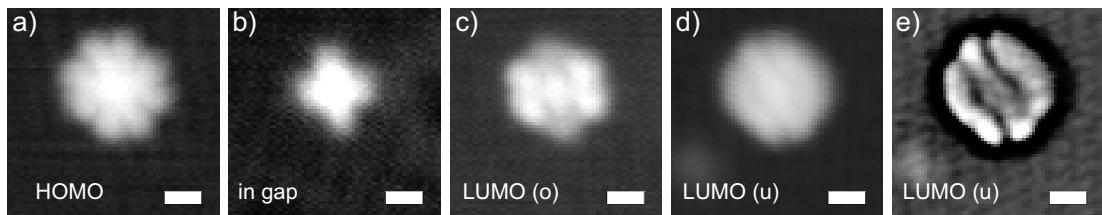


Abbildung 7.3.: a) HOMO bei $V = -3$ V. b) In-gap Bild, $V = 0,1$ V. c) Zweifach symmetrisches LUMO (occupied), $V = 0,9$ V. d) Bild an der rechten Peak-Flanke vom LUMO (unoccupied). e) Das gleiche Bild, Laplace-gefiltert. $V = 1,5$ V, $I = 1$ pA. Marker = 10 Å.

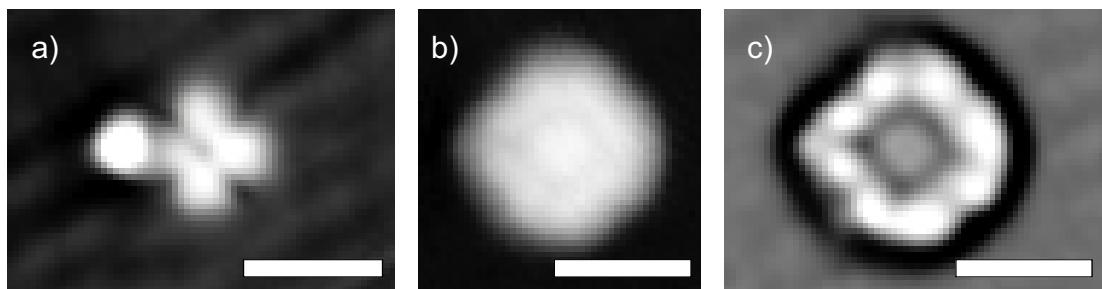


Abbildung 7.4.: a) Au-Ion neben einem neutralen CuPc-Molekül. $V = 0,1$ V. b) Im Resonanzbild ist eine vierfache Symmetrie zu erkennen. $V = 0,9$ V, c) Im laplace-gefilterten Bild ist die Symmetrie ebenfalls gut zu sehen. $I = 1$ pA, Marker = 20 Å.

den geladenen Molekülen ist eine Reduzierung der Symmetrie zu erkennen, die dann mit einem Metallatom daneben beeinflusst werden kann.

Wird nun ein Goldion in die Nähe des Molekülarmes mit der höheren Zustandsdichte gebracht, so ändert sich die energetische Situation. Aufgrund der Wechselwirkung zwischen Atom und Molekül werden die Energieniveaus des Moleküls angehoben. Diese Anhebung wirkt jedoch stärker auf den Molekülarm, der dem Goldion näher ist. Deshalb wechselt das zusätzliche Elektron im Molekül das Orbital und besetzt nun das andere der beiden vorherigen LUMOs. Damit ist die Situation im Vergleich zum Ausgangspunkt umgedreht: Die Entartung der LUMOs ist nach wie vor aufgehoben, jedoch liegt nun das andere Orbital energetisch niedriger. Da die beiden Orbitale um 90° zueinander gedreht sind, lassen sie sich in den STM-Bildern bei einer Vorspannung von 900 mV sehr gut unterscheiden. Doch auch die gesamte Anhebung der Niveaus in der Energie ist in den Bildern zu sehen: Der Kontrast der Resonanzbilder in Abbildung 7.2 wurde gleich eingestellt, die scheinbare Höhe ist jedoch über dem Molekül niedriger,

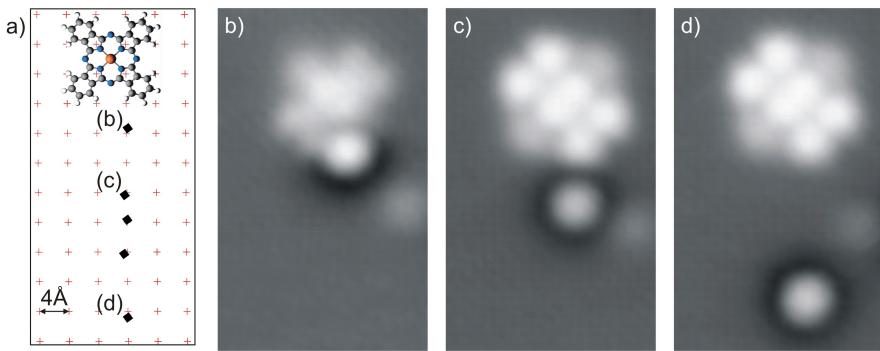


Abbildung 7.5.: a) Die Au-Positionen auf dem NaCl-Gitter während einer Manipulation (schwarze Punkte). b) nur in Position (b) wird die Orientierung umgeschalten, bei größeren Abständen ist die Orbitalorientierung um 90° gedreht (c) und d)).

wenn das Goldatom direkt daneben liegt.

Um den Einfluss der Entfernung zwischen Goldion und Molekül für den Schaltprozess zu untersuchen, wurden wie in Abschnitt 7.1 erläutert, Au Atome über die Oberfläche manipuliert und nach jedem Manipulationsschritt ein Bild aufgenommen. Die Positionen der Goldionen wurden mit einer geeigneten software ermittelt und in ein Koordinatensystem eingezeichnet. Dabei diente jeweils ein Molekül, das sich nicht bewegte, als Marker. Es befindet sich per Definition auf der Position (0,0). Eine solche Serie zeigt Abbildung 7.5. Die roten Kreuze skizzieren das Cl⁻-Gitter, die schwarzen Punkte kennzeichnen die Au⁻-Positionen. Das Molekül ist maßstabsgetreu eingezeichnet. Wie die Orbitalbilder 7.5 b) bis d) zeigen, erfolgt die Umbesetzung erst bei der Position, die mit (b) gekennzeichnet ist.

In einer weiteren Serie wurde das Goldion direkt neben einem Molekül entlang einer Cl-Reihe manipuliert. Aufgrund der bekannten NaCl-Gitterkonstante sowie der Adsorptionsposition und -orientierung des Moleküls kann diese Situation in einem Modell dargestellt werden. Abbildung 7.6 e) zeigt die Chloratome in grün, die Natriumatome in lila sowie das Molekül in seiner vorher bestimmten Adsorptionsgeometrie (Abschnitt 6.2). Die roten Kreuze markieren die Positionen des Goldions während der Manipulation. In den Abbildungen 7.6 a) und b) ist die Orbitalorientierung in den Resonanzbildern zunächst noch gleich. Sitzt das Goldatom dagegen auf Position (c) (Abbildung 7.6 c)), so schaltet die Besetzung der LUMOs um, und das Resonanzbild erscheint um 90° gedreht. Nachdem das Goldion zurück auf die Position (b) manipuliert worden war (Abbildung 7.6 d)), erschien im Resonanzbild wieder die vorherige Orientierung.

Es war somit möglich, den Schaltprozess auf die exakte, atomar genaue Position des

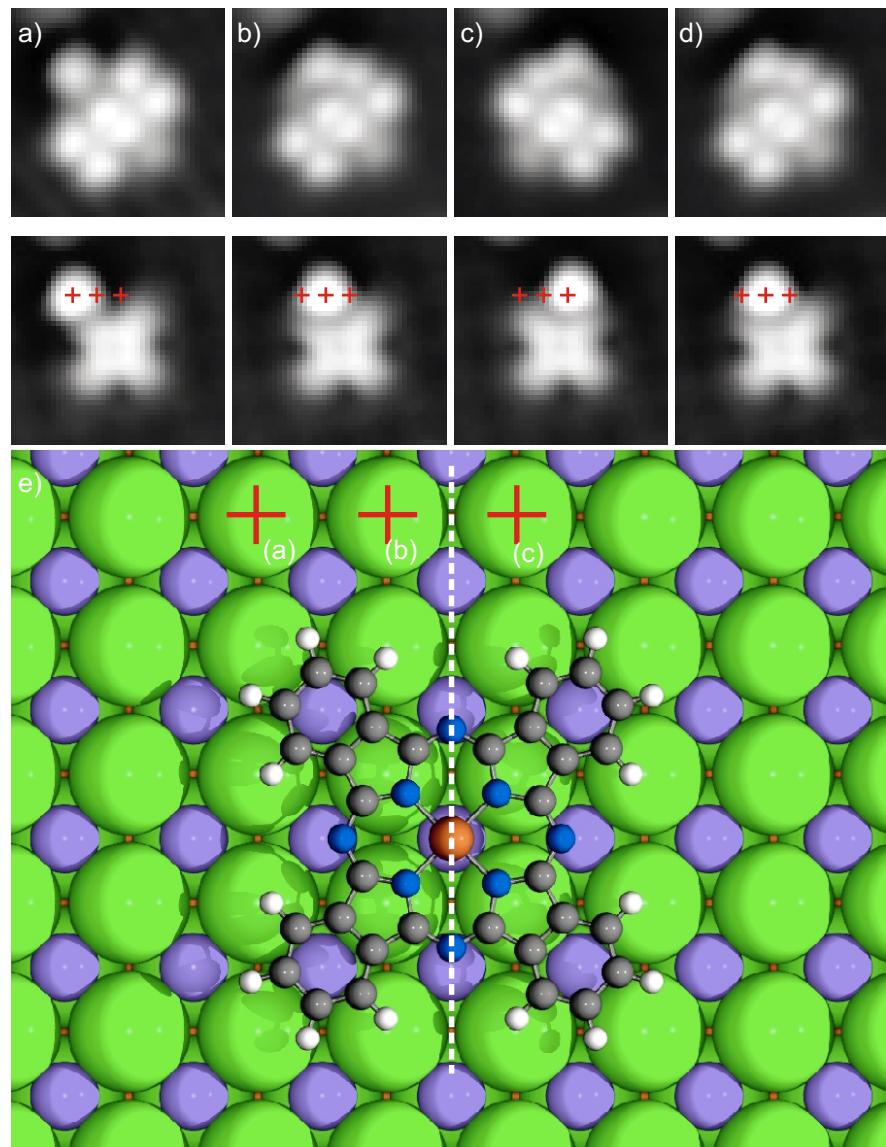


Abbildung 7.6.: a) bis d) Resonanz- und ingap-Bilder bei 900 mV bzw. 100 mV, 1 pA. (a), (b) und (c) bezeichnen die drei unterschiedlichen Au-Positionen auf dem NaCl-Gitter (rote Kreuze). Beim Übergang von (b) nach (c) wird die Spiegelebene von Molekül und Substrat überschritten und es erfolgt eine Umbesetzung der Orbitale. d) Nach dem Manipulieren von Position (c) auf (b) ist wieder das ursprüngliche Orbital besetzt.

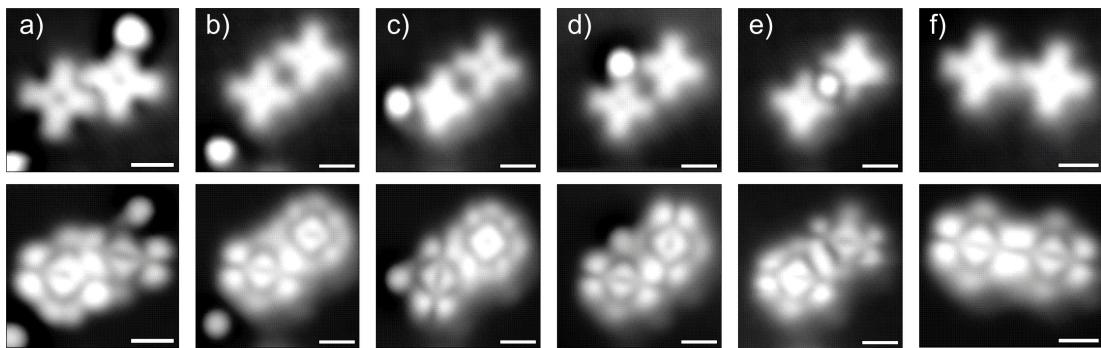


Abbildung 7.7.: Verschiedene Konstellationen für zwei Moleküle und ein Goldatom.
 $V = 0,2 \text{ V}$ für alle in-gap-Bilder (oben), $V = 0,9 \text{ V}$ für alle Orbitalbilder (unten). Marker = 10 Å

Goldions hin zu charakterisieren. Überschreitet das Goldion im Abstand von 10 Å die Symmetriearchse von Molekül und Substrat (weiße Linie in Abbildung 7.6 e)), so erfolgt das Umschalten in der Besetzung der LUMOs.

7.3. Wechselwirkung zwischen Molekülen

Um zu untersuchen, ob mit diesem Konzept auch ein längerreichweites Schalten möglich ist, wurden zwei Moleküle und ein Au-Ion in verschiedenen Konstellationen dicht nebeneinander untersucht. Eine Frage betraf dabei auch den Einfluss des Umschaltens auf ein daneben liegendes Molekül. Zuerst wurden zwei Moleküle direkt nebeneinander manipuliert und deren Orientierung in einem Resonanzbild bestimmt (Abbildung 7.7 a)). Dann wurden verschiedene Konstellationen realisiert und jeweils die Orientierung der Orbitale untersucht. Die Bilderserie in Abbildung 7.7 zeigt jeweils das in-gap-Bild sowie darunter das dazugehörige Resonanzbild. Alle Bilder wurden kurz hintereinander mit der selben Spitze aufgenommen und zeigen alle die selben beiden Moleküle.

In Abbildung 7.7 a) befinden sich die beiden Moleküle im nächstmöglichen Abstand zueinander. Durch den Einfluss des Goldions neben einem Arm des oberen Moleküls ist dessen Orbitalorientierung vorgegeben. Wie das Resonanzbild zeigt, zeigen beide Orbitale die bekannte Form in der erwarteten Orientierung für das obere Molekül. Sie scheinen sich in ihrer Form gegenseitig nicht zu beeinflussen. Nach Entfernung des Goldions befindet sich das obere Molekül ein Stück weiter vom unteren entfernt (Abbildung 7.7 b)). In dieser Position ist die Orbital-Orientierung nicht klar definiert, das

Resonanzbild erscheint nahezu vierfach symmetrisch. Dies könnte entweder auf eine Hin- und Herdrehung des Moleküls hindeuten oder darauf, dass das zusätzliche Elektron einmal das eine und einmal das andere Orbital besetzt. Interessant ist nun, dass nach dem Schalten des unteren Moleküls durch das daneben manipulierte Goldion (Abbildung 7.7 c)) das obere Molekül exakt die selbe Form im Resonanzbild zeigt. Dies bedeutet, dass sich die Moleküle selbst in einem so geringen Abstand, bei dem sich die Orbitale bereits deutlich überlagern, nicht gegenseitig beeinflussen.

In einem weiteren Schritt wurde das Au-Atom neben jeweils einen Moleküllarm manipuliert (Abbildung 7.7 d)). Wieder zeigen beide Moleküle die erwartete Orbitalform sowie -Orientierung, ohne sich gegenseitig zu beeinflussen. Befindet sich das Goldion zwischen den beiden Molekülen (Abbildung 7.7 e)), so zeigen beide die selbe Orbitalorientierung. Im letzten Bild der Serie (Abbildung 7.7 f)) liegen die beiden Moleküle so nebeneinander, dass ihre Arme eine Linie bilden. Auch hier wird die Form und Orientierung der Orbitale nicht verändert.

Orientierung, Form und energetische Lage der Orbitale wird also durch ein zweites Molekül in der direkten Umgebung nicht beeinflusst. Dies konnte auch in weiteren Experimenten mit ähnlichen Konstellationen bestätigt werden. Damit ist klar, dass die beiden „Stellungen“ des molekularen Schalters sehr stabil sind und nur durch ein ausreichend großes elektrisches Feld umgeschaltet werden können.

7.4. CuPc mit Silber

Auch Silberatome treten in verschiedenen Ladungskonfigurationen auf einer Doppellage NaCl auf Cu auf. Anders als bei Goldatomen sind sogar drei Ladungszustände möglich: Ag^0 , Ag^- und Ag^+ . Das Umschalten erfolgt jeweils durch Positionierung der Spitze über dem Adsorbatatom und durch Anlegen einer Vorspannung [27]. Der ungeladene Zustand ist der stabilste und häufigste auf der Cu(100)-Probe, gefolgt vom positiv geladenen, während der negativ geladene entweder aufgrund des Adsorptionsplatzes gar nicht erzeugt werden kann oder sofort nach dem Umschalten wieder in den neutralen Zustand zurückkehrt. Abbildung 7.8 a) zeigt ein Überblicksbild der Probe mit einigen Molekülen sowie Ag-Atome im neutralen und positiv geladenen Zustand. Die größeren runden Adsorbate mit der größeren scheinbaren Höhe sind dabei die neutralen, die kleineren, weniger hohen die positiv geladenen Silberatome. Am linken Bildrand ist die Kante der NaCl-Insel zu erkennen. Auf der Insel selbst deutet die leichte Gitterstruktur auf das Moiré Muster hin. Auch hier sind wieder die beiden Orientierungen der Moleküle, relativ zum NaCl-Gitter (Vgl. Abschnitt 6.2), gut zu erkennen.

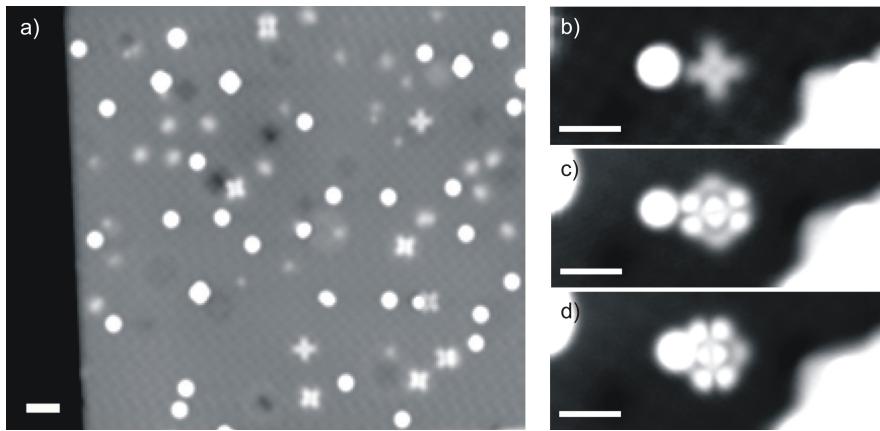


Abbildung 7.8.: a) CuPc-Moleküle auf einer Doppelage NaCl mit Ag-Atomen in den Ladungszuständen Ag^0 und Ag^+ . V = 100 mV, I = 1 pA; b) V = 900 mV, I = 2 pA; c),d) V = 900 mV, I = 1 pA; Marker = 20 Å

Ähnlich wie bei den Goldatomen wurden auch die Silberatome mittels inelastischer Anregung über die Oberfläche manipuliert. Abbildung 7.8 b) zeigt ein neutrales Silberatom neben einem Molekül. Wie in Abbildung 7.8 c) zu sehen ist, ist der Abstand noch zu groß, um die Orientierung des Orbitals zu beeinflussen. Nach einem Manipulationsschritt ist das Ag-Atom nahe genug, um das Molekül „umzuschalten“ (Abbildung 7.8 d)). Dies zeigt, dass für den Schaltprozess kein geladenes Metallatom notwendig ist, sondern dass auch ein neutrales ausreicht, um die Besetzungsreihenfolge zu verändern. Im Vergleich zum Goldion fällt zudem auf, dass hier die scheinbare Höhe des Moleküls unabhängig vom Ag-Abstand gleich bleibt. Die Energieniveaus werden also durch das neutrale Metallatom nicht verschoben.

Ein interessanter Effekt ergibt sich, wenn das Ag-Atom zuerst positiv geladen (Abbildung 7.9 c), d)) und erst dann an das Molekül manipuliert wird (Abbildung 7.9 e)). Kommt das Silberion zwischen zwei Armen zu liegen, so zeigt das Molekül bei der Resonanzspannung eine vierfache Symmetrie und die gleiche Form wie die Superposition der entarteten LUMOs (Abbildung 7.9 f)). Möglicherweise findet dabei also ein Elektronentransfer vom negativ geladenen Molekül zum positiv geladenen Silberatom statt, so dass beide Adsorbate im neutralen Zustand sind.

7.5. Zusammenfassung

Im negativ geladenen Zustand kann das CuPc-Molekül als logischer Schalter verwendet werden. Der Schaltprozess besteht im Umschalten der Besetzungsreihenfolge der Mo-

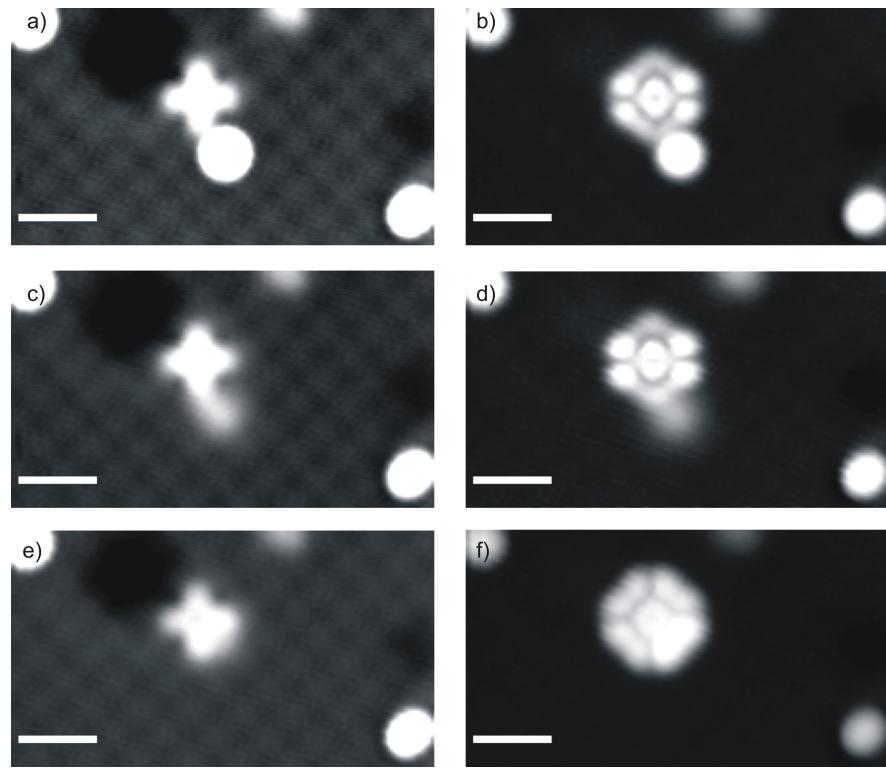


Abbildung 7.9.: a), c), e) $V = 100$ mV, $I = 1$ pA; b) $V = 900$ mV, $I = 2$ pA;
d),f) $V = 900$ mV, $I = 1$ pA; Marker = 20 Å

lekülorbitale. Dabei wird auch die Ladungsverteilung innerhalb des Moleküls verändert. Die Entartung des LUMO-Niveaus wird durch den JTE aufgehoben und der Schalter durch ein Metallatom neben dem Molekül aktiviert.

Die meisten bisher bekannten molekularen Schalter werden über inelastische Anregung angeregt. Dabei ist die Effizienz sehr gering, da für den Schaltprozess viele Elektronen benötigt werden. Der hier vorgestellte molekulare Schalter kann hingegen durch eine lediglich geringe Änderung in der direkten Umgebung aktiviert werden. Dabei ist es nicht nötig, große Ströme durch das Molekül zu schicken. Dies ist im Hinblick auf größere Komplexe aus logischen Strukturen ein wichtiger Aspekt.

Im Gegensatz zu den meisten anderen Schaltern handelt es sich zudem um einen bistabilen und selbstverstärkenden Mechanismus. Die große Energiedifferenz und die damit verbundene Stabilität wird durch den JTE realisiert, während der Schaltprozess selbst durch einen sehr kleinen Einfluss aktiviert wird. Das elektrische Feld lediglich eines einzelnen Atoms reicht bereits aus, den Schalter auszulösen.

8. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst ein Rasterelektronenmikroskop aufgebaut. Dafür wurde eine zwei-Linsen-Elektronensäule in eine Testkammer eingebaut, in der dann das Mikroskop unter UHV-Bedingungen getestet wurde. Um mechanische Schwingungen zu minimieren, wurde ein Probenhalter entwickelt, der mit sehr geringer Krafteinwirkung auf die Säule an diese mechanisch gekoppelt ist. Zur Detektion der Sekundärelektronen wurde zunächst eine Halterung für das Channeltron entwickelt und implementiert. Für die Detektorelektronik wurde zudem eine Platine entworfen und bestückt sowie ein passendes Gehäuse geschaffen. Das Auflösungsvermögen des Mikroskops wurde dann in einer Testmessung bestimmt.

Anhand einer Serie aus verschiedenen Phthalocyaninmolekülen sollte der Ladungszustand von Adsorbaten auf einer ultradünnen Isolatorschicht untersucht werden. Durch die Änderung des Metallsubstrats, des zentralen Metallatoms im Molekül, der Dotierung und der Orientierung der Moleküle auf dem Substrat wurden die Fermi niveaus sowie die Energieniveaus der Moleküle variiert. Ziel war es, durch lediglich kleine Veränderungen des Gesamtsystems die energetische Lage von Fermi niveau und Molekülniveaus zu verändern und damit unterschiedliche Ladungskonfigurationen zu erreichen. Mittels Rastertunnelspektroskopie konnten zunächst die positiven wie negativen Ionenresonanzen energetisch lokalisiert werden. Durch das Anlegen einer Vorspannung, die der Energie der jeweiligen Resonanzen entspricht, wurde dann in den STM-Bildern die laterale Verteilung der Molekülorbitaldichte bestimmt und den mittels DFT berechneten Orbitalbildern zugeordnet.

Durch gezielte Variation des Fermi niveaus und der Molekülniveaus konnte mit MnPc/NaCl/Cu(111) ein System gefunden werden, das eine Bistabilität in der Ladung aufweist. Auch der Einfluss der Adsorptionsposition und -Orientierung auf den Ladungszustand wurde charakterisiert und in ein Modell gefasst. Ein allgemeines Schema für die Ladungszustände in MPcs und dessen Anwendung am Beispiel des CuPc runden diese Thematik ab.

Im Zuge der systematischen Untersuchung der Moleküle wurde auch klar, dass bei diesem speziellen Messaufbau einige Aspekte eine Rolle spielen, die in der theoretischen

8. Zusammenfassung

Betrachtungsweise so zunächst nicht vorhersehbar sind. So können durch das Anlegen der jeweiligen Resonanzspannungen manche Moleküle wie das MgPc oder das MnPc zu einer schnellen Drehung zwischen zwei festen Orientierungen angeregt werden. Die fluorierten Pcs, bei denen die Wasserstoffe an den Armen durch Fluoratome ersetzt wurden, zeigten eine andere Orbitalform, die sich stark von den übrigen Pcs unterscheidet, sowie eine drastische Neuordnung der molekularen Energieniveaus.

Neben planaren Molekülen wie dem NiPc wurde auch ein nicht planares Molekül, das TiOPc, bei dem ein einzelnes Atom in der Mitte aus der molekularen Ebene herausragt, auf NaCl/Cu(111) untersucht. Es zeigte teilweise eine Symmetriereduzierung auf eine nur noch zweifache Symmetrie. Abgerundet wurde die Serie mit dem Cu-Naphthalocyanin, das lediglich einen Benzolring mehr an jedem Arm aufweist. Auch hier konnte gezeigt werden, dass dies die Orbitalbilder sowie die Lage der Energieniveaus im Vergleich zum CuPc stark verändert. Das CuPc nimmt in dieser Arbeit eine Sonderrolle ein: Zunächst konnte auf NaCl/Cu(111) nicht nur das LUMO, sondern auch das darüber liegende SOMO abgebildet und mittels Spektroskopie lokalisiert werden. Durch das Aufdampfen dieses Moleküls auf Substratsysteme mit geringerer Austrittsarbeit wie Cu(311) und Cu(100) konnte es dann nicht nur permanent negativ geladen werden. Auch die Übergänge zwischen den Ladungszuständen sowie deren Abhängigkeit von der Adsorptionsorientierung wurden charakterisiert. Durch den Jahn-Teller-Effekt wurde zudem die Entartung des LUMO aufgehoben, was eine getrennte Abbildung der beiden Orbitale des vorher entarteten Energieniveaus möglich machte.

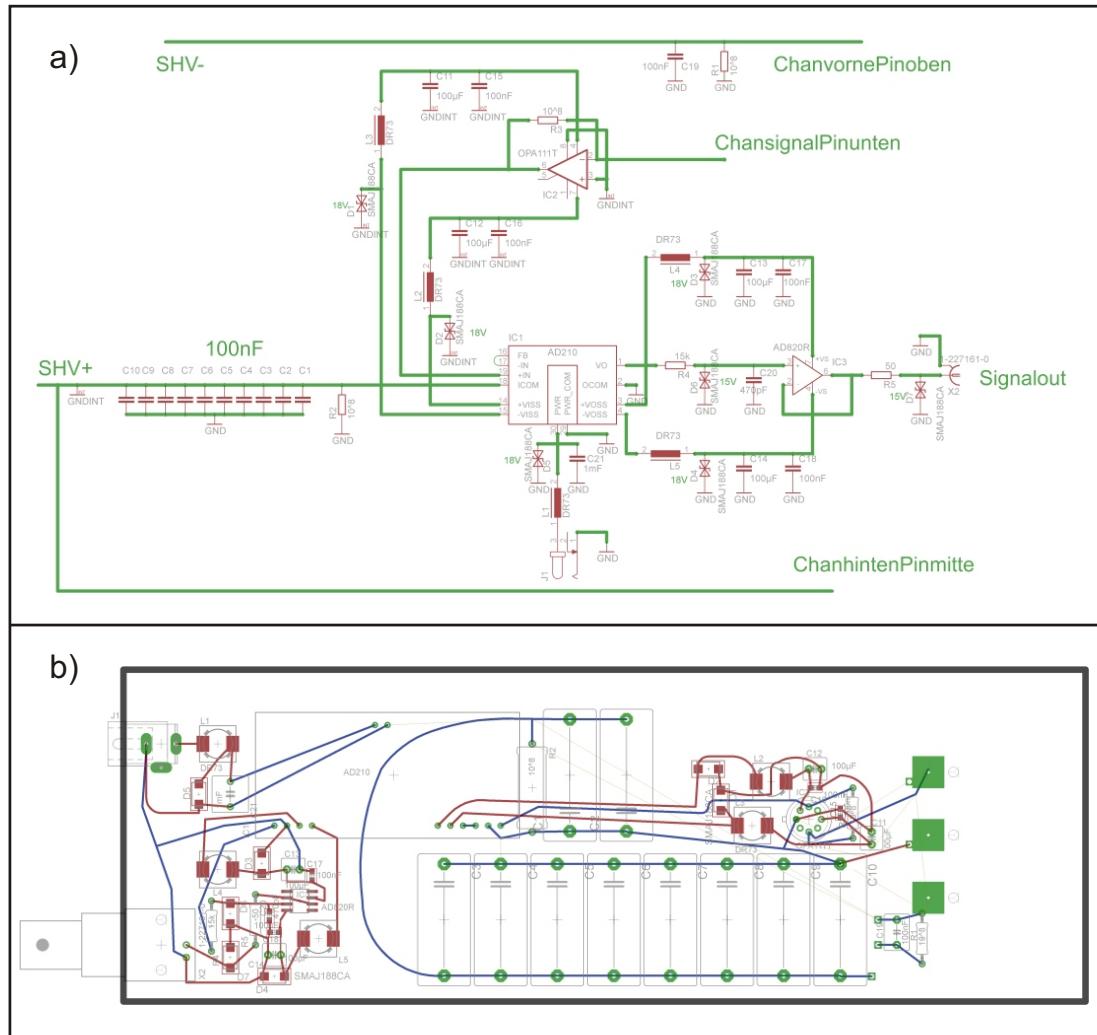
Im letzten Teil der Arbeit wurde dieser Effekt weiter ausgenutzt. Durch die laterale Manipulation negativ geladener Goldatome in die Nähe des Moleküls konnte die Besetzungsreihenfolge der nun nicht mehr entarteten Orbitale verändert werden. So entsteht ein molekularer Schalter, der durch das elektrische Feld von Goldionen aktiviert wird. Durch das „Aufpicken“ eines solchen Goldatoms konnte die Besetzung dann wieder in den ursprünglichen Zustand gebracht und damit der Schalter zurückgeschaltet werden. Auch die Abstandsabhängigkeit sowie die genauen Positionen des Goldatoms auf dem NaCl-Gitter für den Schaltvorgang konnten bestimmt und in einem Modell dargelegt werden. Dieser molekulare Schalter basiert dabei auf einem völlig neuen Konzept. Im Gegensatz zu den meisten bisher realisierten Schaltern ist es nicht notwendig, Ladungsträger auf das Molekül zu bringen. Lediglich ein kleiner Einfluss in der Umgebung des Moleküls reicht aus, um den selbstverstärkenden Schalter zu aktivieren und in den jeweils anderen stabilen Zustand zu bringen. Es gibt bereits vielfältige Realisierungen molekularer Schalter in der Literatur. Die meisten basieren jedoch auf der Injektion von Ladungsträgern direkt in das Molekül, wobei die Quanteneffizienz sehr gering ausfällt.

Daher sind neue Konzepte interessant, bei denen - wie hier der Fall - Moleküle durch lokale Felder geschaltet werden können.

A. Anhang

A.1. Die Platine für den Detektor am SEM

A. Anhang



Literaturverzeichnis

- [1] R. M. Feenstra, “Scanning tunneling spectroscopy,” *Surf. Sci.*, vol. 299/300, p. 965, 1994.
- [2] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, and W. Ho, “Single-molecule vibrational spectroscopy and microscopy,” *Science*, vol. 280, pp. 1732 – 1734, 1998.
- [3] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, and W. Ho, “Coupling of vibrational excitation to the rotational motion of a single adsorbed molecule,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81 (6), pp. 1263–1266, 1998.
- [4] D. M. Eigler and E. K. Schweizer, “Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope,” *Nature*, vol. 344, pp. 524 – 526, 1990.
- [5] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, “Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface,” *Science*, vol. 262, pp. 218 – 220, 1993.
- [6] G. Meyer and K.-H. Rieder, “Controlled manipulation of single atoms and small molecules with the scanning tunneling microscope,” *Surf. Sci.*, vol. 377 - 379, p. 1087, 1997.
- [7] T. Sonnleitner, *Symmetrien und Manipulation des Ladungszustands von Molekülen auf NaCl Filmen*. PhD thesis, Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Universität Regensburg, 2011.
- [8] D. Eigler, C. P. Lutz, and W. E. Rudge, “An atomic switch realized with the scanning tunnelling microscope,” *Nature*, vol. 352, pp. 600 – 603, 1991.
- [9] Z. J. Donhauser, B. A. Mantooth, K. F. Kelly, L. A. Bumm, J. D. Monnell, J. J. Stapleton, D. W. P. Jr., A. M. Rawlett, D. L. Allara, J. M. Tour, and P. S. Weiss, “Conductance switching in single molecules through conformational changes,” *Science*, vol. 292, pp. 2303 – 2307, 2001.

- [10] Y. Wang, J. Kröger, R. Berndt, and W. A. Hofer, “Pushing and Pulling a Sn Ion through an Adsorbed Phthalocyanine Molecule,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, pp. 3639–3643, 2009.
- [11] X. H. Qiu, G. Nazin, and W. Ho, “Mechanisms of reversible conformational transitions in a single molecule,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 196806, 2004.
- [12] S. Loth, S. Baumann, C. P. Lutz, D. M. Eigler, and A. J. Heinrich, “Bistability in atomic-scale antiferromagnets,” *Science*, vol. 335, pp. 196–198, 2012.
- [13] A. A. Khajetoorians, J. Wiebe, B. Chilian, and R. Wiesendanger, “Realizing all spin based logic operations atom by atom,” *Science*, vol. 332, pp. 1062–1064, 2011.
- [14] J. Henzl, M. Mehlhorn, H. Gawronski, K.-H. Rieder, and K. Morgenstern, “Reversible cis-trans Isomerization of a Single Azobenzene Molecule,” *Angew. Chem. Int. Edit.*, vol. 45, no. 4, pp. 603–606, 2006.
- [15] B.-Y. Choi, S.-J. Kahng, S. Kim, H. Kim, H. W. Kim, Y. J. Song, J. Ihm, and Y. Kuk, “Conformational molecular switch of the azobenzene molecule: A scanning tunneling microscopy study,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, p. 156106, 2006.
- [16] F. Moresco, G. Meyer, K.-H. Rieder, H. Tang, A. Gourdon, and C. Joachim, “Conformational changes of single molecules induced by scanning tunneling microscopy manipulation: A route to molecular switching,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, pp. 672–675, 2001.
- [17] D. Dulic, S. J. van der Molen, T. Kudernac, H. T. Jonkman, J. J. D. de Jong, T. N. Bowden, J. van Esch, B. L. Feringa, and B. J. van Wees, “One-way optoelectronic switching of photochromic molecules on gold,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, p. 207402, 2003.
- [18] E. Lörtscher, J. Ciszek, J. Tour, and H. Riel, “Reversible and controllable switching of a single-molecule junction,” *Small*, vol. 2, p. 973, 2006.
- [19] J. E. Green, J. W. Choi, A. Boukai, Y. Bunimovich, E. Johnston-Halperin, E. DeIonno, Y. Luo, B. A. Sheriff, K. Xu, Y. S. Shin, H.-R. Tseng, J. F. Stoddart, and J. R. Heath, “A 160-kilobit molecular electronic memory patterned at 10^{11} bits per square centimetre,” *Nature*, vol. 445, p. 414, 2007.

- [20] J. M. Mativetsky, G. Pace, M. Elbing, M. A. Rampi, M. Mayor, and P. Samorì, “Azobenzenes as light-controlled molecular electronic switches in nanoscale metal-molecule-metal junctions,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, p. 9192, 2008.
- [21] W. Auwärter, K. Seufert, F. Bischoff, D. Ecija, S. Vijayaraghavan, S. Joshi, F. Klappenberger, N. Samudrala, and J. V. Barth, “A surface-anchored molecular four-level conductance switch based on single proton transfer,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 7, pp. 41–46, 2012.
- [22] T. Huang, J. Zhao, M. Feng, A. A. Popov, S. Yang, L. Dunsch, and H. Petek, “A molecular switch based on current-driven rotation of an encapsulated cluster within a fullerene cage,” *Nano Lett.*, vol. 11, pp. 5327–5332, 2011.
- [23] T. Miyamachi, M. Gruber, V. Davesne, M. Bowen, S. Boukari, L. Joly, F. Scheurer, G. Rogez, T. K. Yamada, P. Ohresser, E. Beaurepaire, and W. Wulfhekel, “Robust spin crossover and memristance across a single molecule,” *Nat. Comm.*, vol. 3:938, pp. 1–6, 2012.
- [24] J. Repp, G. Meyer, S. M. Stojković, A. Gourdon, and C. Joachim, “Molecules on insulating films: Scanning-tunneling microscopy imaging of individual molecular orbitals,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, p. 026803, 2005.
- [25] P. Liljeroth, J. Repp, and G. Meyer, “Current-induced hydrogen tautomerization and conductance switching of naphthalocyanine molecules,” *Science*, vol. 317, pp. 1203 – 1206, 2007.
- [26] J. Repp, G. Meyer, F. E. Olsson, and M. Persson, “Controlling the charge state of individual gold adatoms,” *Science*, vol. 305, no. 5683, pp. 493–495, 2004.
- [27] F. E. Olsson, S. Paavilainen, M. Persson, J. Repp, and G. Meyer, “Multiple Charge States of Ag Atoms on Ultrathin NaCl Films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, pp. 176803–1 – 4, 2007.
- [28] F. Mohn, J. Repp, L. Gross, G. Meyer, M. S. Dyer, and M. Persson, “Reversible bond formation in a gold atom organic molecule complex as a molecular switch,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, p. 266102, 2010.
- [29] J. Repp, G. Meyer, S. Paavilainen, F. E. Olsson, and M. Persson, “Imaging bond formation between a gold atom and pentacene on an insulating surface,” *Science*, vol. 312, p. 1196, 2006.

- [30] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth, and G. Meyer, “The chemical structure of a molecule resolved by atomic force microscopy,” *Science*, vol. 325, pp. 1110–1114, 2009.
- [31] N. Pavliček, B. Fleury, M. Neu, J. Niedenführ, C. Herranz-Lancho, M. Ruben, and J. Repp, “Atomic force microscopy reveals bistable configurations of dibenzo[a,h]thianthrene and their interconversion pathway,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, p. 086101, 2012.
- [32] A. Mugarza, R. Robles, C. Krull, R. Korytár, N. Lorente, and P. Gambardella, “Electronic and magnetic properties of molecule-metal interfaces: Transition-metal phthalocyanines adsorbed on Ag(100),” *Phys. Rev. B*, vol. 85, pp. 155437,1–13, 2012.
- [33] F. Evangelista, V. Caravetta, G. Stefani, B. Jansik, M. Alagia, S. Stranges, and A. Ruocco, “Electronic structure of copper phthalocyanine: An experimental and theoretical study of occupied and unoccupied levels,” *J. Chem. Phys.*, vol. 126, p. 124709, 2007.
- [34] H. Karacuban, M. Lange, J. Schaffert, O. Weingart, T. Wagner, and R. Möller, “Substrate-induced symmetry reduction of CuPc on Cu(111): An LT-STM study,” *Surf. Sci.*, vol. 603, pp. L39–L43, 2009.
- [35] R. Cuadrado, J. I. Cerdá, Y. Wang, G. Xin, R. Berndt, and H. Tang, “CoPc adsorption on Cu(111): Origin of the C₄ to C₂ symmetry reduction,” *J. Chem. Phys.*, vol. 133, p. 154701, 2010.
- [36] J. Brede, N. Atodiresei, S. Kuck, P. Lazic, V. Caciuc, Y. Morikawa, G. Hoffmann, S. Blügel, and R. Wiesendanger, “Spin- and energy-dependent tunneling through a single molecule with intramolecular spatial resolution,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, p. 047204, 2010.
- [37] N. Marom, O. Hod, G. E. Scuseria, and L. Kronik, “Electronic structure of copper phthalocyanine: A comparative density functional theory study,” *J. Chem. Phys.*, vol. 128, no. 16, p. 164107, 2008.
- [38] N. Marom and L. Kronik, “Density functional theory of transition metal phthalocyanines, II: electronic structure of MnPc and FePc-symmetry and symmetry breaking,” *Appl. Phys. A*, vol. 95, pp. 165–172, 2008.

- [39] N. Marom and L. Kronik, “Density functional theory of transition metal phthalocyanines, I: electronic structure of NiPc and CoPc-self-interaction effects,” *Appl. Phys. A*, vol. 95, pp. 159–163, 2009.
- [40] M. Liao and S. Schneider, “Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, Metal = Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg,” *J. Chem. Phys.*, vol. 114, Nr. 22, pp. 9780 – 9791, 2001.
- [41] L. Vazquez, A. Bartolomé, R. García, A. Buendía, and A. M. Baró, “Combination of a scanning tunneling microscope with a scanning electron microscope,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 59 (8), pp. 1286 – 1289, 1988.
- [42] A. O. Golubok and V. A. Timofeev, “STM combined with SEM without SEM capability limitations,” *Ultramicroscopy*, vol. 42-44, pp. 1558–1563, 1991.
- [43] R. Hobara, N. Nagamura, and S. Hasegawa, “Variable-temperature independently driven four-tip scanning tunneling microscope,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 78, pp. 053705 – 1–5, 2007.
- [44] A. Kaneko, Y. Homma, H. Hibino, and T. Ogino, “Ultrahigh vacuum scanning electron microscope system combined with wide-movable scanning tunneling microscope,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 76, pp. 083709 – 1–9, 2005.
- [45] A. Emundts, P. Coenen, G. Pirug, B. Voigtländer, H. P. Bonzel, and P. Wynblatt, “Combination of a besocke-type scanning tunneling microscope with a scanning electron microscope,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 72 (9), pp. 3546 – 3551, 2001.
- [46] M. Knoll *Z. Tech. Phys.*, vol. 11, p. 467, 1935.
- [47] J. Goldstein and D. Newbury, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer Verlag, third ed., 2003.
- [48] Beltsville Agricultural Research Center (BARC), “<http://emu.arsusda.gov/>.”
- [49] T. E. Everhart and R. Thornley *J. Sci. Instr.*, vol. 37, p. 246, 1960.
- [50] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy - Physics of Image Formation and Microanalysis*. Springer Verlag, 1998.
- [51] J. H. Wittke, “<http://www4.nau.edu/microanalysis/microprobe-sem/signals.html>.”

- [52] FEI Company, 5350 NE Dawson Creek Drive, Hillsboro, OR 97124, *Two lens electron column with BDS-50 User's Guide*, 2006.
- [53] G. Binnig and H. Rohrer, "Surface studies by scanning tunneling microscopy," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 49, p. 57, 1982.
- [54] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, "Tunneling through a controllable vacuum gap," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 40, p. 178, 1982.
- [55] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, "7x7 Reconstruction on Si(111) resolved in real space," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, p. 120, 1983.
- [56] G. Binnig, K. H. Frank, H. Fuchs, N. Garcia, B. Reihl, H. Rohrer, F. Salvant, and A. R. Williams, "Tunneling spectroscopy and inverse photoemission: Image and field states," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55 (9), pp. 991 – 994, 1985.
- [57] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Oxford Science Publications, 2008.
- [58] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy - Methods and Applications*. Cambridge University Press, 1994.
- [59] J. Bardeen, "Tunneling from a many-particle point of view," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 6, pp. 57 – 59, 1961.
- [60] J. Tersoff and D. R. Hamann, "Theory and application for the scanning tunneling microscope," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, p. 1998, 1983.
- [61] J. Tersoff and D. R. Hamann, "Theory of the scanning tunneling microscope," *Phys. Rev. B*, vol. 31, Number 2, pp. 805 – 813, 1985.
- [62] O. Custance, R. Perez, and S. Morita, "Atomic force microscopy as a tool for atom manipulation," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, pp. 803 – 810, 2009.
- [63] S. Foelsch, J. Yang, C. Nacci, and K. Kanisawa, "Atom-by-atom quantum state control in adatom chains on a semiconductor," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, p. 9, 2009.
- [64] I. Swart, T. Sonnleitner, J. Niedenführ, and J. Repp, "Controlled Lateral Manipulation of Molecules on Insulating Films by STM," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 2, pp. 1070–1074, 2012.

- [65] D. M. Newns, “Self-consistent model of hydrogen chemisorption,” *Phys. Rev.*, vol. 178, 3, pp. 1123 – 1135, 1969.
- [66] P. W. Anderson, “Loclized magnetic states in metals,” *Phys. Rev.*, vol. 124, 1, pp. 41 – 53, 1961.
- [67] J. Repp, G. Meyer, S. Paavilainen, F. E. Olsson, and M. Persson, “Scanning Tunneling Spectroscopy of Cl Vacancies in NaCl Films: Strong Electron-Phonon Coupling in Double-Barrier Tunneling Junctions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, p. 225503, 2005.
- [68] R. C. Jaklevic and J. Lambe, “Molecular vibration spectra by electron tunneling,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 17 (22), pp. 1139–1140, 1966.
- [69] X. H. Qiu, G. Nazin, and W. Ho, “Vibronic states in single molecule electron transport,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, pp. 206102–1 – 206102–4, 2004.
- [70] I. Swart, T. Sonnleitner, and J. Repp, “Charge state control of molecules reveals modification of the tunneling barrier with intramolecular contrast,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 4, pp. 1580–1584, 2011.
- [71] M. Fox, *Optical properties of solids*. Oxford Master Series In Condensed Matter Physics, 2001.
- [72] I. Giaever and H. R. Zeller, “Superconductivity of small tin particles measured by tunneling,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 20, no. 26, pp. 1504–1507, 1968.
- [73] H. R. Zeller and I. Giaever, “Tunneling, zero-bias anomalies, and small superconductors,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 181, no. 2, pp. 789–799, 1969.
- [74] S. Datta, *Quantum Transport - Atom to Transistor*. Cambridge University Press, 2007.
- [75] A. Zangwill, *Physics at surfaces*. Cambridge University Press, 2001.
- [76] W. Shockley, “On the surface state associated with a periodic potential,” *Phys. Rev.*, vol. 56, p. 317, 1939.
- [77] J. Repp, *Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie an Adsorbaten auf Metall- und Isolatoroberflächen*. PhD thesis, FU Berlin, Feb 2002.
- [78] S. Zöphel, *Der Aufbau eines Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskops und Strukturuntersuchungen auf vicinalen Kupferoberflächen*. PhD thesis, FU Berlin, 2000.

- [79] C. Uhlmann, “Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskopie an Phthalocyanin-Molekülen auf ultradünnen Isolatorfilmen,” Master’s thesis, Universität Regensburg, 03/2009.
- [80] K. Kopitzki and P. Herzog, *Einführung in die Festkörperphysik*. B. G. Teubner Verlag, 2007.
- [81] P. O. Gartland, S. Berge, and B. J. Slagsvold, “Photoelectric work function of a copper single crystal for the (100), (110), (111), and (112) faces,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 28 (12), pp. 738 – 739, 1972.
- [82] 90th edition, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 2009.
- [83] T. Glatzel, L. Zimmerli, S. Koch, B. Such, S. Kawai, and E. Meyer, “Determination of effective tip geometries in Kelvin probe force microscopy on thin insulating films on metals,” *Nanotechnology*, vol. 20, p. 7, 2009.
- [84] R. Bennewitz, V. Barwich, M. Bammerlin, C. Loppacher, M. Guggisberg, A. Baratoff, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt, “Ultrathin films of NaCl on Cu(111): a LEED and dynamic force microscopy study,” *Surf. Sci.*, vol. 438, p. 289, 1999.
- [85] R. Marcus, “On the Theory of Oxidation?Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I,” *J. Chem. Phys.*, vol. 24, p. 966, 1956.
- [86] M. A. Kastner, “The single-electron transistor,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 64(3), pp. 849 – 858, 1992.
- [87] S. W. Wu, G. V. Nazin, X. Chen, X. H. Qiu, and W. Ho, “Control of relative tunneling rates in single molecule bipolar electron transport,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 236802, 2004.
- [88] C. Andeen, J. Fontanella, and D. Schuele, “Low-Frequency Dielectric Constant of LiF, NaF, NaCl, NaBr, KCl, and KBr by the Method of Substitution,” *Phys. Rev. B*, vol. 2, pp. 5068–5073, 1970.
- [89] J. Koch and F. von Oppen, “Franck-condon blockade and giant fano factors in transport through single molecules,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, pp. 206804–1–4, 2005.
- [90] J. D. Dow and D. Redfield, “Toward a unified theory of urbach’s rule and exponential absorption edges,” *Phys. Rev. B*, vol. 5, pp. 594–610, 1972.

- [91] K. A. Nguyen and R. Pachter, “Jahn-Teller triplet excited state structures and spectra of zinc complexes of porphyrin and phthalocyanine: A density functional theory study,” *J. Chem. Phys.*, vol. 118, pp. 5802–5810, 2003.
- [92] “http://en.wikipedia.org/wiki/atomic_orbital.”
- [93] S. Yan, Z. Ding, N. Xie, H. Gong, Q. Sun, Y. Guo, X. Shan, S. Meng, and X. Lu, “Turning on and off the rotational oscillation of a single porphine molecule by molecular charge state,” *ACS Nano*, vol. 6 (5), pp. 4132–4136, 2012.
- [94] C. Nacci, S. C. Erwin, K. Kanisawa, and S. Fölsch, “Controlled switching within an organic molecule deliberately pinned to a semiconductor surface,” *ACS Nano*, vol. 6(5), pp. 4190–4195, 2012.
- [95] G. M. Kalvius, *Physik der Atome, Moleküle und Kerne - Wärmestatistik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag München Wien, 1999.
- [96] “<http://www.ptable.com/images/periodensystem.png>.”
- [97] M. L. Tang, J. H. Oh, A. D. Reichardt, and Z. Bao, “Chlorination: A general route toward electron transport in organic semiconductors,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 10, pp. 3733–3740, 2009. PMID: 19243143.
- [98] H. A. Jahn and E. Teller, “Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. i. orbital degeneracy,” *P. R. Soc. London*, vol. 161, pp. 220–235, 1937.
- [99] A. Pasquarello, I. Petri, P. S. Salmon, O. Parisel, R. Car, Éva Tóth, D. H. Powell, H. E. Fischer, L. Helm, and A. E. Merbach, “First Solvation Shell of the Cu(II) Aqua Ion: Evidence for Fivefold Coordination,” *Science*, vol. 291, pp. 856 – 859, 2001.
- [100] J. N. O’Shea, “Molecular orbitals tell the story,” *Science*, vol. 310, pp. 453 – 454, 2005.
- [101] L. Blancafort, F. Gatti, and H.-D. Meyer, “Quantum dynamics study of fulvene double bond photoisomerization: The role of intramolecular vibrational energy redistribution and excitation energy,” *J. Chem. Phys.*, vol. 135, p. 134303, 2011.
- [102] H. Wu, C. F. Chang, O. Schumann, Z. Hu, J. C. Cezar, T. Burnus, N. Hollmann, N. B. Brookes, A. Tanaka, M. Braden, L. H. Tjeng, and D. I. Khomskii, “Orbital

- order in $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$: Beyond a common local Jahn-Teller picture,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 155126, 2011.
- [103] G. Klupp, P. Matus, K. Kamaras, A. Y. Ganin, A. McLennan, M. J. Rosseinsky, Y. Takabayashi, M. T. McDonald, and K. Prassides, “Dynamic Jahn Teller effect in the parent insulating state of the molecular superconductor Cs_3C_{60} ,” *Nat. Comm.*, vol. 3, p. 912, 2012.
- [104] A. Wachowiak, R. Yamachika, K. H. Khoo, Y. Wang, M. Grobis, D.-H. Lee, S. G. Louie, and M. F. Crommie, “Visualization of the Molecular Jahn-Teller Effect in an Insulating K_4C_{60} Monolayer,” *Science*, vol. 310, pp. 468–470, 2005.
- [105] T. Frederiksen, K. J. Franke, A. Arnau, G. Schulze, J. I. Pascual, and N. Lorente, “Dynamic Jahn-Teller effect in electronic transport through single C_{60} molecules,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 233401, 2008.
- [106] N. W. Ashcroft and D. N. Mermin, *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag München Wien, 2007.
- [107] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford Master Series In Condensed Matter Physics, 2001.
- [108] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [109] J. A. Larsson, S. D. Elliott, J. C. Greer, J. Repp, G. Meyer, and R. Allenspach, “Orientation of individual C_{60} molecules adsorbed on $\text{Cu}(111)$: Low-temperature scanning tunneling microscopy and density functional calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 115434, 2008.
- [110] T. Sonnleitner, I. Swart, N. Pavliček, A. Pöllmann, and J. Repp, “Molecular symmetry governs surface diffusion,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, p. 186103, 2011.
- [111] A. Aviram and M. A. Ratner, “Molecular rectifiers,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 29, p. 277, 1974.
- [112] S. J. van der Molen and P. Liljeroth, “Charge transport through molecular switches,” *J. Phys. Con. Mat.*, vol. 22, p. 133001, 2010.
- [113] K. Morgenstern, “Switching individual molecules by light and electrons: From isomerisation to chirality flip,” *Prog. Surf. Sci.*, vol. 86, no. 5, pp. 115–116, 2011.

- [114] T. Choi, S. Bedwani, A. Rochefort, C.-Y. Chen, A. J. Epstein, and J. A. Gupta, “A Single Molecule Kondo Switch: Multistability of Tetracyanoethylene on Cu(111),” *Nano Lett.*, vol. 10, no. 10, pp. 4175–4180, 2010.
- [115] V. Iancu, A. Deshpande, and S.-W. Hla, “Manipulating kondo temperature via single molecule switching,” *Nano Lett.*, vol. 6, no. 4, pp. 820–823, 2006.
- [116] M. J. Comstock, N. Levy, A. Kirakosian, J. Cho, F. Lauterwasser, J. H. Harvey, D. A. Strubbe, J. M. J. Fréchet, D. Trauner, S. G. Louie, and M. F. Crommie, “Reversible photomechanical switching of individual engineered molecules at a metallic surface,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, p. 038301, 2007.
- [117] M. Parschau, D. Passerone, K.-H. Rieder, H. J. Hug, and K.-H. Ernst, “Switching the chirality of single adsorbate complexes,” *Angew. Chem. Ger Edit*, vol. 48, no. 22, pp. 4065–4068, 2009.
- [118] S. W. Wu, N. Ogawa, G. V. Nazin, and W. Ho, “Conductance hysteresis and switching in a single-molecule junction,” *J. Chem. Phys. C*, vol. 112, no. 14, pp. 5241–5244, 2008.
- [119] T. G. Gopakumar, F. Matino, H. Naggert, A. Bannwarth, F. Tuczek, and R. Berndt, “Electron-induced spin crossover of single molecules in a bilayer on gold,” *Angew. Chem. Int. Edit*, vol. 51, no. 25, pp. 6262–6266, 2012.
- [120] Y.-S. Fu, T. Zhang, S.-H. Ji, X. Chen, X.-C. Ma, J.-F. Jia, and Q.-K. Xue, “Identifying charge states of molecules with spin-flip spectroscopy,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, p. 257202, 2009.

Danke...

Zu guter Letzt möchte ich all den Menschen danken, die mir diese Arbeit ermöglicht und mich während der knapp vier Jahre begleitet und unterstützt haben. Mein besonderer Dank geht an:

- Prof. Dr. Jascha Repp für die Möglichkeit, in seiner Gruppe nicht nur meine Diplomarbeit, sondern auch meine Promotion anfertigen zu dürfen, die ausgezeichnete und sehr enge Betreuung sowie das offene Ohr für alle Fragen und Probleme.
- Prof. Dr. Dominique Bougeard für die Begutachtung dieser Arbeit
- Dr. Ingmar Swart für seine Unterstützung bei der Messung, Auswertung und Ausformulierung, für viele Diskussionen sowie eine angenehme Bürogemeinschaft.
- Meinen Kollegen Tobias Sonnleitner, Niko Pavliček, Matthias Neu, Gerhard Münnich und Florian Albrecht für die tolle Atmosphäre in der Arbeitsgruppe.
- Andreas Pöllmann für seine fachkundige Hilfe bei allen technischen Fragen und Problemen.
- Allen Mitgliedern des Lehrstuhls Gießibl für die angenehme Arbeitsatmosphäre.
- Meinen Bandkollegen von Zwilicht, sowie den Musikern vom „Rengschburga Musikantenstammtisch“, mit denen ich so manche Urlaubstage, Feierabende sowie Wochenenden verbringen durfte.
- Meinen Brüdern und den anderen „Streichhölzern“, die stets für den musikalischen Ausgleich neben der Arbeit gesorgt haben.
- Magdalena Schlotze für die Unterstützung, den Rückhalt, eine tolle Zeit und für alles, was noch kommen wird.
- Meinen Eltern für das Korrekturlesen und für all die Unterstützung in jeder Hinsicht, ohne die ich nicht da wäre, wo ich jetzt bin.