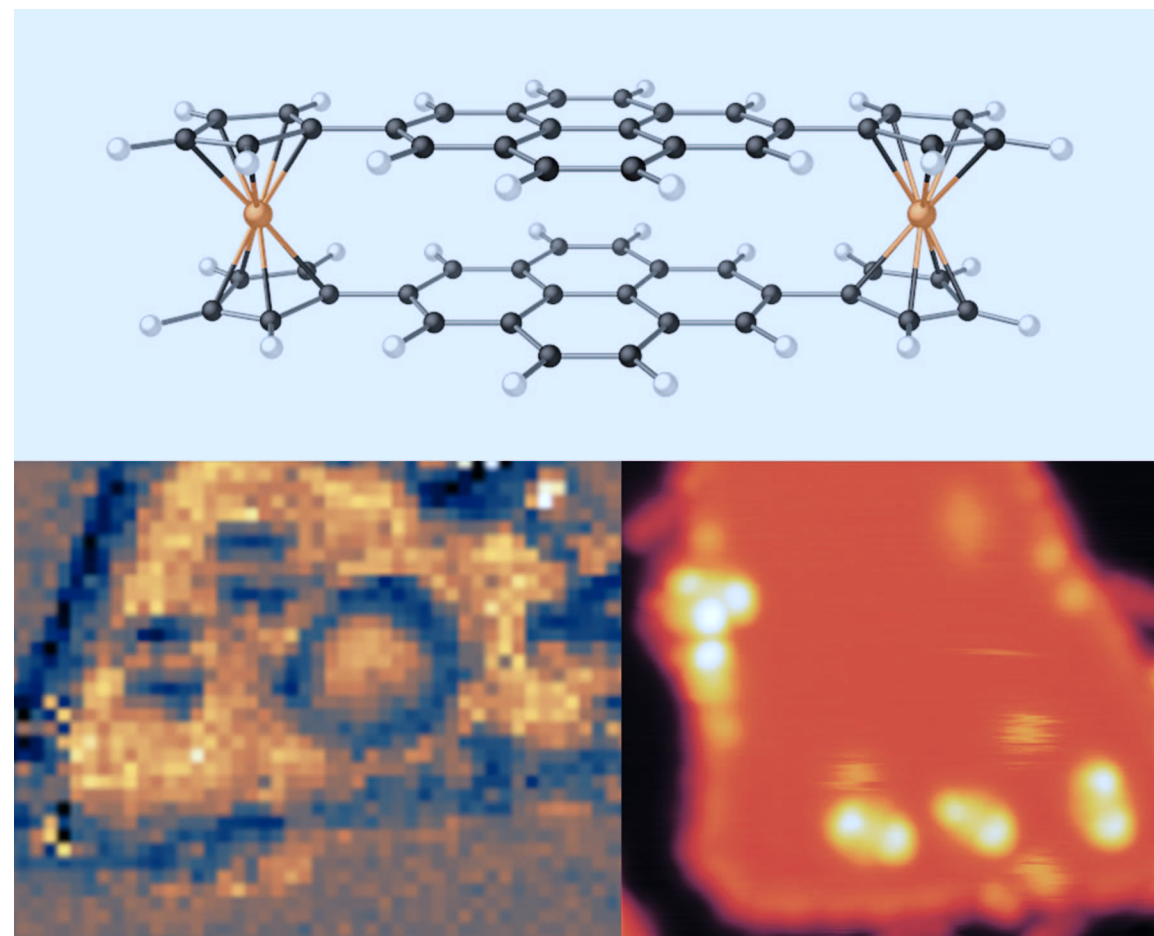




Chemisorption aromatischer Moleküle auf Übergangsmetalloberflächen: Bildung molekularer Hybridmagnete

Sebastian Schleicher

Schlüsseltechnologien / Key Technologies

Band / Volume 208

ISBN 978-3-95806-442-3

Forschungszentrum Jülich GmbH
Peter Grünberg Institut (PGI)
Elektronische Eigenschaften (PGI-6)

**Chemisorption aromatischer Moleküle
auf Übergangsmetalloberflächen:
Bildung molekularer Hybridmagnete**

Sebastian Schleicher

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Schlüsseltechnologien / Key Technologies

Band / Volume 208

ISSN 1866-1807

ISBN 978-3-95806-442-3

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2019

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Schlüsseltechnologien / Key Technologies, Band / Volume 208

D 38 (Diss. Köln, Univ., 2019)

ISSN 1866-1807
ISBN 978-3-95806-442-3

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/),
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract

The goal of molecular spintronics is to use molecules for the realization of smallest switchable magnetic units. The molecules serve as building blocks of future electronic devices to increase their integration density and energy efficiency. The interaction of individual molecules and molecular monolayers with metal surfaces is one of the key properties and needs to be investigated and controlled. To this end, well-defined and controlled adsorption of molecules with sub-monolayer coverage onto clean single-crystalline surfaces of (transition) metals under ultra-high vacuum conditions is required. In this PhD thesis, the chemisorption of three aromatic molecules on different transition metal surfaces and the associated formation of molecular hybrid magnets was investigated. This research was inspired by the experimental evidence of a molecule-based spin filter effect in mesoscopic junctions given by Raman et al. This thesis focuses on the basics with regard to the experimental realization of the spin-filter effect in a single double-decker molecule. The theoretically proposed spin-filter mechanism is based on the adsorption of intrinsically non-magnetic flat aromatic molecules on ferromagnetic surfaces, whereby strong hybridization of molecular π -orbitals with spin-split d -orbitals of the substrate occurs. The resulting imbalance of spin-resolved states of the adsorbed molecule induces magnetic properties in the molecule such as a spin-dependent band gap, a stable magnetic moment, or spin polarization at the Fermi energy. The induced magnetic properties as well as the atomic and electronic structure of the molecule-substrate hybrid systems are investigated by (spin-polarized) scanning tunneling microscopy and spectroscopy in ultra-high vacuum and at low temperatures (4 K).

First, preliminary studies on the adsorption of the flat aromatic molecules pyrene and HBC on Au(111) or Fe/W(110) and on Co/Cu(111), respectively, were carried out, since both molecules were considered at the beginning of the project as essential aromatic building blocks of specially designed double-decker molecules. Suitable double-decker molecules must be designed in such a way that the π -systems of two aromatic building blocks are densely stacked at a smaller distance than the van der Waals distance, which leads to a direct intramolecular π - π interaction. The Fc-Py²-Fc double-decker molecule, which was finally successfully synthesized in Prof. Kögerler's research group, fulfils all primary requirements as a possible molecular spin filter. It is characterized by two bridged pyrene (Py) molecules stacked on top of each other and fixed by two ferrocenes (Fc). The Fc-Py²-Fc molecule was successfully deposited on ferromagnetic Co nanoislands on Cu(111) and investigated in detail. The comparison of the properties of the Fc-Py²-Fc molecules and their appearance on Co(111) and Cu(111) surfaces shows striking differences from which chemisorption on the Co surface can be derived. Spin-polarized measurements confirm this observation and show the formation of a molecular hybrid

magnet with spin polarization inverted relative to the substrate at the ferrocene positions, while no significant spin polarization could be measured at the pyrene position. On the one hand, this result can be explained by a strong energy and intramolecular position dependence of spin polarization. On the other hand, a hitherto undiscussed hybridization effect is proposed in which the strong interaction of the lower π -system with the Co-surface leads to a displacement of the π -orbital towards the substrate, which increases the effective distance between the two π -systems in the molecule. The reduced intramolecular π - π interaction in the chemisorbed Fc-Py²-Fc molecule could also explain the strongly suppressed spin polarization at the pyrene position.

Kurzzusammenfassung

Das Ziel der molekularen Spintronik ist es mittels Molekülen kleinste schaltbare magnetische Einheiten zu realisieren. Die Moleküle dienen dabei auf dem Wege der Miniatürisierung zukünftiger elektronischer Geräte als Bausteine um deren Integrationsdichte und Energieeffizienz zu erhöhen. Als einer der Schlüsseleigenschaften gilt es die Wechselwirkung einzelner Moleküle und molekularer Monolagen mit Metalloberflächen zu untersuchen und zu kontrollieren. Dazu ist die wohldefinierte und kontrollierte Adsorption von Molekülen in Submonolagen-Bedeckungen auf sauberen einkristallinen Oberflächen von (Übergangs-) Metallen unter Ultrahochvakuumbedingungen erforderlich. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde die Chemisorption dreier aromatischer Moleküle auf verschiedenen Übergangsmetalloberflächen und die damit einhergehende Bildung von molekularen Hybridmagneten untersucht. Das Vorhaben ist durch den Nachweis eines Molekül-basierten Spinfiltereffekts in mesoskopischen Kontakten durch Raman et al. inspiriert und fokussiert sich auf die Grundlagen im Hinblick auf den experimentellen Nachweis des Spinfiltereffekts in einem einzelnen Doppeldeckermolekül. Der theoretisch vorgeschlagene Mechanismus basiert auf der Adsorption von intrinsisch nicht-magnetischen, flachen aromatischen Molekülen auf ferromagnetischen Oberflächen, wobei starke Hybridisierung der molekularen π -Orbitale mit den spinaufgespaltenen d -Orbitalen des Substrats auftritt. Das daraus resultierende Ungleichgewicht der spinaufgelösten Zustände des adsorbierten Moleküls induziert im Molekül magnetische Eigenschaften wie eine spinabhängige Bandlücke, ein stabiles magnetisches Moment oder Spinpolarisation an der Fermi-Energie. Die induzierten magnetischen Eigenschaften sowie die atomare und elektronische Struktur der Molekül-Substrat Hybridsysteme wurden mittels (spin-polarisierter) Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie im Ultrahochvakuum und bei tiefen Temperaturen (4 K) untersucht.

Zunächst wurden Vorstudien zur Adsorption der flachen aromatischen Moleküle Pyren und HBC auf Au(111) und Fe/W(110) bzw. auf Co/Cu(111) durchgeführt, da beide Moleküle zu Beginn des Projekts als mögliche essentielle aromatische Bausteine speziell designter Doppeldeckermoleküle in Frage kamen. Geeignete Doppeldeckermoleküle müssen so konzipiert sein, dass die π -Systeme zweier aromatischer Bausteine in einem geringeren als dem van-der-Waals-Abstand dicht gestapelt sind und es deswegen zu einer direkten intramolekularen π - π -Wechselwirkung kommt. Das letztendlich in der Arbeitsgruppe von Prof. Kögerler erfolgreich synthetisierte Fc-Py²-Fc Doppeldeckermolekül, das alle primären Anforderungen als möglicher molekularer Spinfilter erfüllt, zeichnet sich durch zwei verbrückte, übereinander gestapelte Pyren (Py)-Moleküle aus, welche durch zwei Ferrocene (Fc) fixiert werden. Das Fc-Py²-Fc-Molekül konnte erfolgreich auf ferromagnetischen Co-Nanoinseln auf Cu(111) deponiert und detailliert

untersucht werden. Der Vergleich der Eigenschaften der Fc-Py²-Fc-Moleküle und ihres Erscheinungsbilds auf Co(111) und Cu(111) Flächen zeigt markante Unterschiede, woraus sich Chemisorption auf der Co-Oberfläche ableiten lässt. Spin-polarisierte Messungen bestätigen diese Beobachtung und zeigen die Ausbildung eines molekularen Hybridmagneten mit relativ zum Substrat invertierter Spinpolarisation an den Ferrocenpositionen, während an der Pyrenposition keine signifikante Spinpolarisation gemessen werden konnte. Dieses Resultat kann einerseits mit einer starken Energie- und intramolekularen Positionsabhängigkeit der Spinpolarisation erklärt werden. Andererseits wird ein bislang nicht diskutierter Hybridisierungseffekt vorgeschlagen, bei dem die starke Wechselwirkung des unteren π -Systems mit der Co-Oberfläche zu einer Verschiebung des π -Orbitals zum Substrat hin führt, wodurch sich der effektive Abstand der beiden π -Systeme im Molekül vergrößert. Die reduzierte intramolekulare π - π -Wechselwirkung im chemisorbierten Fc-Py²-Fc-Molekül könnte auch die stark unterdrückte Spinpolarisation an der Pyrenposition erklären.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Molekulare Spintronik	4
2.1	Hybridisierung im Orbitalmodell	6
2.2	Moleküle auf metallischen Oberflächen	9
2.2.1	Chemisorption/Physisorption	9
2.2.2	Spinabhängige π - d Hybridisierung aromatischer Moleküle mit ferromagnetischen Metalloberflächen	12
2.2.3	Molekularer Hybridmagnet	14
2.2.4	Ausgedehnte π -Systeme	15
2.2.5	Spinfilter-Effekt in molekularen Doppeldeckermolekülen	17
3	Rastertunnelmikroskopie	22
3.1	Der eindimensionale Tunneleffekt	24
3.2	Störungstheoretischer Ansatz nach Bardeen	26
3.3	Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie	27
3.4	Spinpolarisierte Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie	30
4	Experimentelle Methoden	35
4.1	NSCT Vakuumsystem	35
4.2	JT-STM Vakuumsystem	36
4.3	Spitzenpräparation	37
4.3.1	Herstellung magnetischer Cr-Spitzen	38
5	Pyren auf Au(111) und Fe/W(110)	41
5.1	Pyren	41
5.2	Verdampfungsprozedur von Pyren zur Deposition	43
5.3	Präparation der Au(111) Oberfläche	46
5.4	Präparation des Fe/W(110) Systems	47
5.4.1	Präparation der W(110) Oberfläche	47
5.4.2	Herstellung dünner magnetischer Fe Filme auf W(110)	47
5.5	Ergebnisse der Pyren/Au(111) und Pyren/Fe/W(110) Systeme	49
5.5.1	Pyren/Au(111)	49
5.5.2	Pyren/1ML Fe/W(110)	51
5.5.3	Pyren/2ML Fe/W(110)	52
5.5.4	Pyren auf 3 und 4 ML Fe/W(110)	54
5.6	Zusammenfassung	56

6 HBC auf Co/Cu(111)	58
6.1 HBC	58
6.2 Präparation des HBC/Co/Cu(111)-Systems	59
6.2.1 Präparation von Co-Inseln auf Cu(111)	59
6.2.2 Elektronische und magnetische Eigenschaften der Co Inseln . . .	59
6.2.3 Wasserstoffdesorption von Co-Inseln	63
6.3 Adsorption von HBC auf Cu(111) und Co/Cu(111)	65
6.4 Zusammenfassung	69
7 Fc-Py²-Fc und Fc-Py-Fc auf Co/Cu(111)	71
7.1 Fc-Py ² -Fc und Fc-Py-Fc	71
7.2 Präparation von Fc-Py ² -Fc und Fc-Py-Fc auf Co/Cu(111)	74
7.3 Adsorption von Fc-Py ² -Fc auf Cu(111) und Co/Cu(111)	75
7.3.1 Modifikation als Ursache für Asymmetrie	78
7.3.2 Vergleich mit Referenzmolekül Fc-Py-Fc	79
7.3.3 Adsorptionsmodell für das Fc-Py ² -Fc/Co(111)-System	85
7.3.4 STS von Fc-Py ² -Fc auf Cu(111) und Co/Cu(111)	86
7.3.5 Spinpolarisierte Abbildung der Fc-Py ² -Fc-Moleküle	87
7.4 Zusammenfassung	91
8 Zusammenfassung und Ausblick	94
Literatur	98
Persönliche Danksagung	108

1 Einleitung

In der heutigen Zeit ist an ein Leben ohne den Computer nicht mehr zu denken. Die ständig wachsende Leistungsfähigkeit, die es modernen Computern erlaubt, komplexe Berechnungen und das Speichern immer größer werdenden Datenmengen zu bewerkstelligen, stellt auch in Zukunft eine große Herausforderung dar. Einer der Meilensteine zur Erhöhung der Integrationsdichte von Speichermedien ist sicherlich auf die Entdeckung des Riesenmagnetowiderstands (engl. GMR - Giant-Magneto-Resistance) von Peter Grünberg und Albert Fert zuzurückführen, der auf eine Abhängigkeit des Widerstands eines ein Nanometer dünnen Schichtsystems von den Magnetisierungsrichtungen der jeweiligen Schichten zueinander zurückzuführen ist. [1, 2]. Abhängig von der spinabhängigen Streuung von spin-up und spin-down Elektronen an den Grenzflächen zwischen magnetischer und nicht-magnetischer Schicht zeigte sich für die antiparallele Ausrichtung der Schichten zueinander ein erhöhter Widerstand, während er im parallelen Fall reduziert war. Durch Anlegen eines externen Magnetfeldes kann die Ausrichtung der Magnetisierung dieser Schichten zueinander verändert werden, was in einer Änderung des Widerstands resultiert. Auf Basis dieses Effekts beruhen die heutigen magnetische Festplattensysteme, die es erlauben große Datenmengen langfristig zu speichern. Dennoch stößt diese Art der Speicher bei stetiger Verkleinerung an physikalische Grenzen (superparamagnetisches Limit). Unterhalb einer bestimmten Größe treten spontane Fluktuationen der Magnetisierungsrichtung bei Raumtemperatur auf, wodurch eine Datenspeicherung nicht mehr möglich ist. Um diesen Fluktuationen entgegenzuwirken, muss die Energiebarriere zur Umkehrung der Magnetisierungsrichtung möglichst hoch sein. Thermische Anregungen reduzieren diese effektive Barrierenhöhe, wodurch eine Anwendung bei Raumtemperatur erschwert wird. Durch den Zusammenhang zwischen dieser Energiebarriere und der magnetischen Anisotropie kann eine Verkleinerung zukünftiger schaltbarer Einheiten nur über eine Erhöhung der Anisotropie erfolgen, um so eine stabile Magnetisierung zu gewährleisten.

Diese Anforderung kann auf dem Wege der Miniaturisierung durch kleinste schaltbare molekulare Einheiten, bei denen der Spin-Zustand einzelner Moleküle als Zustandsgröße genutzt wird, realisiert werden. Dabei ist wichtig, die Wechselwirkung einzelner Moleküle und einzelner molekularer Schichten mit den Metalloberflächen von Elektroden zu untersuchen und zu kontrollieren. Basierend auf dem spinpolarisierten Transport von Elektronen durch einzelne Moleküle, kann der magnetische Zustand des Moleküls adressiert und ausgelesen werden, um so spinbasierte Logikbausteine zu realisieren [3–5]. Ein neuer Ansatz in der molekularen Spintronik ist die Adsorption von intrinsisch nicht-magnetischen, flachen aromatischen Molekülen auf ferromagnetischen Oberflächen. Die Chemisorption der Moleküle auf ferromagnetischen Übergangsmetalloberflächen wird

durch eine starke Hybridisierung von molekularen π -Orbitalen mit spinaufgespaltenen d -Orbitalen des Substrats charakterisiert. In Folge dessen wird die Dichte der Zustände des adsorbierten Moleküls spinunausgeglichen, wodurch magnetische Eigenschaften in das Molekül induziert werden. So wird ein stabiles magnetisches Moment bei hinreichend tiefen Temperaturen unterhalb der Blockingtemperatur T_B ausgebildet [6–11]. Gleichzeitig werden das magnetische Moment, die magnetische Anisotropie sowie die Austauschkopplung der direkt an das Molekül gebundenen Substratatome modifiziert. Somit bilden das Molekül und seine unmittelbaren Bindungspartner des Substrats einen sogenannten molekularen Hybridmagneten, der beispielsweise eine erhöhte Koerzitivfeldstärke im Vergleich zur unbedeckten ferromagnetischen Oberfläche zeigt [6–9]. Die durch die Chemisorption induzierten Eigenschaften von molekularen Hybridmagneten hängen entscheidend von den lokalen Bindungsbedingungen und der Adsorptionsgeometrie ab, die sie anfällig für Veränderungen der Molekularstruktur machen, z. B. die Substitution einzelner Heteroatome, die Größe des Moleküls [7] und das Ausmaß des π -Systems [9, 11]. Zuverlässige Untersuchungen dieser Phänomene erfordern die kontrollierte Adsorption von Molekülen in submonolagen Bedeckungen an gut definierten, sauberen einkristallinen Oberflächen von (Übergangs-) Metalloberflächen. Dies ist in der Regel nur unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) realisierbar.

Raman et al. konnte den Spinfiltereffekt mit zinc-methyl-phenalenyl-Molekülen (ZMP, $C_{14}H_{10}O_2Zn$) in einer molekularen Schichtdicke von 35 nm anhand von mesoskopischen Kontakten bei 250 K nachweisen [5]. Inspiriert durch den Nachweis eines Molekülbasierten Spinfilters durch Raman et al., befasst sich diese Promotion mit der Chemisorption aromatischer Moleküle mit Übergangsmetalloberflächen zur Bildung eines molekularen Hybridmagneten. Der experimentelle Nachweis eines Einzelmolekül-Spinfilters blieb bislang aus. Der Ansatz, eine Doppeldecker-Konfiguration als Designgrundlage eines Spinfilters zu nutzen, ist durch die verschiedenen physikalischen Eigenschaften der Bestandteile des Doppeldeckers begründet. Dabei stellt der obere Teil des Doppeldeckers eine spinselektive Tunnelbarriere dar, während der untere Teil einem molekularen Hybridmagneten entspricht. Damit ein spinselektiver Transfer möglich wird, ist eine Überlappung der π -Systeme beider Molekülteile notwendig. Dieser kann nur unterhalb des van der Waals Abstands realisiert werden. Zudem muss die Basis des Moleküls für eine Bildung eines molekularen Hybridmagneten aus einem aromatisch flachen Kern bestehen, damit magnetische Eigenschaften induziert werden können. Diese Bedingungen veranlassen ein hochkomplexes Design des Doppeldecker-Moleküls, bei dem sowohl ein geeigneter molekularer Abstandshalter für einen bestmöglichen Überlapp der π -Systeme erforderlich ist sowie eine parallel gestapelte Konfiguration der Basismoleküle.

Diese Arbeit beginnt mit einer Übersicht theoretischer Grundlagen zum Thema der molekularen Spintronik im zweiten Kapitel, bei dem der Schwerpunkt auf die π - d Hybridisierung im Modell intrinsisch nicht-magnetischer aromatischer Moleküle auf ferromagnetischen Oberflächen liegt. Anschließend werden im dritten Kapitel zum allgemeinen Verständnis theoretische Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie vermittelt, welche für die spätere Interpretation der gesammelten Messdaten erforderlich sind. Das vierte Kapitel beschäftigt sich mit den Ultrahochvakuum (UHV)-Systemen und den darin enthaltenen Messinstrumenten. Ein zusätzlicher Fokus ist auf die Herstellung magnetischer STM-Spitzen gelegt. Daraufhin folgen im fünften Kapitel die Resultate für das planare polyzyklische aromatische Pyren, welches über ein ausgedehntes π -System verfügt und als Vorläufer eines auf Pyren-basierenden Doppeldeckermoleküls adsorbiert auf Au(111) und Fe/W(110) mittels STM untersucht wurde. Das sechste Kapitel beginnt mit einer Übersicht zu dem komplexen Co/Cu(111)-Substrat-System und der zu erwartenden Eigenschaften der sich auf Cu(111) bildenden Co-Nanoinseln. Die Größe des zusammenhängenden π -Systems hängt möglicherweise mit der Stabilität des induzierten magnetischen Moments des molekularen Hybridmagneten zusammen, für welches HBC ein geeigneter Kandidat sein könnte. Mit dem siebten Kapitel werden am Beispiel eines komplexen Pyren-basierten Doppeldeckermoleküls Studien zur Adsorption auf Co-Nanoinseln und einer Cu(111)-Oberfläche gezeigt. Dabei wird der Fokus auf die Adsorptionsgeometrie, die Stabilität und auf die Spinpolarisation gelegt. Die Ergebnisse zeigen eine erstmalige Realisierung einer erfolgreichen Adsorption eines Doppeldeckermoleküls, welches speziell als Spinfilter designt wurde. Im letzten Kapitel werden alle wesentlichen Erkenntnisse zusammengefasst und ein erster Ausblick für zukünftige Experimente geliefert.

2 Molekulare Spintronik

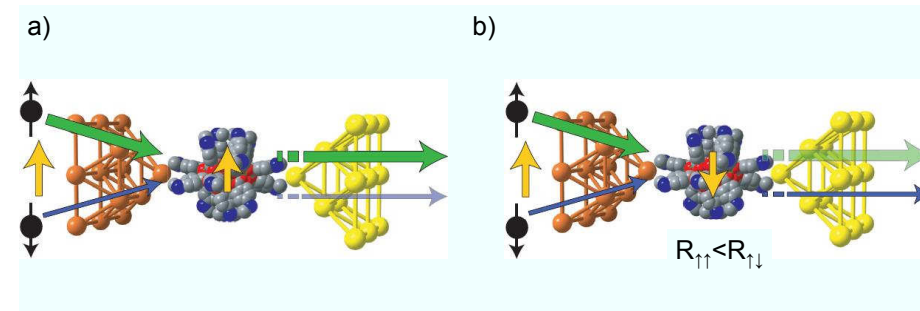


Abbildung 1: (a) Parallele Konfiguration (orangene Pfeile) der Magnetisierungen zwischen linker magnetischer Elektrode und molekularem Magneten bei denen die Spin-Up Elektronen (grüner Pfeil) ungehindert transferiert werden, während die Spin-Down Elektronen (blauer Pfeil) teilweise reflektiert werden. (b) Antiparallele Konfiguration zwischen Molekül und Elektrode, die zu einem geringeren Spin-Down Strom führt. Entnommen aus [3].

Die molekulare Spintronik beschäftigt sich mit zwei wesentlichen Aspekten. Zum einen wird die Eigenschaft des molekularen Spin-Zustands dafür genutzt Informationen zu speichern bzw. zu prozessieren. Der andere Aspekt setzt diese Datenspeicherung in der kleinstmöglichen Einheit um, einem einzelnen Molekül. Dadurch kann sowohl die Integrationsdichte als auch die Energieeffizienz beispielsweise zukünftiger elektrischer Speichermedien erhöht werden. Die in **Abbildung 1** gezeigte Darstellung von Bogani et al. veranschaulicht das zugrundeliegende Prinzip [3]. Hierbei besteht für das magnetische Molekül, welches zwischen einer ferromagnetischen Elektrode (links) und einer nicht-magnetischen Elektroden (rechts) fixiert ist die Möglichkeit zwei verschiedene Spin-zustände, Spin-up und Spin-down, anzunehmen. Abhängig von der Spin-Ausrichtung des Moleküls relativ zur ferromagnetischen Elektrode wird der Strom mit einem geringeren Widerstand übertragen als in der antiparallelen Spin-Konfiguration. Dieses Verhalten gleicht dem GMR Effekt in magnetischen Schichtsystemen, wie er von Fert et al. und Grünberg et al. 1988 entdeckt worden ist und 2007 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde [12, 13]. Diese unterscheidbaren Widerstände sind grundlegend für voneinander unterscheidbare Zustände (entsprechend der Bits "0" und "1"), welche zur Datenspeicherung und -prozessierung genutzt werden können. Innerhalb der Spintronik bestehen diverse Ansätze zur Realisierung von möglichst miniaturisierten schaltbaren Einheiten, welche zwischen zwei oder mehr Zuständen wechseln können. Eine Möglichkeit zur Umsetzung bieten einzelne Moleküle, die je nach Kopplung mit dem darunterliegenden Substrat neue elektrische oder magnetische sowie strukturelle Eigenschaften erhalten

können. Außerdem bieten sie einige nennenswerte Vorteile gegenüber Schichtsystemen oder magnetischen Lagen, welche nachfolgend aufgeführt sind:

- Verbesserung der Energieeffizienz
- Erhöhung der Speicher/Datendichte
- chemisch identische Moleküle
- durch Funktionalisierung:
 - Veränderung des π -Elektronensystems
 - Verschiebung der HOMO-LUMO Position
 - Erhöhung der Stabilität
 - induzierte Lichtsensitivität

Im Rahmen der molekularen Spintronik haben sich zwei Ansätze zur Realisierung solch kleiner magnetischer Einheiten durchgesetzt:

- Einzelmolekülmagnete auf metallischen Oberflächen [14–18]
- Nicht magnetische aromatische Moleküle auf ferromagnetischen Oberflächen [5–8, 10, 19, 20]

Der erste Ansatz beschreibt sogenannte Einzelmolekülmagnete (engl. SMM - single molecule magnets) bei denen ein metallischer Kern, bestehend aus einem oder mehreren Ionen, von organischen Liganden umschlossen ist. Aufgrund ihrer hohen Anisotropie verfügen sie über ein magnetisches Moment, welches durch die Anwesenheit der Ligandenumgebung stabilisiert wird. Unterhalb der Blockingtemperatur T_B ist das magnetische Moment des gesamten Moleküls ausgerichtet und kann als kleiner Ferromagnet betrachtet werden. Bislang erreichten SMMs Blockingtemperaturen nur weit unterhalb der Raumtemperatur, weshalb Untersuchungen bisher nur bei kryogenen Temperaturen durchgeführt werden konnten. Oberhalb der Blockingtemperatur führt die thermische Anregung zu einer Destabilisierung der Magnetisierung, woraufhin das Molekül ein superparamagnetisches Verhalten zeigt. Der derzeitige Rekordhalter ist mit einem von Guo et al. entwickelten Dysprosiummetalloen SMM mit einer Blockingtemperatur von 80 K gegeben [16]. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die Magnetisierung durch eine magnetische Austauschkopplung mit einer ferromagnetischen Oberfläche stabilisiert werden kann [21–24]. Diese magnetischen Eigenschaften kombiniert mit der molekularen Größe macht die SMMs zu interessanten Kandidaten bei der Entwicklung von

zukünftigen Technologien zur Datenspeicherung oder innerhalb der Anwendung eines Quantencomputers.

Der zweite Ansatz basiert auf der starken Wechselwirkung zwischen intrinsisch nicht-magnetisch organischen Molekülen auf ferromagnetischen Oberflächen. Angeregt wurde dieser Ansatz durch die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von organisch-ferromagnetischen Grenzflächen von Atodiresei et al. auf Basis von organischen Molekülen in Wechselwirkung mit einer ferromagnetischen Oberfläche [7]. Die Studien zeigten, dass die starke Wechselwirkung zwischen einem nicht magnetischen aromatischen Molekül und einer ferromagnetischen Oberfläche zur Bildung einer neuen magnetischen Einheit führt. Hierbei induziert die Hybridisierung zwischen Molekül und Oberfläche magnetische Eigenschaften in das resultierende Molekül/Oberfläche-System, dem sogenannten molekularen Hybridmagnet (engl. HMM - hybrid molecular magnet). Dieser setzt sich folglich aus den direkt an das Molekül gebundenen magnetischen Atomen der Oberfläche und dem darauf liegenden chemisorbierten Molekül zusammen. Die ferromagnetische Oberfläche induziert ein stabilisiertes magnetisches Moment in das ursprünglich nichtmagnetische aromatische Molekül.

Raman et al. konnte anhand seines vielversprechenden Beitrags zeigen, dass bei magnetischen Transportmessungen an einem molekularen Hybridsystem (zinc methyl phenalenyl auf Co(111)), Blockingtemperaturen von bis zu 250 K möglich sind [5]. Zum Verständnis dieses Phänomens spielt bei wie Dichte-Funktional-Theorie-Berechnungen (DFT) zeigen, die spinabhängige Hybridisierung zwischen den π -Orbitalen des Moleküls und den spinpolarisierten d-Zuständen der ferromagnetischen Oberfläche eine entscheidende Rolle [6]. Diese definiert die Eigenschaften des molekularen Hybridmagneten und führt zu den sowohl elektronischen als auch magnetischen Eigenschaften des Endprodukts. Im Gegensatz zu einem SMM benötigt der HMM eine magnetische Oberfläche, damit dieser seine Eigenschaften erhält. Obwohl in den letzten Jahren im Bereich der molekularen Spintronik erhebliche Fortschritte erzielt wurden, fehlt für technologische Anwendungen ein grundsätzliches Verständnis zur Steuerung von spinbasierten molekularen elektronischen Devices, wie HMMs es sein könnten. Die Wechselwirkung von Molekülen mit Oberflächen ist von hoher Wichtigkeit zur Bildung von HMMs. Aus diesem Grund ist ein Verständnis der Adsorption und verwandten Phänomenen von reichweitiger Bedeutung.

2.1 Hybridisierung im Orbitalmodell

Per Definition ist ein Hybridorbital ein Orbital, das mathematisch aus einer Linearkombination der an einer Hybridisierung beteiligten Wellenfunktionen, der grundlegenden Atomorbitale, entsteht. Die neu gebildeten molekularen Hybridorbitale bestimmen die elektronischen Eigenschaften eines Moleküls [25]. Das Konzept der Hybridisierung wurde

von Linus Pauling um 1931 entwickelt und ist umgangssprachlich auch als "Bastardisierung" bekannt [26]. In **Abbildung 2** ist die Hybridisierung anhand zweier Wasserstoffatome schematisch repräsentiert durch a) deren Elektronenkonfiguration als sogenanntes LCAO-MO-Diagramm (engl. Linear Combination of Atomic Orbitals - Molecular Orbital - Diagram) und b) deren ausgebildete Form der Orbitale in schematischer Darstellung.

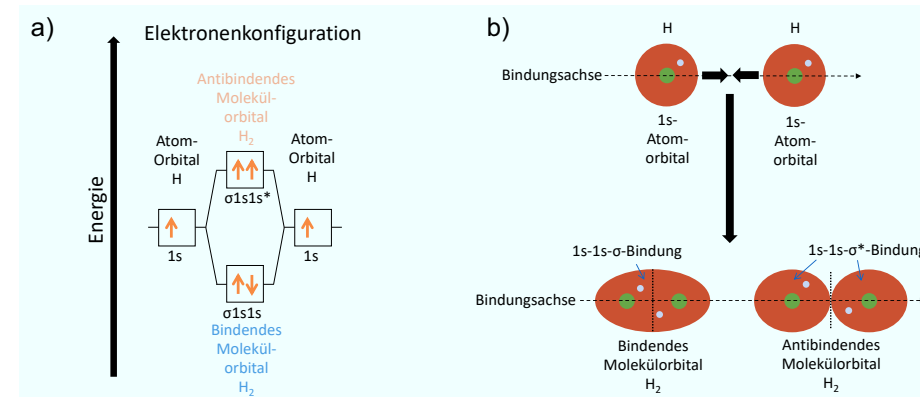


Abbildung 2: Schematisches Modell zur (a) Elektronenkonfiguration und (b) der Orbitaldarstellung des H₂ Moleküls.

In **Abbildung 2a** sind die jeweiligen Energieniveaus der Atomorbitale der beiden involvierten H-Atome in ihrem Grundzustand gezeigt. Diese können durch ihre atomaren Wellenfunktionen $\Psi_a(1s)$ und $\Psi_b(1s)$ beschrieben werden und weisen aufgrund der 1s Konfiguration die höchst symmetrischste Form derer Atomorbitale auf, wie **Abbildung 2b** veranschaulicht. In der allgemeinen Form werden die beiden atomaren Wellenfunktionen gemäß $\Psi_{MO} = c_1\Psi_a + c_2\Psi_b$ kombiniert, wobei die Konstanten c_1 und c_2 Gewichtungsfaktoren entsprechend ihres Anteils an der molekularen Wellenfunktion beschreiben. Für das resultierende Hybridorbital ergibt sich zwei Lösungen, das bindende Hybridorbital (additive Konfiguration) $\Psi_{MO} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_a(1s) + \Psi_b(1s))$ mit $c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ und das antibindende Hybridorbital (subtraktive Konfiguration) $\Psi_{MO} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_a(1s) - \Psi_b(1s))$ mit $c_1 = -c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$. Das bindende Hybridorbital liefert einen energetischen Zugewinn, weil das negativ geladene Elektronenpaar, entgegengesetzter Spins, durch die positiv geladenen Kerne entlang der Bindungsachse stabilisiert wird und somit eine erhöhte Ladungsdichte zwischen den beiden beteiligten H-Atomen entsteht. Dies macht dessen Bildung wahrscheinlicher als die des antibindenden Hybridorbitals. Hierbei sind die beteiligten Elektronen ungepaart, wodurch die Ladungsdichte bei der hybriden Wellenfunktion keine Zustände am Knotenpunkt aufweist.

Aufgrund ihrer Rotationssymmetrie zur Bindungsachse handelt es sich hierbei um eine σ -Bindung bzw. ein σ -Orbital. In **Abbildung 2b** sind die beiden kugelsymmetrischen

1s-Orbitale der H-Atome dargestellt, welche zu einem σ -Orbital hybridisieren. Idealiert zeigt die bindende $1s-1s-\sigma$ -Konfiguration eine elliptische Symmetrie und die antibindende $1s-1s-\sigma^*$ -Konfiguration eine hantelförmige Symmetrie der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen.

Eine weitergehende Form der Hybridisierung entsteht durch die Überlappung von lokalisierten p- oder d-Orbitalen, die senkrecht zur Bindungsachse stehen und sich im Gegensatz zu der σ -Bindung nicht um die Bindungsachse frei drehen lassen. Sie wird als π -Bindung bezeichnet und bildet entlang der Bindungsachse zweier Atome eine Knotenebene, in der Elektronen keine Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzen. Aufgrund des geringeren Überlapp der beiden beteiligten Wellenfunktionen ist eine π -Bindung schwächer als eine σ -Bindung.

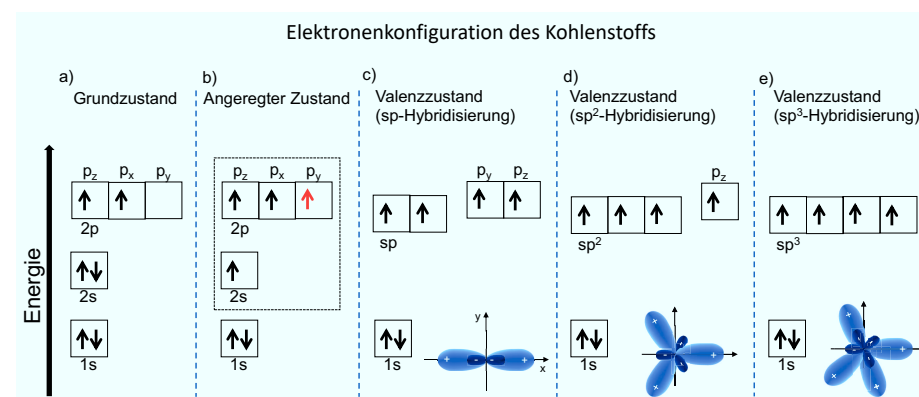


Abbildung 3: Schematisches Modell zur Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffs unterteilt in den (a) Grundzustand, (b) angeregtem Zustand und (c-e) den Valenzkonfigurationen der jeweiligen sp-Hybridisierungen.

Die vorherige Beschreibung der Hybridisierung am Beispiel des Wasserstoffmoleküls ist die denkbar einfachste Art einer Veranschaulichung. In realen Systemen bestehen jedoch weitaus komplexere quantenmechanische Konfigurationen, die sich durch Anwesenheit mehrerer Elektronen ergibt und werden aufgrund des Pauli-Prinzips, auf weitere höhere Orbitale aufgeteilt. Während das Wasserstoffmolekül lediglich die einfachste Konfiguration einer interatomaren Hybridisierung aufweist, bei der vornehmlich die Orbitale zweier Atome miteinander hybridisieren, ist es durchaus möglich, dass innerhalb eines Atoms sogenannte intraatomare Hybridisierungen stattfinden. Dies ist anhand der Elektronenkonfiguration eines Kohlenstoffatoms in **Abbildung 3** gezeigt. Für das Kohlenstoffatom stehen im Grundzustand zwei freie Elektronen aus dem 2p-Orbital für eine Bindung zur Verfügung (**Abbildung 3a**). Es ist allerdings bekannt, dass Kohlenstoff in der Lage ist vier Bindungen einzugehen, wie das CH₄ Molekül beweist. Die Erklärung hierfür

ist in **Abbildung 3b** veranschaulicht. Aufgrund einer Reorganisation der Valenzelektronen kommt es zu einem angeregten Zustand, bei dem eines der gepaarten 2s-Elektronen in das p-Orbital übergeht und demzufolge vier Elektronen für eine Bindung bereitgestellt werden [27]. Diese können je nach Anzahl der Bindungspartner zu intraatomaren sp-Hybridorbitalen verschmelzen (s- mit p-Orbital), bevor diese weitere interatomare Bindungen eingehen (Bsp. H₂-Molekül). In **Abbildung 3c-e** sind Elektronenkonfigurationen für die dabei auftretenden sp-Hybridisierungen gezeigt. In der sp³-Hybridisierung ordnen sich die vier Hybridorbitale so an, dass sie möglichst weit voneinander getrennt sind, was durch eine tetraedrische Anordnung realisiert wird. π -Orbitale sind im Falle von flachen aromatischen Molekülen der wesentliche Bindungspartner für die aus der Ebene ragenden z-Komponenten der dazugehörigen Orbital metallischer Oberflächen. So bilden sich beispielsweise für ein einzelnes Benzolmolekül innerhalb der Bindungsachse die zuvor genannten σ -Bindungen zwischen zwei hybridisierten sp²-Orbitalen. Anders sieht das für die p_z-Orbitale aus. Die aus der Ebene ragenden sechs p_z-Orbitale des Kohlenstoffrings (Benzol) bilden ein π -Orbital, die es den sechs π -Elektronen erlaubt, sich über das gesamte Benzolmolekül zu verteilen. Dieses Phänomen wird im Allgemeinen als Aromatizität bezeichnet und führt bei einer zyklischen Delokalisation von (4n + 2) π -Elektronen innerhalb eines planaren Moleküls zu einer energetischen Stabilisation und einer erhöhten Mobilität der Elektronen [28]. Zudem bilden sich bei dem π -Orbital molekülspezifische "höchste besetzte Molekülorbitale" (HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital) und niedrigste unbesetzte Molekülorbitale" (LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital) aus. Der letzte Bindungstyp, der nun entstehen kann, bildet sich zwischen den Hybridorbitalen des Moleküls und denen der metallischen Oberfläche und wird als intermolekulare Hybridisierung bezeichnet. Das nachfolgende Kapitel wird die wichtigsten Eigenschaften dieser Hybridisierung genauer behandeln.

2.2 Moleküle auf metallischen Oberflächen

2.2.1 Chemisorption/Physisorption

Damit die Prozesse beim Auftreffen eines Moleküls auf eine metallische Oberfläche genauer verstanden werden können, bedarf es einer weiteren essentiellen Unterscheidung. Diese wirkt sich signifikant auf die Eigenschaften des Molekül-Substrat-Hybrid aus und können im Idealfall durch zwei Grenzfälle, unterschiedlicher Adsorptionsenergien beschrieben werden:

- Physisorption
- Chemisorption

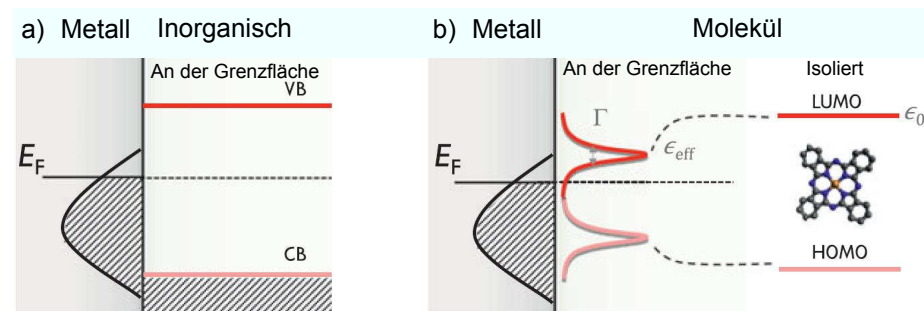


Abbildung 4: Schematische Darstellung von (a) der Grenzfläche zwischen einem Metall und einem anorganischen Material, wie beispielsweise ein Halbleiter oder Isolator, gegenüber (b) einem einzelnen isolierten Molekül in der Nähe einer metallischen Oberfläche (Physisorption). Der Einfachheit halber ist eine flache Bandkonfiguration für den Halbleiter in den ersten Nanometern der Grenzfläche angenommen. Im Gegensatz zu den anorganischen Materialien weisen Moleküle diskrete Zustände auf. Bei der Wechselwirkung mit dem Metall werden die anfänglichen diskreten Linienbreiten ($\Gamma = 0$) des isolierten Moleküls verbreitert und verschieben sich im Verhältnis zur Dichte der Zustände des Metalls. Anmerkung: E_F , Metall Fermi Energielevel; CB, Leitungsband; VB, Valenzband; HOMO, höchstbesetztes Molekülorbital; LUMO, niedrigstes unbesetztes Molekülorbital; Γ , molekulare Energieniveau Verbreiterung; ϵ_0 Energieniveaus des isolierten Moleküls; ϵ_{eff} , effektive molekulare Zustandsenergie wenn sie mit der Oberfläche gekoppelt sind. Adaptiert aus [29].

Ein allgemein gehaltenes Schema, welches die grundlegenden Aspekte der beiden Grenzfälle genauer darstellt, ist in **Abbildung 4 und 5** abgebildet. Eine Detailbetrachtung der involvierten Zustände des metallischen Systems und derer des physisorbierten Moleküls ist in **Abbildung 4 und 5a** veranschaulicht. Beginnend mit der metallischen Oberfläche, hier repräsentiert durch das breite s-Band (grün) und dem lokalisiertem d-Band (blau), sind auf der rechten Seite die scharfen Molekülzustände der σ - und π -Orbitale in der Gasphase gezeigt. Die Molekül-Metall-Interaktion führt zu einer Neuformierung der molekularen Zustände und der dazugehörigen HOMO-LUMO-Lücke durch interne Polarisierungseffekte. Diese Beobachtungen gehen auch aus Rechnungen für Benzol auf Graphit(0001) von Neaton et al. hervor [30]. Das adsorbierte Molekül wird durch die Adsorption nur geringfügig verändert und behält seinen wesentlichen molekularen Charakter bei. Vorrangig wird das Molekül durch schwächere Bindungskräfte, wie Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Ionen-Dipol-Wechselwirkungen, van-der-Waals-Kräfte (Dispersionskräfte) oder Wasserstoffbrückenbindungen an der Oberfläche gehalten.

Die Grundidee einer Physisorption liefert mit Hilfe eines stark vereinfachten Modells bereits Galbiati et al., welches in **Abbildung 4** zu sehen ist [29]. Das Modell veranschaulicht lediglich welche Veränderungen durch Anwesenheit einer Metalloberfläche

für die molekularen Zustände eintreten, geht jedoch nicht auf die relevanten Hybridisierungseffekte ein, die für die Entstehung neuer elektronischer oder magnetischer Eigenschaften verantwortlich sind. Wird ein einzelnes Molekül aus der Gasphase mit seinen diskreten Zuständen in die Nähe einer Metalloberfläche mit quasi kontinuierlicher Zustandsdichte gebracht, kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen Molekül und Substrat (**Abbildung 4b**). Dies hat im Allgemeinen zwei Konsequenzen für die Zustände des Moleküls. Das betrifft zum einen die Lebensdauer der molekularen Zustände. Es besteht eine endliche Wahrscheinlichkeit, dass Ladungsträger des Moleküls aufgrund der Anwesenheit der Metalloberfläche nach einer gewissen Zeit τ in das Metall übergehen. Demzufolge erscheinen die molekularen Zustände als verbreitert, deren Breite durch $\Gamma = \hbar/\tau$ beschrieben werden kann. Die zweite Folge beschreibt eine Energieverschiebung des unbeeinflussten molekularen Niveaus ϵ_0 zur finalen Energieposition ϵ_{eff} durch die Einwirkung der Metalloberfläche. Diese Verschiebung ist abhängig von der Zustandsdichte des Metalls und beinhaltet unter anderem kombinierte Beiträge von Grenzflächendipolen oder Spiegelladungen [31].

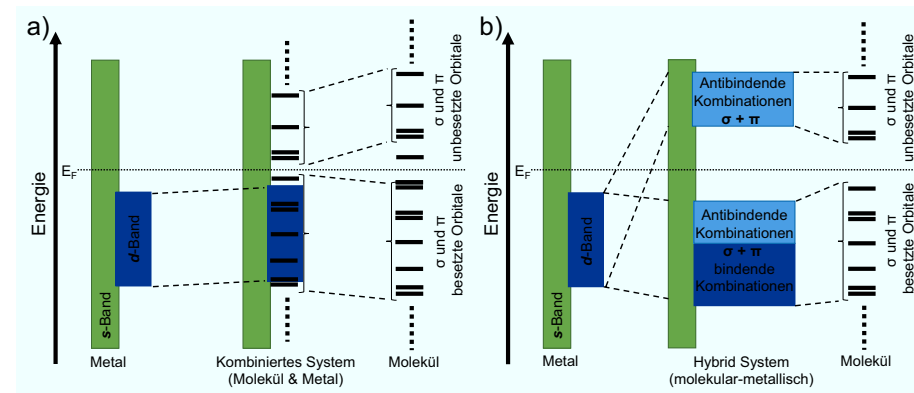


Abbildung 5: Schematische Darstellung für die Ausrichtung der Energieniveaus als Ergebnis der Wechselwirkung zwischen einem organischen Molekül und einer metallischen Oberfläche. (a) Die Physisorption führt durch Polarisierungseffekte zu einer Renormierung der HOMO-LUMO-Energielücke im Molekül. (b) Die Chemisorption ist die Folge einer starken Molekül-Metall-Wechselwirkung. Dabei hybridisieren die Molekülorbitale mit den metallischen Bändern und resultieren in bindende und antibindende Kombinationen in gemischten Hybridbändern mit molekül-metallischem Charakter. Darstellung adaptiert aus [32].

Die Chemisorption ergibt sich als Konsequenz einer starken Molekül-Metall-Interaktion. Es folgt eine chemische Modifikation, die sich in ihrer Bindungsstruktur und Elektrodichteverteilung massgeblich von dem ursprünglichen Zustand unterscheidet. Dabei findet eine selektive chemische Modifikation vorrangig an der Grenzfläche selbst statt.

Anteile des Moleküls, die nicht in direktem Kontakt zur Grenzfläche stehen, werden schwächer beeinflusst. Während ein physisorbiertes Molekül leicht wieder desorbieren kann, muss bei der Chemisorption eine größere Aktivierungsenergie E_A in Form der Bindungsenergie aufgewendet werden. Starke Bindungen die einen kovalenten Charakter besitzen, führen dazu, dass das Molekül an der Oberfläche festsitzt und dessen Mobilität reduziert. Die Bindungsenergie kann durch beispielsweise thermische Einwirkung oder eine chemische Behandlung erbracht werden. **Abbildung 5b** geben einen Eindruck von dem zugrundeliegenden Energieverhältnissen einer Chemisorption. Hierbei hybridisieren die atomaren Orbitale, die zunächst die Molekülorbitale waren, mit den metallischen Bändern. Es bilden sich neue bindende und antibindende Hybridbänder, die einem Mischzustand mit molekularen und metallischen Charakter entsprechen.

2.2.2 Spinabhängige π -d Hybridisierung aromatischer Moleküle mit ferromagnetischen Metalloberflächen

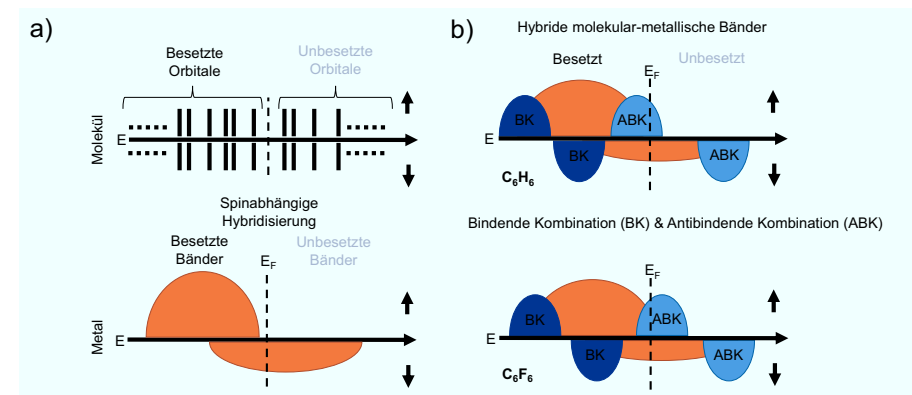


Abbildung 6: Schematische Illustration der Wechselwirkung zwischen einem nicht magnetischen organischen Molekül und einer ferromagnetischen Oberfläche. (a) Darstellung der molekularen Orbitale (oben) und den d-Zuständen des ferromagnetischen Substrats (unten). Die schwarzen Pfeile kennzeichnen den Spin-Up ($\uparrow$) und Spin-Down ($\downarrow$) Kanal. (b) Die spinabhängige Hybridisierung führt zur Ausbildung von bindenden hybriden molekül-metallischen Zuständen bei geringen Energien nahe des Fermi-Niveaus beider Spinkanäle. Die antibindenden Kombinationen im Spin-Up Kanal sind in einem Energiefenster um das Fermi-Niveau lokalisiert, während diese im Spin-Down Kanal über dem Fermi-Niveau liegen. Beide antibindenden Orbitale kreuzen das Fermi-Niveau im Spin-Up Kanal. Darstellung adaptiert aus [32].

Zur vollständigen Interpretation der später folgenden Ergebnisse nimmt das Phänomen der spinabhängigen Hybridisierung zwischen aromatisch intrinsisch nicht-magnetischen Molekülen auf ferromagnetischen Metalloberflächen eine zentrale Rolle ein. Mit einem

Fokus auf die wesentlich beteiligten Komponenten, ist in **Abbildung 6** ein schematisches Modell von Atodiresei et al. am Beispiel von C_6H_6 und C_6F_6 gezeigt [32]. In **Abbildung 6a** sind im oberen Teil die diskreten und spinentarteten Molekülzustände mit π -Charakter und unten die spinaufgespaltenen d-Zustände des ferromagnetischen Substrats dargestellt. Die eingezeichneten Pfeile bezeichnen die jeweiligen Spin-Up ($\uparrow$) und Spin-Down ($\downarrow$) Kanäle. Aufgrund der unterschiedlichen Zustandsdichten beider Spinkanäle müssen bei einer Hybridisierung beide einzeln betrachtet werden. Während für das ferromagnetische Metall aufgrund der unausgeglichene Verteilung der Zustandsdichte in den beiden Spinkanälen ein magnetisches Nettomoment resultiert, zeigt die Zustandsdichte des Moleküls weder eine Spinabhängigkeit noch ein ausgebildetes magnetisches Moment. Dies liegt daran, dass das Molekül in der Gasphase über eine spinunabhängige HOMO-LUMO Energielücke verfügt. Werden nun beide Systeme nah genug zusammengeführt, so dass ein Überlapp der Wellenfunktionen stattfindet, können sich aus den involvierten Zuständen beider Systeme Hybridzustände bilden. Wie schon im Kapitel zur Hybridisierung (2.1) geschildert, sind vorrangig die z -Orbitale die aus der Oberfläche herausragen bei der Hybridisierung beteiligt. Demzufolge findet die Hybridisierung hauptsächlich zwischen den z -Komponenten der d -Substratorbitale ($d_\pi = d_{xz} + d_{yz} + d_{z^2}$) und den π -Orbitalen des Moleküls statt. Das Ergebnis ist eine spinabhängige Hybridisierung, die zur Bildung von hybriden molekular-metallischen bindenden und antibindenden Zuständen führt. Diese sind den Bändern in einem Festkörper sehr ähnlich und befinden sich anhängig von der Kopplungsstärke zwischen Molekül und Oberfläche bei verschiedenen Energien.

In **Abbildung 6b** sind in dunkelblau die bindenden und in hellblau die antibindenden Kombinationen am Beispiel zweier Aromate C_6H_6 und C_6F_6 gezeigt. Aufgrund der unausgeglichene Zustandsdichte der Hybridzustände folgt für beide Moleküle eine spinabhängige Energielücke zwischen den bindenden und antibindenden Kombinationen. Für das C_6H_6 -Molekül befinden sich die hybriden antibindenden Zustände, leicht unterhalb der Fermi-Energie und kreuzen diese, während für das C_6F_6 -Molekül die meisten dieser antibindenden Zustände knapp über der Fermi-Energie verschoben sind, diese aber ebenfalls kreuzen. Durch die spinabhängige HOMO-LUMO Energielücke der bindenden und antibindenden Kombinationen ist es verallgemeinert möglich, dass einer dieser Kombinationen das Fermi-Niveau kreuzt und somit ein magnetisches Moment induziert. Durch eine unausgeglichene Zustandsdichte am Fermi-Niveau beider Spin-Kanäle wird auch eine Spinpolarisation induziert. Für den Fall der dargestellten Zustandsdichten der Aromate folgt eine Inversion der Spinpolarisation an der Fermikante durch Zustände der antibindenden Kombination der Hybridzustände im Spin-Up Kanal, die ein inver-

tiertes magnetisches Moment induzieren, welches vorher nicht vorhanden waren. Die Spinpolarisation am Fermi-Niveau ist folgendermaßen definiert:

$$P(E_F) = \frac{\rho_{\uparrow}(E_F) - \rho_{\downarrow}(E_F)}{\rho_{\uparrow}(E_F) + \rho_{\downarrow}(E_F)} \quad (1)$$

2.2.3 Molekularer Hybridmagnet

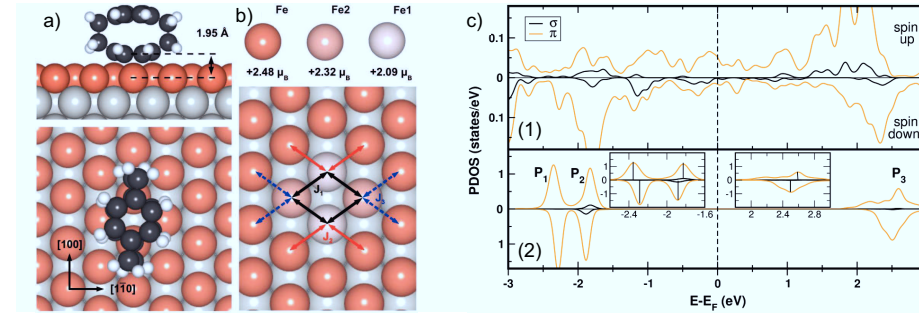


Abbildung 7: (a) Seiten- und Draufsicht der Zwischenraum-Grundzustand-Adsorptionsgeometrie eines einzelnen PCP-Moleküls auf der ferromagnetischen Fe/W(110) Oberfläche. (b) Draufsicht und magnetische Momente des reinen Fe Oberflächenatoms und der vier Fe-Atome, welche chemisch mit dem unteren Ring des PCP-Moleküls interagieren. (c) Zustandsdichten für den unteren (1) und den oberen (2) Ring des PCP Moleküls ausgedrückt durch σ - und π -Orbitale. Illustrationen entnommen aus [6].

Die Eigenschaften eines molekularen Hybridmagneten sollen im Folgenden am Beispiels eines auf Fe/W(110) adsorbierten PCP Moleküls erläutert werden. In **Abbildung 7a** ist die Adsorptionsposition des PCP Moleküls zwischen zwei Fe Atomen schematisch dargestellt. Der untere Teil des Moleküls ist direkt an die Fe Oberfläche gebunden, während der obere Teil schwächer gekoppelt ist. Die bei der Bindung zwischen dem unteren Benzolring des Moleküls und der Oberfläche direkt beteiligten Fe Atome sind mit ihren magnetischen Momenten in **Abbildung 7b** gekennzeichnet. Für die angegebenen Fe1 Atome zeigt sich aufgrund einer direkten Bindung zum darüberliegenden C Atom ein abgeschwächtes magnetisches Moment, während sich für die Fe2 Atome ein etwas stärkeres magnetisches Moment ausbildet. Die Gründe hierfür liefern die marginal unterschiedlichen Bindungsabstände zwischen Fe1-C von $\approx 2,06$ Å und Fe2-C mit $\approx 2,24$ Å, was in einer veränderten Hybridisierung zwischen den beteiligten Bindungspartnern resultiert und sich folglich auch in den leicht unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften widerspiegelt. Die an das Molekül gebundenen Atome können entweder eine Reduzierung (magnetic hardening [6]) oder eine Erhöhung (magnetic softening [33]) der magnetischen Austauschkopplung verglichen mit denen der Bulkatome aufweisen, was

zu einer Änderung des Koerzitivfeldes der neuen magnetischen Einheit führt. Die dazugehörige Zustandsdichte, die in **Abbildung 7c** aufgetragen ist, bekräftigt die Aussage einer starken Hybridisierung zwischen dem unteren Ring (1) und den vier darunterliegenden Fe Atomen durch verbreiterte π - und σ -artigen Hybridorbitale, während die Zustände im oberen Ring (2) des Moleküls scharfe Zustände und schwach polarisierte Veränderungen zeigen.

2.2.4 Ausgedehnte π -Systeme

Sowohl theoretische, als auch experimentelle Umsetzungen molekularer Hybridmagnete zeigen, dass dieses Konzept ein vielversprechender Ansatz bei der Realisierung von kleinstmöglichen schaltbaren Einheiten ist. Damit zukünftige Anwendungen bei Raumtemperatur erfolgen können, könnte neben der Aromatizität und der flachen Konfiguration auch die Größe des Moleküls entscheidend sein, da mit zunehmender Molekülgröße die Anzahl involvierter Atome des ferromagnetischen Substrats zunimmt und dadurch möglicherweise die magnetische Anisotropie erhöht und das magnetische Moment stabilisiert werden kann. Um dieser Fragestellung nachzugehen ist entscheidend, wie das Schaltfeld H_S und die interatomare Austauschkopplung J zusammenhängen. Dazu betrachten wir ein Ensemble von N eindomänigen Partikeln mit Volumen V , Magnetisierung M , uniaxialer Anisotropie Konstante K und der gegenseitigen Austauschkopplung J . Diese Partikel (Atome) repräsentieren die in einem molekularer Hybridmagnete direkt mit dem Molekül gebundenen Atome. Das feld-induzierte magnetische Schalten erfolgt im Stoner-Wohlfarth Modell und vorerst unter der Annahme unabhängiger Partikel ($J = 0$) beim Schaltfeld

$$H_S = 2K/M = 2\Delta E/(MV) \text{ mit } \Delta E = KV \quad (2)$$

Hierbei entspricht ΔE der Energiebarriere zum Schalten der Magnetisierung des Partikels. Als zweiten Grenzfall betrachten wir sehr stark ferromagnetisch aneinander gekoppelte Partikel ($J = \infty$), so dass das Ensemble durch eine Gesamtmagnetisierung (Makrospin) NM und einer Energiebarriere $N\Delta E$ entsprechend der Summen aller Einzelbarrieren aller Partikel beschrieben werden kann. Für das Schaltfeld H_S^∞ gilt nun:

$$H_S^\infty = 2N\Delta E/(NMV) = 2K/M = H_S \quad (3)$$

Es zeigt sich, dass das feld-induzierte Schalten bei $T = 0$ nicht von der Austauschkopplung J abhängt.

Unter realen Bedingungen bei endlichen Temperaturen $T > 0$ ist die effektive Energiebarriere durch die thermischen Fluktuationen reduziert. Für das temperatur-induzierte

Schalten stellt sich die Frage, ab wann die thermischen Fluktuationen im Vergleich zur Anisotropiebarriere ΔE relevant sind. Hierfür wird zunächst wieder der Fall eines unabhängigen Partikels ($J = 0$) betrachtet. Die Fluktuationen sind relevant für T_0 :

$$k_B T \approx \Delta E \Rightarrow T_0 = \Delta E / k_B \quad (4)$$

mit der Boltzmann-Konstante k_B . Wird nun wieder angenommen, dass alle N Partikel stark gekoppelt sind ($J = \infty$) sind Fluktuationen relevant für T_0 :

$$k_B T \approx N \Delta E \Rightarrow T_\infty = N \Delta E / k_B = N T_0 \quad (5)$$

Daraus folgt, dass je stärker die Austauschkopplung J ist, umso geringer sind die thermischen Fluktuationen, welches ein feld-induziertes Schalten unterstützen. Somit wird bei stärkerer Kopplung J ein höheres Feld $H_S(T)$ benötigt, um das System zu schalten. Es gilt $H_S(T) < H_S(T = 0)$. Wie hängt das Schaltfeld H_S von der Ensemblegröße N ab? Für das feld-induzierte Schalten bei $T = 0$ zeigt sich keine Abhängigkeit von N (siehe Gleichung 2). Ouazi et al. geben für den temperatur- und feld-induzierten Schaltvorgang ($T, H > 0$) das Schaltfeld folgendermaßen an [34]:

$$H = \frac{2K}{M_S} \left[1 - \sqrt{\frac{k_B T}{KV} \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)} \right] \quad (6)$$

Diese Formel gilt für ein Partikel mit dem Volumen $V = N V_0$, wobei V_0 dem Volumen pro Atom entspricht, uniaxialer Anisotropiekonstante K und im Limit $J = \infty$ (Makrospin). Das Schaltfeld ist bei $T > 0$ immer geringer als bei $T = 0$ ($H = 2K/M_S$). Die temperaturabhängige Verringerung des Schaltfelds nimmt für größere Partikel (größeres V bzw. N) ab. Die Magnetisierung eines größeren Partikels fluktuiert bei gegebener Temperatur T weniger als die eines kleinen. Dementsprechend nimmt das Schaltfeld mit der Partikelgröße zu und sättigt beim Wert $2K/M_S$. Im Falle eines molekularen Hybridmagneten entspricht N der Anzahl der Substratome, die mit dem π -System hybridisieren. Eine Beispielrechnung wie hoch das maximale Schaltfeld $2K/M_S$ für ein einzelnes Fe-Atom in einer ML Fe auf W(110) sein kann, ergibt sich aus mittels DFT berechneten Werten aus [11] mit $M_S V \approx 2\mu_B$ und $KV \approx 2 \text{ meV}$ pro Fe-Atom zu 35 T. Dieser Wert lässt Raum für Reduktionen aufgrund von thermischen Fluktuationen und reduzierter Partikelgröße. Bei gegebenem Partikelvolumen V , Anisotropiekonstante K und einer repräsentativen Messzeit $\tau_m = 10^4 \text{ s}$ kann durch Nullsetzen des Ausdrucks in der eckigen Klammer der Gleichung (6) die Blockingtemperatur bestimmt werden. Oder umgekehrt, bei gegebener Temperatur T kann die Partikelgröße ermittelt werden, ab welcher die Magnetisierung gegenüber Fluktuationen stabil ist. Bei Raumtemperatur

(300 K) sind etwa $N \approx 375$ Atome notwendig. Im Vergleich werden bei 4 K nur $N \approx 5$ Atome benötigt.

Es ist wichtig zu erwähnen, dass in diesen Modellbetrachtungen die magnetische Kopplung des molekularen Hybridmagneten zur Umgebung, d. h. zu von der Hybridisierung nicht betroffenen Nachbaratomen des Substrats, nicht berücksichtigt wurde. Deswegen gilt das Modell nicht für einen isolierten molekularen Hybridmagneten, der auf einem ausgedehnten ferromagnetischen Film [z. B. Fe/W(110)] chemisorbiert ist. Hingegen kann es für einen ausgedehnten ferromagnetischen Film angewendet werden, wenn (i) auf diesem aromatische Moleküle in dichter Packung chemisorbiert sind und (ii) die Ausdehnung des Film deutlich größer ist als die Domänenwandbreite im magnetischen Film. In diesem Fall können sich beim Anlegen eines Feldes stabile Domänen bilden. Die Energiebarriere zwischen den Zuständen mit und ohne Domäne nimmt dann die Rolle der im Modell relevanten Energiebarriere ΔE ein. Die Beobachtung eines Grenzflächen-Magnetowiderstands an mesoskopischen Co/ZMP/Cu Kontakten bei annähernd Raumtemperatur durch Raman et al. [5], siehe **Abbildung 9**, ist in diesem Limit zu interpretieren. Schließlich kann das Modell auch auf ferromagnetische Nanoinseln auf einem nicht magnetischen Substrat [z. B. Co/Cu(111)-System] angewendet werden, falls die Inseln dicht mit Molekülen bedeckt sind. In diesem Falle sind die benachbarten Nanoinseln so weit voneinander entfernt, dass sie nicht austauschgekoppelt sind.

Insgesamt kann man aus den Modellbetrachtungen schließen, dass hybride Molekularmagnete die Möglichkeit bieten, die relevanten Parameter (M , K und insbesondere J und N) durch die Wahl geeigneter Moleküle in einem größeren Wertebereich als bisher zu variieren und optimieren.

2.2.5 Spinfilter-Effekt in molekularen Doppeldeckermolekülen

Spinpolarisiertes Tunneln wurde das erste Mal experimentell durch Meservey und Tedrow an einer Al/Al₂O₃/FM Tunnelkontakt nachgewiesen [36, 37]. Hierbei fungiert die spinaufgespaltene Zustandsdichte des supraleitenden Aluminium (Al) als Spin-Detektor für die Elektronen aus der ferromagnetischen Elektrode. Der dort beobachtete spinpolarisierte Tunnelstrom folgt aus einem Ungleichgewicht der Spin-Up und Spin-Down Elektronen um das Fermi-Niveau herum und erreichte eine Polarisation von 52% für diese Materialien kombiniert. Um diese Polarisation weiter zu steigern, müssen die Tunnelwahrscheinlichkeiten $|T|^2$ für beide Spin-Kanäle eine unterschiedlich hohe Tunnelbarriere $\Phi_{\uparrow} > \Phi_{\downarrow}$ aufweisen. Bislang dienten ausschließlich ferromagnetische Elektroden als Quelle spinpolarisierter Elektronen. Ein moderner Ansatz bedient sich einer ferromagnetischen Tunnelbarriere, um einen spinpolarisierten Tunnelstrom zu erzeugen. Dieses Konzept wird üblicherweise als Spinfilter-Effekt bezeichnet [35, 38]. Diesem Konzept folgend, zeigt

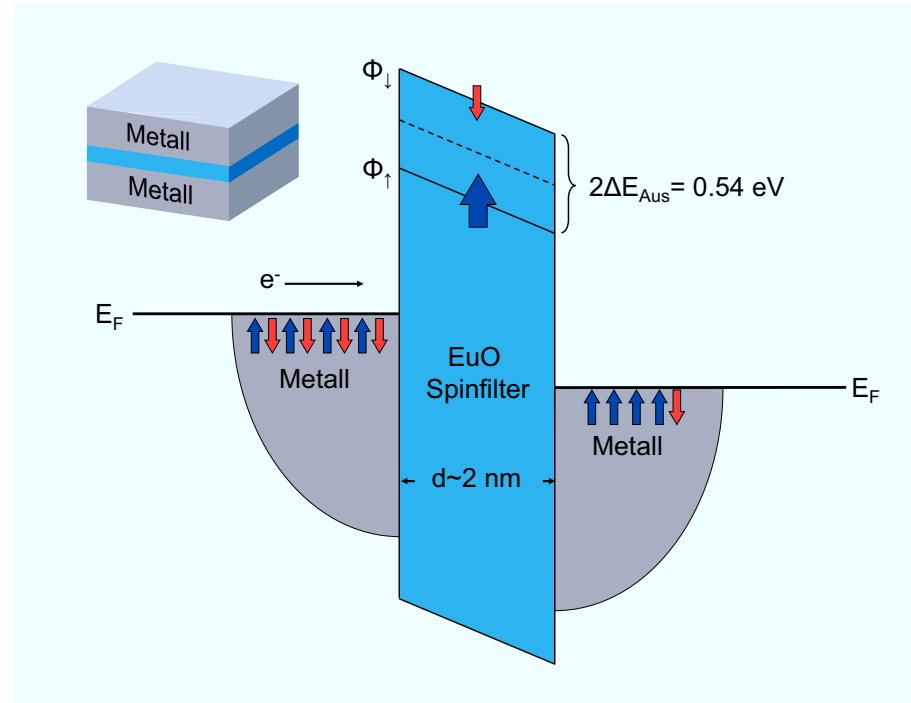


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Spinfilter-Effekts am Beispiel eines Metall/(EuO)/Metall Tunnelkontakts. Elektronen mit unpolarisiertem Spin nahe dem Fermi-Niveau der nichtmagnetischen Metallelektrode tunneln durch eine ferromagnetische EuO Tunnelbarriere. Der dabei entstehende spinabhängige Tunnelstrom resultiert aus den unterschiedlichen Höhen der Tunnelbarrieren der einzelnen Spinzustände ($\Phi_{\uparrow}$ bzw. $\Phi_{\downarrow}$). Dies ermöglicht, dass mehr Spin-Up Elektronen die Barriere passieren als Spin-Down Elektronen. Daraus folgt ein spinpolarisierter Tunnelstrom. Adaption aus [35].

das Beispiel von Santos et al. in **Abbildung 8** eine Realisierung einer spinselektiven EuO Barriere, welche zwischen zwei Metallelektroden angebracht ist [39]. Innerhalb der ferromagnetisch EuO-Barriere werden durch die Austauschwechselwirkung, zwei unterschiedlich hohe Tunnelbarrieren erzeugt, welche in diesem Beispiel für die Spin-Up Elektronen $\Phi_{\uparrow}$ kleiner ist als für die Spin-Down Elektronen $\Phi_{\downarrow}$. Somit ergibt sich eine Austauschspaltung von $2\Delta E_{Aus}$, mit einer Barriere $\Phi_{\uparrow,\downarrow} = \Phi_0 \pm \Delta E_{Aus}$. Dabei entspricht Φ_0 der spinunabhängigen gemittelten Barrierenhöhe. Für den Tunnelstrom I_t ergibt sich in Abhängigkeit der Schichtdicke d und den entsprechenden spinselektiven Barrierenhöhen ein exponentielles Verhalten mit [40]:

$$I_t \propto \exp(-A\sqrt{\Phi_{\uparrow(l)}}d) \quad (7)$$

Am Beispiel der gezeigten 2 nm dicken EuO-Schicht ergibt sich eine Austauschspaltung von $2\Delta E_{Aus}=0.54$ eV, wobei Spin-Down Elektronen rausgefiltert werden, was wiederum eine Polarisation von 29% bewirkt. Je nach Materialzusammenstellung der Tunnelbarriere sind beispielsweise für EuSe-Schichten, Polarisationen von nahezu 100% realisiert worden und beweisen das Potenzial dieses Konzepts [41].

Mit Bezug auf die weiter voranschreitende Miniaturisierung von schaltbaren Einheiten gelang es Raman et al. einen Molekül-basierten Spinfilter-Effekt in nachzuweisen [5]. Hierfür fungiert eine Schicht aus zinc-methyl-phenalenyl-Molekülen (ZMP, $C_{14}H_{10}O_2Zn$), die auf eine Co(111) Oberfläche aufgetragen wurde, als spinselektive Tunnelbarriere. Der Spinfilter Effekt wurde bei einer molekularen Schichtdicke von 35 nm in mesoskopischen Kontakten bei 250 K nachgewiesen. Eine mikroskopische Erklärung wird allerdings nur zum Grenzflächensystem über 2 ML des ZMP-Moleküls und dazugehörigen DFT-Berechnungen erbracht. **Abbildung 9a** stellt die Hysteresekurve in Abhängigkeit der relativen Ausrichtungen der Magnetisierungen der einzelnen Komponenten da. Dabei verfügt die untere Co-Bulk-Schicht (roter Pfeil auf weißem Grund) über eine eigene Magnetisierungsausrichtung, während für die darüber liegende Grenzschicht eine andere Möglichkeit der Magnetisierungsausrichtung besteht (roter und weißer Pfeil auf gelben Grund). Aufgrund einer Schwächung der magnetischen Austauschwechselwirkung $J_{Co-Bulk-ZMP/Co}$, zwischen dem molekularen Hybridmagneten (ZMP/Co) und Co-Bulk, kann eine unabhängige Magnetisierungsausrichtung bezüglich der Co-Bulk-Schicht erzielt werden. Diese äußert sich in einer Widerstandsänderung abhängig von der Konfiguration zwischen der Co-Bulk-Schicht und dem Grenzflächensystem und deren Konfiguration durch ein externes Magnetfeld verändert werden kann. In **Abbildung 9b** ist ein schematischer Ausschnitt zur Konfiguration zweier übereinanderliegender ZMP Moleküle dargestellt. Dabei übernimmt das untere Molekül (rot umrandet) die Rolle des molekularen Hybridmagneten, da er in direkter Wechselwirkung mit dem darunterliegenden Substrat steht. Das darüberliegende Molekül (blau umrandet) entspricht hier dem Spinfilter Molekül, da es im Gegensatz zu dem darunterliegenden Molekül, eine wesentlich schwächere Kopplung zum Substrat aufweist. Diese Kopplung resultiert in molekülartigen scharfen Zuständen, wie sie auch in **Abbildung 9c und d** genauer gezeigt sind. Die dort gezeigten spinabhängigen Zustandsdichten des unteren (grün ausgefüllt) und oberen (violette Linien) Moleküls weisen für den molekularen Hybridmagneten verbreiterte Zustände auf. Spinabhängige Zustände am Fermi-niveau sind durch eine starke Hybridisierung entstanden. Für das obere Molekül sind aufgrund der geringeren Kopplung nur schwache Veränderungen in der Zustandsdichte zu erkennen, weshalb es auch keine Zustände nahe des Fermi-niveaus gibt (vgl. Abbildung 7c). Auffallend in **Abbildung 9d** ist, dass auch die molekülartig scharfen Zustände eine leichte

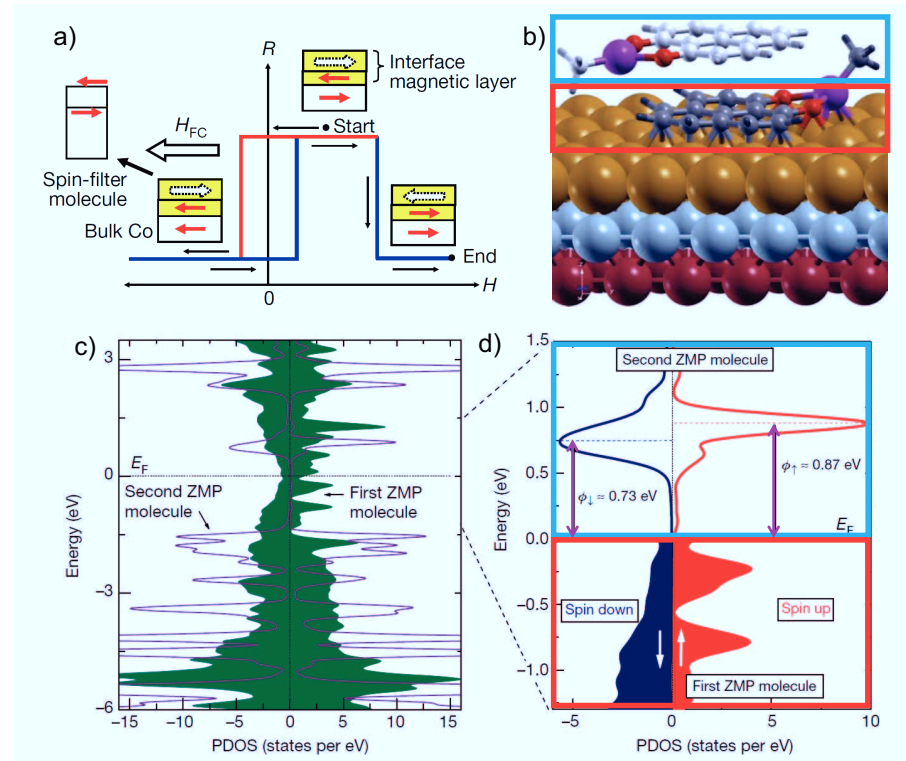


Abbildung 9: (a) Gezeigt ist eine Hysteresekurve mit den relativen Magnetisierungsrichtungen bei verschiedenen Feldstärken der Co-Bulk-Schicht und der Grenzflächen-Schicht, bestehend aus den oberflächenhybridisierten Co-Atomen mit dem darauf befindlichen gestapelten ZMP-Molekülen, bei welchem das untere dem magnetischen Molekül und das obere dem Spinfilter-Molekül entspricht. Der Hybrid aus Molekül und den zur Hybridisierung gehörigen Co-Atomen sowie die bevorzugte Durchlassrichtung des Spinfilter-Moleküls weisen dabei stets eine antiparallele Konfiguration auf und können gegenüber der Co-Bulk-Schicht geschaltet werden. (b) Seitenansicht der Konfiguration der ZMP-Moleküle auf einer Co(111)-Oberfläche (grau: Kohlenstoff; rot: Sauerstoff; violett: Zink). Das ZMP-Molekül der ersten Schicht (magnetischer Hybridmagnet) absorbiert flach, mit sechs C-Atomen und dem zentralen C-Atom des Phenalenyl, das direkt auf den Co-Atomen sitzt, während die C-Atome der Phenalenyl in einer Brückenposition zwischen Co-Atomen sitzen. Das zweite Molekül (Spinfilter Molekül) sitzt versetzt über dem ersten adsorbierten Molekül. (c) Spinaufgelöste PDOS der p -Zustände für das ZMP-Molekül der ersten Schicht (grün ausgefüllt) und der zweiten Schicht (violette Linien) vom relaxierten Grenzflächensystem. Die $p_z - d$ Hybridisierung erzeugt eine Spinasymmetrie in der elektronischen Struktur beider Moleküle. (d) Vergrößerte Ansicht der PDOS. Das LUMO des oberen ZMP Moleküls zeigt eine spinabhängige Aufspaltung von 0.14 eV zwischen beiden Spinkanälen, die zu einem Unterschied in der Barrierehöhe für beide führt. Illustrationen entnommen aus [5].

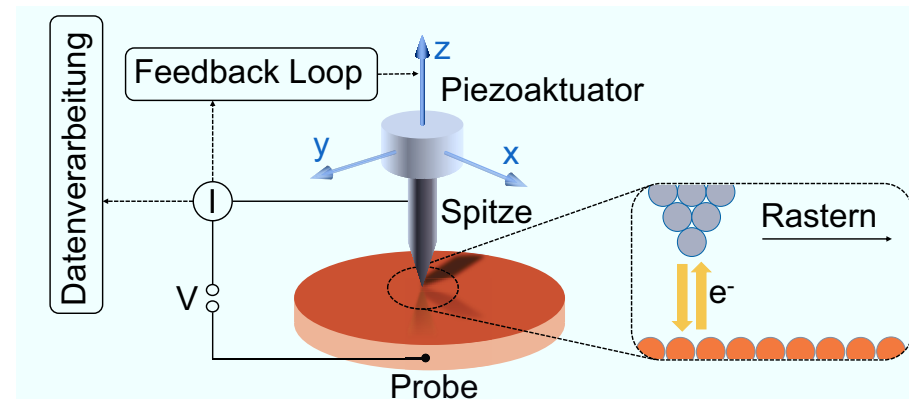
Spinabhängigkeit zeigen. So geht (farblich blau umrandet) ein Unterschied von 0.14 eV in der Barrierenhöhe zwischen beiden Spinkanälen aus DFT-Berechnungen hervor. Für die Spin-Down-Elektronen ergibt sich daher eine niedrigere Barrierenhöhe von $\Phi_{\downarrow}=0.73$ eV als für die Spin-Up-Elektronen mit $\Phi_{\uparrow}=0.87$ eV, was zu einem spinabhängigen Grenzflächenmagnetowiderstand (engl. IMR, interface magneto resistance) führt. Durch das exponentielle Verhalten des Tunnelstroms I_t bei einer gegebenen Barrierenhöhe Φ , führt auch ein kleiner Unterschied in der spinselektiven Barrierenhöhe zu einem maßgeblichen spinpolarisierten Strom und demzufolge zu einer messbaren Polarisation entsprechend:

$$P_1 = \frac{I_{\uparrow} - I_{\downarrow}}{I_{\uparrow} + I_{\downarrow}} \approx \frac{\exp(-A\sqrt{\Phi_{\uparrow}}d) - \exp(-A\sqrt{\Phi_{\downarrow}}d)}{\exp(-A\sqrt{\Phi_{\uparrow}}d) + \exp(-A\sqrt{\Phi_{\downarrow}}d)} \approx -\frac{Ad}{2} \frac{\Delta\Phi}{\sqrt{\Phi_0}} \quad (8)$$

In theoretischen Ansätzen zeigte Callsen et al. bereits an einem 2,2-paracyclophane (PCP) Molekül, dass durch den dreidimensionalen Charakter, scharfe elektronische Zustände im oberen Teil des Moleküls spinaufgespalten werden [6]. Zusammen mit dem darunterliegenden Fe-Atomen kann in die daraus geformte magnetische Einheit eine erhöhte Energiebarriere zur magnetischen Schaltung induziert werden, welche aufgrund der erhöhten Koerzitivfeldstärke und den spinabhängigen Filtereigenschaften Möglichkeiten zur Realisierung von molekularen Speichern bietet. Die Realisierung von Einzelmolekül-Spinfiltern ermöglicht einen weiteren Schritt in Richtung Miniaturisierung. Auch wenn dies bereits in theoretischen Betrachtungen gezeigt werden konnte, blieb der experimentelle Nachweis eines Einzelmolekül-Spinfilters bislang aus. Die Hauptmotivation dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Realisierung eines solchen Einzelmolekül-Spinfilters, mit Hilfe eines Doppeldecker-Moleküls. Dabei nimmt der obere Teil des Doppeldeckers die Rolle der spinselektiven Tunnelbarriere ein, während der untere Teil einem molekularen Hybridmagneten entspricht.

3 Rastertunnelmikroskopie

In der Entwicklung der Untersuchung von Strukturen bis auf die Größenskala von Nanometern wurden mit der Erfindung der Lichtmikroskopie erstmals kleinste Objekte hochauflösend abgebildet. Beschränkt durch die Beugungslimitierung sind nur Auflösungen von bis zu einigen 100 nm möglich, die jedoch keinen Informationsgewinn zu molekularen oder sogar atomaren Strukturen zulassen. Den entscheidenden Fortschritt dahingehend lieferten 1981 Binnig und Rohrer mit der Entwicklung des Rastertunnelmikroskops, womit sich Untersuchungen auf atomarer Skala durchführen lassen. 1986 wurde dies mit dem Physik Nobelpreis geehrt [42, 43]. Speziell für die Oberflächenphysik eröffnete sich hiermit eine neue experimentelle Methode zur (topografischen) Detektion der Oberflächenstruktur durch Messung der elektronischen Zustandsdichte. Die zugrunde liegende Funktionsweise basiert auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt, der es Elektronen erlaubt bei einer angelegten Spannung zwischen Spitze und Substrat durch eine Vakuumbarriere elastisch hindurch zu tunneln. Ohne angelegte Spannung geschieht dies bis sich ihre Fermi-Niveaus angleichen und kein Nettostrom mehr fließen kann. Erst ein Anlegen der Spannung führt zu einer erneuten Verschiebung der Fermi-Niveaus zueinander und somit zu einem Nettostrom. Die Illustration in **Abbildung 10** veranschaulicht die grundsätzliche Arbeitsweise des Rastertunnelmikroskops.



hoch präzise sind, eignen sie sich nicht nur zur groben Ausrichtung der Spitze, sondern werden auch für die Rasterung in subatomaren Skalen genutzt. Durch Anlegen einer Spannung lassen sich die x -, y -, z -Richtungen durch spannungsinduzierte Deformation der piezoelektrischen Bauteile ändern und erlauben eine Rasterung in x - und y -Richtung der vorgegebenen Position. Die z -Richtung repräsentiert im Allgemeinen die Auslenkung der Spitze senkrecht zur Probenoberfläche und wird als abhängige Koordinate bei topografischen Messung mit aufgezeichnet. In der Rastertunnelmikroskopie existieren zur Detektion der Topografie der Oberfläche zwei verschiedene Mess-Modi:

- konstanter Strom-Modus (engl. constant current mode)
- konstante Höhe-Modus (engl. constant height mode)

Beide Modi erlauben verschiedene Einblicke bei der Aufzeichnung der Zustandsdichte. Im constant current mode wird bei einer gegebenen Spannung V_{bias} ein Sollwert (engl. setpoint value) des Tunnelstroms I_t eingestellt. Mit Hilfe des Feedback Loops wird der Tunnelstrom möglichst konstant gehalten. Dabei variiert die z -Auslenkung in Abhängigkeit des Tunnelstroms. Wenn beispielsweise während einer topografischen Messung ein Hindernis auftaucht, wird bei Annäherung der Tunnelstrom steigen. Damit dies verhindert und der eingestellte Sollwert gehalten wird, korrigiert der Feedback Loop durch das Zurückfahren der Spitze relativ zur Probe den detektierten Tunnelstrom. Demzufolge werden abhängig von der Spannung die einzelnen Bildpunkte durch die vollständige Angabe ihrer Koordinaten (x, y, z) bei einem Sollwert des Tunnelstroms aufgezeichnet, um daraus ein topografisches Abbild der Zustandsdichtenlandschaft zu erzeugen. Basierend auf dem Spannungsintervall $[E_F; E_F + V_{\text{bias}}]$ tragen alle elektronischen Zustände zum Tunnelstrom bei, wodurch die Isofläche der integrierten Zustandsdichte relativ zum Fermi-Niveau aufgezeichnet wird.

Bei constant height mode wird der Feedback Loop ausgeschaltet und bei einer gegebenen Spannung V_{bias} die Variation des Tunnelstroms I_t aufgezeichnet. Im Gegensatz zum constant current mode wird dabei keine Isofläche bei einer gegebenen Spannung aufgezeichnet, da sich der Tunnelstrom an jedem Bildpunkt (x, y) ändert. Aus diesem Grund wird der Modus zur Aufzeichnung von extrem hochauflösenden Abbildungen von kleinsten Strukturen genutzt, wie beispielsweise eine atomare Auflösung einer Oberfläche. Allerdings ist dieser Modus auch anfälliger auf thermische Verschiebungen (engl. drift) oder Nachziehen (engl. creep) des Piezos nach einer stärkeren Veränderung der Position und eignet sich somit nur bei bestimmten Untersuchungen. Aufgrund dieser hochsensiblen Detektion wird dieser Modus nur bei atomar flachen Flächen eingesetzt, um mechanische Kontakte der Spitze mit der Substrat-Oberfläche zu vermeiden.

3.1 Der eindimensionale Tunneleffekt

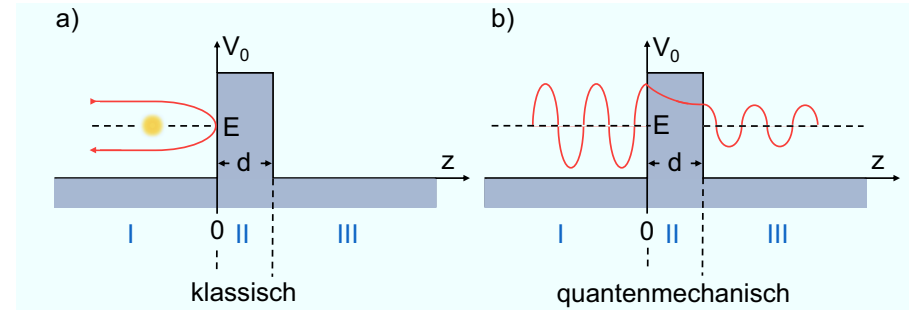


Abbildung 11: (a) Klassischer Ansatz für ein Elektron die Potentialbarriere in Region II mit einer gegebenen Energie $E < V_0$ zu überwinden, welches jedoch reflektiert wird. (b) Ein quantenmechanisch beschriebenes Elektron mit einer Energie $E < V_0$ besitzt eine endliche Wahrscheinlichkeit von Region I nach Region III hindurchzutunneln.

Basierend auf der klassischen Annahme ist es für ein Elektron nicht möglich durch eine Potenzialbarriere hindurchzudringen. Sobald das Elektron in die Nähe der Potenzialbarriere kommt, würde es vollständig an dieser reflektiert werden wie das Schema in **Abbildung 11a** veranschaulicht. Infolgedessen ließe sich das Rastertunnelmikroskop nicht nutzen. Man muss sich stattdessen einer quantenmechanischen Beschreibung bedienen. Im quantenmechanischen Bild ist dem Elektron eine Welleneigenschaft zuzuschreiben. In der nachfolgenden Beschreibung wird sich dem Ansatz des eindimensionalen Tunneleffekts bedient. Dieser Ansatz beschreibt in einer einfachen Näherung das Funktionsprinzip des Rastertunnelmikroskops und zeigt das exponentiell abhängige Verhalten vom Abstand des Tunnelstroms zwischen Spitze und Probe. Hierfür wird zuallererst das nachfolgende (Kasten-)Potential $V(z)$ angenommen:

$$V(z) = \begin{cases} V_0 > 0 & \text{für } 0 < z < d \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (9)$$

Für ein klassisches Teilchen wäre es unmöglich die Potenzialbarriere in Region II bei einer gegebenen Energie $E < V_0$ zu überwinden. Im Falle des quantenmechanischen Ansatzes ist dies allerdings möglich. Dem Elektron ist es auf Basis seines Wellencharakters erlaubt die Potenzialbarriere dargestellt durch Region II in **Abbildung 11b** mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit sowohl zu durchdringen als auch zu einem gewissen Teil an ihr reflektiert zu werden. Zum vollen Verständnis wird sich der Ausgangsgleichung der Quan-

tenmechanik bedient, welche die eindimensionale zeitunabhängige Schrödingergleichung für ein einzelnes Elektron mit der Masse m beschreibt:

$$E\varphi(z) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + V(z) \right] \varphi(z) \quad (10)$$

Diese führt zu den nachfolgenden Lösungen der Form von ebenen Wellen für die Bereiche Region I, Region II und Region III:

$$\varphi(z) = \begin{cases} Ae^{+ikz} + Be^{-ikz} & \text{für Region I} \\ Ce^{+\kappa z} + De^{-\kappa z} & \text{für Region II} \\ Ee^{+ikz} & \text{für Region III} \end{cases} \quad (11)$$

Hierbei entspricht $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ und $\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$. Aus dem Verhältnis der Intensitäten zwischen der transmittierten Ladungsdichte $|E|^2$ aus Region III und der einlaufenden Ladungsdichte $|A|^2$ aus Region I der Welle, lässt sich der Transmissionskoeffizient T herleiten, der unter Berücksichtigung der Randbedingungen der Potenzialbarriere und Stetigkeit wie folgt beschrieben wird:

$$T = \frac{|E|^2}{|A|^2} \quad (12)$$

Wenn man nun typische Parameter, wie sie bei Messungen mit dem Rastertunnelmikroskop auftreten, mit einbezieht und die Potenzialbarriere als dick und hoch angenommen wird ($\kappa d \gg 0$), lässt sich der Transmissionskoeffizient folgendermaßen umformulieren:

$$T \approx \frac{16k^2\kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)^2} \cdot e^{-2\kappa d} \quad (13)$$

Auf Basis dieses Resultats zeigt sich eine exponentielle Abhängigkeit von der Barrierenbreite d , die repräsentativ für den Abstand zwischen Spitze und Probe gilt. Durch $I \propto T$ und dem exponentiellen Verhalten zeigt sich schon bei sehr kleinen Abstandsänderungen große Änderungen in der Signalstärke des Tunnelstroms. Als Faustregel kann man bei einer Reduzierung des Abstands von $d = 1 \text{ \AA}$ eine Verstärkung des Tunnelstroms um etwa eine Größenordnung (Faktor 10) annehmen. Diese Abhängigkeit erklärt auch die sehr sensible topografische Detektion von Oberflächen im Bereich von einigen Pikometern und erlaubt erst die erzielbare atomare Auflösung. Das zugrunde liegende Modell berücksichtigt weder die elektronische Beschaffenheit der Spitze noch die der Probe. Im Allgemeinen ist das letzte Atom an der Spitze von Bedeutung, da es den größten Anteil am Tunnelstrom beiträgt.

3.2 Störungstheoretischer Ansatz nach Bardeen

Schon bevor die Entwicklung des Rastertunnelmikroskops auf den Weg gebracht wurde, formulierte Bardeen 1961 einen störungstheoretischen Ansatz zur Berechnung des Tunnelstroms bei Experimenten zu planaren Metal-Isolator-Metal Systemen, durchgeführt von Giaever [44, 45]. Dieser Ansatz führt zu einer realistischen Betrachtung des Tunnelstroms, bei dem Bardeen zwei voneinander unabhängige Wellenfunktionen verwendet, welche repräsentativ für die Elektroden stehen. Durch die Wechselwirkung beider Wellenfunktionen innerhalb der isolierenden Schicht (Barriere) wird ohne den Gebrauch eines externen Potentials eine Störung induziert. Die Oberfläche wird durch Bloch's Theorem, das eine stetige Wellenfunktion parallel zur Oberfläche vorgibt, beschrieben. Die Transmissionswahrscheinlichkeit zwischen den Wellenfunktionen ψ_μ und ψ_ν ist daher gegeben durch das Tunnelmatrixelement $M_{\mu\nu}$:

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int (\psi_\mu^* \nabla \psi_\nu - \nabla \psi_\mu \psi_\nu^*) dS \quad (14)$$

Mit Hilfe der theoretischen Adaption auf ein Spitzen-Proben-System, getrennt durch eine Vakuumbarriere, konnten Tersoff und Hamann 1983 [46, 47] unter Berücksichtigung kleiner Spannungen für tiefe Temperaturen den Tunnelstrom wie folgt beschreiben:

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eV} \rho_\mu(E_F - eV + \epsilon) \rho_\nu(E_F + \epsilon) |M_{\mu\nu}| d\epsilon \quad (15)$$

Hier entspricht e der Ladung des Elektrons und V der angelegten Spannung mit μ und ν als Indizes entsprechend für Spitze und Probe. Es folgt unter Berücksichtigung eines elastischen Tunnelstroms, bei tiefen Temperaturen und konstant gehaltenem $M_{\mu\nu}$ für die Zustandsdichten ρ_S (Spitze) und ρ_P (Probe) die nachfolgende Proportionalität:

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_S(E_F - eV + \epsilon) \rho_P(E_F + \epsilon) d\epsilon \quad (16)$$

Die in **Abbildung 12** gezeigte Illustration veranschaulicht das Modell von Tersoff und Hamann, bei der die Spitze am Ende des Scheitels als Krümmung mit Radius r betrachtet wird. Dies soll die sphärische Symmetrie des s -Orbitals des letzten Atoms verdeutlichen. Es werden nur die sich direkt gegenüberliegenden Wellenfunktionen betrachtet und winkelabhängige Anteile umliegender Wellenfunktionen vernachlässigt. Somit weisen sie keine Energieabhängigkeit bei kleinen Spannungen auf, weshalb die winkelabhängigen Anteile formal vernachlässigt werden kann. Zusätzlich definiert d den Abstand zwischen

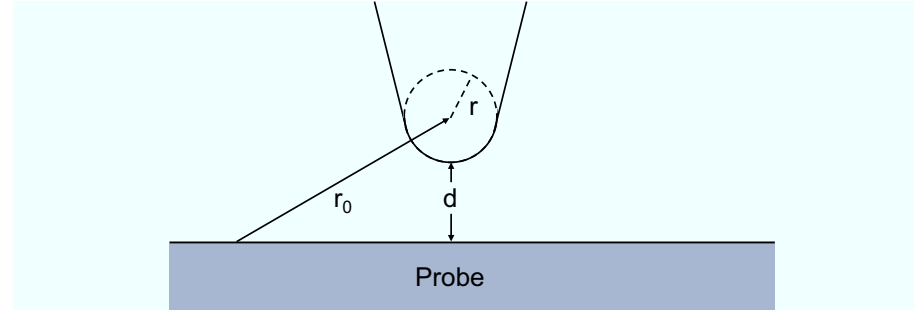


Abbildung 12: Illustration des störungstheoretischen Modells nach Tersoff und Hamann. Der Scheitel der Spitze wird als kugelförmig angenommen mit dem Krümmungsradius r , dem Abstand d und dem Vektor r_0 der zur Mitte des Spitzenscheitels zeigt. Die Illustration wurde nach [46] adaptiert.

Spitze und Probe und r_0 die Position der Spitze, woraus sich die Gleichung auf die Abhängigkeit der Zustandsdichte der Probe ρ_P folgendes reduzieren lässt:

$$I(\vec{r}_0, V) \propto V \cdot \rho_P(\vec{r}_0, E_F) \quad (17)$$

Der Tunnelstrom wäre damit im Wesentlichen proportional zu $\rho_P(E_F)$ im angelegten Spannungsintervall $[E_F; E_F + V_{\text{bias}}]$. Ohne Zweifel ist dieses Modell nach wie vor noch keine vollständige Beschreibung dessen, was beim Tunnelprozess in einem Rastertunnelmikroskop wirklich passiert. Dennoch liefert es im Allgemeinen eine angemessene Vereinfachung und qualitative Beschreibung der Geschehnisse beim Tunnelprozess. Nichtsdestotrotz sei angemerkt, dass die Wahl der Wellenfunktion der Spitze in Form eines s -Orbitals im Falle der Verwendung einer Wolfram Spitze, bei der vor allem die d -Orbitale den wesentlichen Anteil am Tunnelstrom beitragen, das Modell beeinflussen. In späteren Berechnungen von Chen et al. wurden Tunnelmatrixelemente unter der Annahme von p - und d -Zuständen berechnet [48]. Dennoch wurden bei allen Modellen Wechselwirkungen wie chemische Kräfte, welche Einfluss auf den Tunnelstrom haben können, vernachlässigt.

3.3 Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie

Eine der Schlüsseleigenschaften des Rastertunnelmikroskops ist die Messung der elektronischen Zustandsdichte an der Position der Spitze über der Probe. Nach Ukraintsev spielt in der Rastertunnelmikroskopie die Energieabhängigkeit der Tunneltransmission $T(E, V, d)$ eine wichtige Rolle [49]. Das bedeutet, dass das bisherige Potential als konstant angesehen wurde, was für kleine Spannungen in erster Näherung zutreffend ist, jedoch

nicht größere Energiebereiche abdeckt. Demzufolge erweitert sich die aus Kapitel 3.2 präsentierte Gleichung (16) zu:

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_S(E_F - eV + \epsilon) \rho_P(E_F + \epsilon) T(\epsilon, V, d) d\epsilon \quad (18)$$

mit:

$$T(E, V, d) \simeq \exp \left\{ -2d \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(\phi + \frac{eV}{2} - (E - E_{||}) \right) \right]^{1/2} \right\} \quad (19)$$

Die zuvor in Gleichung (16) als konstant angenommene Tunneltransmission weist ein für die Spannung V und der gesamten Energie E exponentielles Verhalten auf. Die energetische Komponente $E_{||}$ die der Energie parallel zur Oberfläche zwischen Spitze und Probe entspricht, ist hierbei nach Ukraintsev vernachlässigbar klein [49]. Außerdem wird über $\phi = (\phi_S + \phi_P)/2$ die gemittelte Austrittsarbeit beider Elektroden beschrieben.

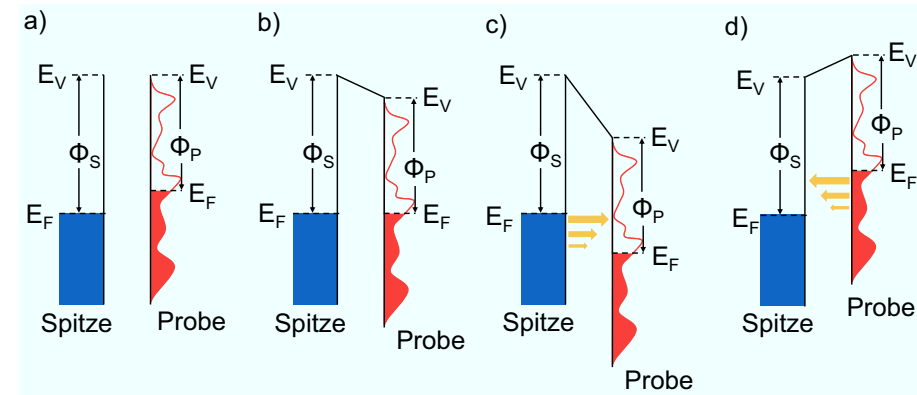


Abbildung 13: Illustration des Tunnelprozesses zwischen Spitze und Probe mit zugehöriger Vakuumtunnelbarriere. Adaptiert nach Hamers [50]. (a) Beide Elektroden sind soweit voneinander entfernt, dass sie als separate Systeme betrachtet werden können und keinen Einfluss aufeinander haben. (b) Bestehender Tunnelkontakt beider Elektroden im energetischen Gleichgewicht mit angeglichenen Fermi-Niveaus. (c) Ein Anlegen einer negativen Spannung erlaubt es den Elektronen der Spitze in die unbesetzten Zustände der Probe zu tunneln. (d) Ein Anlegen einer positiven Spannung erlaubt es den Elektronen aus den besetzten Zuständen der Probe in die Spitze zu tunneln.

In **Abbildung 13** ist unter Berücksichtigung der Tunneltransmission der Tunnelprozess schematisch illustriert. Für jeweils Spitze (blau) und Probe (rot) ist die eindimensionale Zustandsdichte mit dementsprechend unterschiedlichen Austrittsarbeiten ϕ_S und ϕ_P gekennzeichnet. Aufgrund der vorher beschriebenen Annahmen ist die Zustandsdichte der Spitze hier als konstant angenommen. Nun können für das Spitzen-Proben-System

verschiedene Fälle auftreten. Im ersten Fall, dargestellt in **Abbildung 13a** befinden sich die beiden Elektroden so weit voneinander entfernt, dass sie als eigenständige Systeme betrachtet werden können und keinen Einfluss aufeinander haben. In **Abbildung 13b** ist der wesentliche Unterschied jener, dass sich beide Elektroden im Tunnelkontakt gegenüberstehen, weshalb sich das Fermi-Niveau, welches zuvor unbeeinflusst war, nun im Gleichgewicht befindet. Mit **Abbildung 13c** wird die Spitze einer negativen Spannung ausgesetzt wodurch es Elektronen ermöglicht wird in die unbesetzten Zustände der Probe zu tunneln. Über die in gelb gezeichneten Pfeile soll das nicht-lineare Tunnelverhalten der Elektronen gezeigt werden. Elektronen in der Nähe des Fermi-Niveaus der Spitze besitzen eine erhöhte Tunnelwahrscheinlichkeit im Gegensatz zu denen die weiter entfernt vom Fermi-Niveau aufhalten. In **Abbildung 13d** wird der Tunnelprozess analog für positive Spannungen gezeigt. Allerdings tunneln hier die Elektronen der besetzten Zustände der Probe in die Spitze. Genauso wie zuvor gilt auch hier für Elektronen in der Nähe des Fermi-Niveaus der Probe eine erhöhte Tunnelwahrscheinlichkeit.

Mit der Rastertunnelspektroskopie (STS, engl scanning tunneling spectroscopy) folgt eine weitere Anwendung, die sich mit einem Rastertunnelmikroskop realisieren lässt. Trotz der energieintegrierten lokalen Zustandsdichte der Probe bei endlichen Spannungen, lässt sich ein Zusammenhang herleiten, der es ermöglicht in Abhängigkeit des Tunnelstroms $I(V)$, die energieabhängige Zustandsdichte der Probe zu messen. Hierfür wird die Spitze über eine lokale Stelle auf der Probe positioniert und der Feedback Loop ausgeschaltet. Dabei wird abhängig von der Spannung die differentielle Leitfähigkeit (dI/dV) des Tunnelstroms beim Durchlaufen einer Spannungsrampe (bsp. negativ zu positiv) aufgezeichnet. Formal lässt sich der Zusammenhang über die Ableitung des Tunnelstroms nach der Spannung mit Gleichung (18) herleiten und führt zu folgendem Ausdruck:

$$\begin{aligned} \frac{dI(V, S)}{dV} &\propto \rho_P(E_F - eV) \rho_S(E_F) T(eV, V, S) \\ &+ \int_0^{eV} \rho_S(E_F + \epsilon) \rho_P(E_F - eV + \epsilon) \frac{d}{dV} T(\epsilon, V, S) d\epsilon \\ &+ \int_0^{eV} \rho_S(E_F + \epsilon) T(\epsilon, V, S) \frac{d}{dV} \rho_P(E_F - eV + \epsilon) d\epsilon \end{aligned} \quad (20)$$

Wird nun wieder angenommen, dass die Spannungsabhängigkeit von T vernachlässigbar ist, kann Gleichung 20 stark vereinfacht werden und der Zusammenhang zur energieabhängigen Zustandsdichte wird deutlich:

$$\frac{dI(V)}{dV} \propto \rho_P(E_F - eV) \quad (21)$$

Somit lassen sich durch Anlegen einer positiven oder negativen Spannung an die Probe die dementsprechend unbesetzten, sowie besetzten Zustände der Probe untersuchen. Sobald das Fermi-Niveau der Spitze ρ_S einen Zustand der Probe passiert, steigt das Tunnelstrom Signal woraus sich bei der Ableitung des Signals die Zustandsdichte ρ_P im dI/dV -Spektrum des Materials ableiten lassen. Mit Zuhilfenahme der Lock-In-Technologie kann das Signal-Rausch-Verhältnis (SNR, engl. signal to noise ratio) durch Anlegen einer kleinen sinusförmigen Spannung, die mit der Spannung V_{bias} moduliert wird, stark verbessert werden. Neben der Spektroskopie an einem bestimmten Punkt über der Probe, lassen sich auch ganze dI/dV -Karten erstellen. Dabei wird an jedem Punkt bei einer bestimmten Spannung das dI/dV -Signal gemessen und daraus eine topografische Karte der differentiellen Leitfähigkeit erstellt.

3.4 Spinpolarisierte Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie

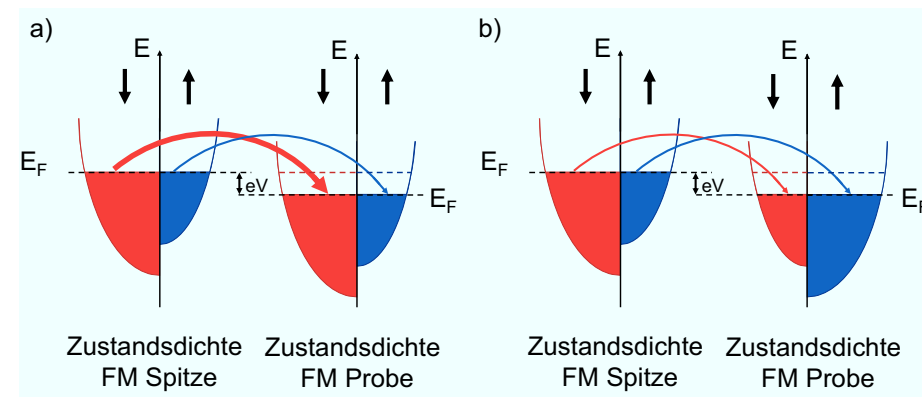


Abbildung 14: Schematische Darstellung des spinabhängigen Tunnelprozesses zwischen einer magnetischen Spitze und einer magnetischen Probe für parallele und antiparallele Ausrichtung der Magnetisierung beider zueinander. Die Fermi-Niveaus von Spitze und Probe sind durch Anlegen einer Spannung um eV verschoben, was zu einem spinpolarisierten Tunnelstrom führt. In diesem Schema tunneln Spin-Down ($\downarrow$) und Spin-Up ($\uparrow$) Elektronen von der Spitze in die Probe. (a) In paralleler Ausrichtung ist die Zustandsdichte für Spin-Down-Elektronen um das Fermi-Niveau höher als für die Spin-Up-Elektronen, weshalb mehr Spin-Down-Elektronen von der Spitze in die unbesetzten Spin-Down-Zustände der Probe tunneln als analog für Spin-Up-Elektronen. Daraus resultiert ein erhöhter Tunnelstrom für Spin-Down-Elektronen. (b) In antiparalleler Ausrichtung ist für beide Spinkanäle der effektive Tunnelstrom geringer als im parallelen Fall. Es gilt daher: $I_{\uparrow\uparrow} > I_{\downarrow\uparrow}$.

Bislang wurde die magnetische Komponente bei der Betrachtung des Tunnelprozesses nicht mit einbezogen. Es ist allerdings möglich auch spinaufgelöste Informationen zu

gewinnen. In ferromagnetischen Materialien ist die Zustandsdichte für Spin-Up ($\uparrow$) und Spin-Down ($\downarrow$) Elektronen unterschiedlich. Die Ursache ist in der Austauschaufspaltung zwischen den Zustandsdichten der Spin-Up und Spin-Down Elektronen gegeben. Wird die kinetischen Energie der Elektronen durch eine Verringerung der potentiellen Energie aufgrund der Austauschwechselwirkung kompensiert, verschieben sich beide Spin-Kanäle energetisch zueinander (Stoner-Kriterium). Diese Situation bewirkt für eine der beiden Spin-Spezies eine erhöhte Zustandsdichte um das Fermi-Niveau herum, woraus eine Spinpolarisation und Nettomagnetisierung resultiert. Abhängig von den Zustandsdichten der Spin-Up Elektronen $\rho_{\uparrow}$ und Spin-Down Elektronen $\rho_{\downarrow}$ kann hieraus die (energieabhängige) Spinpolarisation P bestimmt werden:

$$P(E) = \frac{\rho(E)_{\uparrow} - \rho(E)_{\downarrow}}{\rho(E)_{\uparrow} + \rho(E)_{\downarrow}} \quad (22)$$

Ein schematisches Beispiel dafür ist in **Abbildung 14** gezeigt. Zu sehen sind die spinabhängigen Zustandsdichten zweier magnetischer Elektroden repräsentiert durch eine Spitze und eine Probe. Die Pfeile zeigen den spinabhängigen Tunnelprozesses, wobei ein möglicher Spin-Flip vernachlässigt wird. Abhängig von den Ausrichtungen der Magnetisierungen zwischen Spitze und Probe ergeben sich zwei unterschiedliche Tunnelwahrscheinlichkeiten für eine **Abbildung 14a** parallele und **Abbildung 14b** antiparallele Konfiguration. In **Abbildung 14a** können mehr Spin-Down ($\downarrow$) Elektronen (repräsentiert durch den roten Pfeil) aus den besetzten Zuständen der Spitze in die unbesetzten Zustände der Probe im Energieintervall $[E_F; E_F + eV]$ tunneln als Spin-Up Elektronen. Dies folgt aufgrund einer erhöhten Zustandsdichte für Spin-Down Elektronen in der Nähe des Fermi-Niveaus. Im Fall einer antiparallelen Konfiguration in **Abbildung 14b**, stehen einerseits weniger besetzte Spin-Up Elektronen und andererseits weniger unbesetzte Spin-Down Zustände zur Verfügung, weshalb weniger Elektronen von der Spitze in die Probe tunneln können. Fasst man den Ladungstransport in beiden Fällen zusammen, folgt daraus ein größerer Tunnelstrom für die parallele Konfiguration mit $I_{\uparrow\uparrow} > I_{\downarrow\uparrow}$. Erste spinabhängige Transportmessungen zwischen zwei ferromagnetischen Fe und Co Elektroden, getrennt durch eine 100 Å dicke Ge-Schicht, wurde 1975 von Jullière nachgewiesen [51]. Er konnte damit beweisen, dass der Widerstand von der Ausrichtung der Magnetisierung beider ferromagnetischer Schichten zueinander abhängt und in einer parallelen Konfiguration niedriger als in einer antiparallelen ist. 1989 formulierte Slonczewski einen Ausdruck für die Abhängigkeit der Leitfähigkeit σ vom Winkel θ

zwischen zwei ferromagnetischen Elektroden mit einer dazwischenliegenden Vakuum Tunnelbarriere (TMR, engl. tunneling magnetoresistance) [52].

$$\sigma = \sigma_0(1 + P_S P_P \cos(\theta)) \text{ bzw. } I = I_0(1 + P_S P_P \cos(\theta)) \quad (23)$$

Dabei beschreibt P_S die Polarisation der Spitze und P_P der Probe gemäß Gleichung (22), sodass sich für beide Elektroden in einer parallele Konfiguration ($\theta = 0^\circ$), die höchste Leitfähigkeit ergibt. Analog dazu ergibt sich die niedrigste Leitfähigkeit in der antiparallelen Konfiguration ($\theta = 180^\circ$). Mit Gleichung (22) und unter Berücksichtigung der zuvor genannten Winkelabhängigkeit, lässt sich der nachfolgende Zusammenhang für die effektive Polarisation definieren:

$$P_{\text{eff}} = P_S P_P = \frac{\sigma_{\uparrow\uparrow} - \sigma_{\downarrow\uparrow}}{\sigma_{\uparrow\uparrow} + \sigma_{\downarrow\uparrow}} \quad (24)$$

Genau wie in Kapitel 3.2 ein nichtmagnetisches Spitzen-Proben-System nach Tersoff und Hamann beschrieben wurde, konnte erstmals durch Wortmann et al. eine spinabhängige Beschreibung des Tunnelstroms hergeleitet werden. Bei dieser ist der relative Winkel zwischen den Magnetisierungen berücksichtigt [53]. Somit ergibt sich der Tunnelstrom als Summe aus einem unpolarisierten Strom I_0 und einem spinpolarisierten Strom I_M und führt zur nachfolgenden Proportionalität:

$$I(\vec{r}_0, V, \theta) = I_0(\vec{r}_0, V) + I_M(\vec{r}_0, V, \theta) \propto \rho_S \tilde{\rho}_P(\vec{r}_0, V) + m_S \tilde{m}_P(\vec{r}_0, V) \cos(\theta) \quad (25)$$

Die Zuhilfenahme von Gleichung (22) führt zu folgendem Ausdruck:

$$I(\vec{r}_0, V, \theta) \propto I_0[1 + \cos(\theta(\vec{r}_t)) P_S P_P(\vec{r}_t, eV)] \quad (26)$$

Dabei beschreibt $\tilde{\rho}_P$ die energieintegrierte lokale Zustandsdichte und $\tilde{m}_P$ die energieintegrierte lokale Magnetisierung der Probe an der Stelle $\vec{r}_t$. Diese sind gegeben durch:

$$\tilde{\rho}_P(\vec{r}_0, V) = \int_{-\infty}^{+\infty} [f(E - E_F) - f(E - E_F + eV)] \rho_P(\vec{r}_0, E) dE \quad (27)$$

$$\tilde{m}_P(\vec{r}_0, V) = \int_{-\infty}^{+\infty} [f(E - E_F) - f(E - E_F + eV)] m_P(\vec{r}_0, E) dE \quad (28)$$

wobei $f(E)$ die Fermi Funktion beschreibt. Angelehnt an das Modell von Tersoff und Hamann wird angenommen, dass die Spin-Up ($\rho_{S\uparrow}$)- und Spin-Down ($\rho_{S\downarrow}$)-Zustandsdichten der Spitze einen konstanten Wert besitzt, jedoch in der Größe variieren $\rho_{S\uparrow} \neq \rho_{S\downarrow}$, damit

die Magnetisierung $\vec{m}_S = (\rho_{S\uparrow} - \rho_{S\downarrow})\vec{e}_M$ der Spitze von Null verschieden ist. Für die spinabhängige differentielle Leitfähigkeit folgt daraus:

$$\frac{dI}{dV}(\vec{r}_0, V) \propto \rho_S \rho_P(\vec{r}_0, E_F + eV) + m_S m_P(\vec{r}_0, E_F + eV) \cos\theta \quad (29)$$

Auf Basis der spinabhängigen differentiellen Leitfähigkeit ist es möglich spinabhängige dI/dV -Karten zu messen, in denen neben strukturellen und elektronischen Eigenschaften auch magnetische Informationen enthalten sind. Analog zur Spinpolarisation lässt sich aus zwei dI/dV -Karten die Asymmetrie A bestimmen, aus welcher der Grad der Spinpolarisation hervorgeht:

$$A(E) = \frac{dI/dV_{AP} - dI/dV_P}{dI/dV_{AP} + dI/dV_P} = -P_{\text{eff}} = -P_S P_P(E) \quad (30)$$

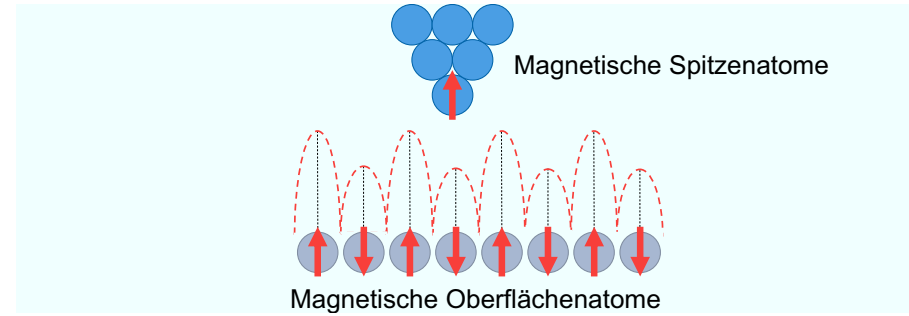


Abbildung 15: Stark idealisierte schematische Darstellung des spin-polarisierten Messprinzips. Der Tunnelstrom und damit die in rot gestrichelten Trajektorien beim constant current Modus ist abhängig von den relativen Orientierungen der Magnetisierung zwischen Spitze und Probe.

Diese beiden dI/dV -Karten müssen sowohl von topografisch gleicher Struktur als auch bei gleicher Energie aufgezeichnet werden und sich ausschließlich in ihren magnetischen Informationen unterscheiden. Erst durch eine Differenzmessung zweier topografisch identischer Messungen kann der topografische Anteil aus Gleichung (29) vom magnetischen Teil getrennt werden und führt zur Detektion der magnetischen Informationen. In **Abbildung 15** ist das Messprinzip der spinpolarisierten Rastertunnelmikroskopie schematisch dargestellt. Durch die relative Orientierung der Magnetisierungen der Spitze zur Probe zueinander, werden je nach Konfiguration unterschiedliche Leitfähigkeiten gemessen. Allerdings lassen sich nur magnetische Momente von der Spitze innerhalb eines bestimmten Energiefensters um das Fermi-Niveau herum detektieren. Aufgrund des energetisch lokalen Messbereichs ist eine Abbildung des gesamten magnetischen Moments der Probe nicht möglich. Zudem ist entscheidend in welcher Orientierung die Magnetisierungsausrichtungen der Spitze und der Probe zueinander stehen. Stehen diese

senkrecht zueinander lässt sich keine Spinabhängigkeit nachweisen und der Kontrast ist Null. Gleiches gilt, wenn die lokale magnetische Zustandsdichte einer der beiden Komponenten null ist. Durch Anlegen eines externen magnetischen Feldes kann die Ausrichtung der Magnetisierung der Spitze und Probe zueinander beeinflusst werden um einen erhöhten oder erniedrigten Spinkontrast zu induzieren, welcher durch einer gezielte Differenzmessung detektiert werden kann.

4 Experimentelle Methoden

Dieses Kapitel befasst sich zuerst mit den zwei Vakuumsystemen, dem Nano-Spintronic-Cluster-Tool (NSCT) Vakuumsystem und dem Joule-Thomson-Rastertunnelmikroskop (JT-STM) Vakuumsystem. Das Kapitel endet mit der Beschreibung zur Herstellung der STM-Spitzen, die in dieser Arbeit verwendet wurden.

4.1 NSCT Vakuumsystem

Alle Experimente zu den Pyren-Molekülen wurden in einem Mehrkammer-UHV-System der Firma OMICRON mit Geräten zur Einkristalloberflächenreinigung, Dünnschichtabscheidung, Molekülsublimation und zur Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskopie (engl. LT-STM) durchgeführt. Alle Kammern sind miteinander verbunden und erlauben den Transfer von Proben, ohne dass das Vakuum gebrochen werden muss. Somit lassen sich sowohl Präparationsmaßnahmen, sowie Analysen vollständig in situ realisieren. In der Präparationskammer sind verschiedene Geräte zur Herstellung von dünnen Filmen vorhanden. So ist ein dreifacher Stabverdampfer und ein fünffacher Tiegelverdampfer verfügbar, um eine große Bandbreite an verschiedenen Materialien anbieten und kombinieren zu können. Die Depositionsraten durch den Tiegelverdampfer können durch eine Schwingquarzwaage bestimmt werden. Zudem stehen spektroskopische Analysemethoden zur Bestimmung chemischer Zusammensetzungen zur Verfügung. Dazu zählen ein Augerelektronen (engl. AES - Auger electron spectroscopy)- sowie ein Röntgen-photoelektronenspektrometer (engl. XPS - x-ray photoelectron spectroscopy). Für die strukturelle Untersuchung von Gitteranordnungen dünner Filme oder von Einkristallen kann die Beugung niederenergetischen Elektronen an der Oberfläche (engl. LEED - low energy electron diffraction) genutzt werden. Außerdem lassen sich zur Herstellung von Proben zwei verschiedene Reinigungsverfahren anwenden. Neben dem üblichen Sputtern von Metallen, wie beispielsweise Cu oder Au, mit Edelgasionen, steht auch eine Elektronenstoßheizung zur Reinigung von beispielsweise W-Einkristallen bereit.

Das Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop ermöglicht Abbildungen im atomaren Bereich und lässt sich durch einen inneren Kryostat bis auf Helium Temperaturen abkühlen. Durch einen äußeren Kryostat, der mit Stickstoff befüllt ist, können wegen des reduzierten Heliumverbrauchs, Messungen bei 4 K bis zu 24 Stunden lang durchgeführt werden. In einem weiteren, zum Mehrkammersystem gehörenden UHV-Kammersystem, befinden sich zudem noch ein Rasterelektronenmikroskop (engl. SEM - secondary electron microscope) und ein fokussiertes Ionenstrahlsystem (engl. FIB - focused ion beam). Das Rasterelektronenmikroskop lässt sich durch einen zusätzlichen spinpolarisierten LEED-Detektor als SEMPA (engl. secondary electron microscope with polatization analyser)

betreiben. Während dieser Arbeit wurden jedoch ausschließlich die Präparationskammer und das Rastertunnelmikroskop verwendet.

4.2 JT-STM Vakuumsystem

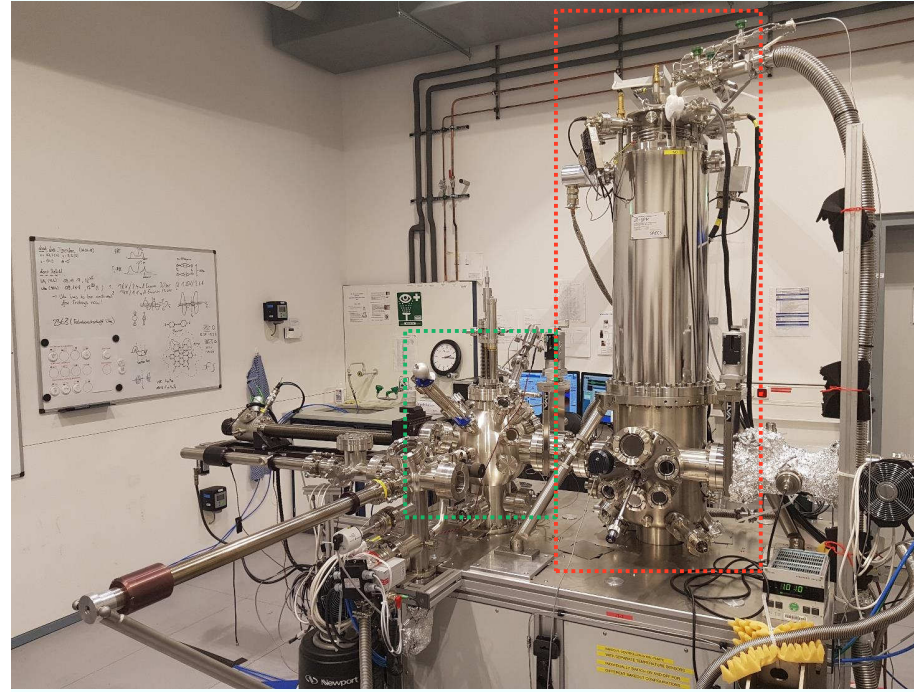


Abbildung 16: Foto des Joule-Thomson-STM Vakuumsystems mit grün umrandeter Präparations- und rot umrandeter JT-STM-Kammer.

Das Joule-Thomson-STM Vakuumsystem der Firma SPECS Surface Nano Analysis GmbH besteht aus einer Präparationskammer (grün umrandet), einem Joule-Thomson-STM (rot umrandet), kurz JT-STM, und einer Probenschleuse (Load-Lock), die jeweils durch Ventile voneinander getrennt sind. Die Präparationskammer ist mit diversen Instrumenten ausgestattet, die es ermöglichen ultraflache Dünnschichtsysteme in situ herzustellen. Neben einer Sputter-Kanone, die zur Beseitigung von Restgas-Adsorbaten oder generellen Verunreinigungen auf der Probe sowie das Abtragen dünner Schich-

ten genutzt werden kann, steht auch eine Elektronenstoßheizung zur Verfügung. Diese wird vorrangig für die Präparation von Wolfram Einkristallen verwendet, um die nötige Temperatur für eine erfolgreiche Reinigung zu erreichen. Zudem befindet sich in der Präparationskammer ein wassergekühlter Dreifach-Stabverdampfer, der es erlaubt Proben mit drei verschiedene Materialien (z.B. Fe, Co, Ni) zu bedampfen. Das Herzstück des Vakuumsystems ist ein JT-STM, welches Messungen bei tiefen Temperaturen von bis zu 1 K ermöglicht. Das JT-STM verfügt über einen inneren Heliumkryostat, der durch einen äußeren, mit Stickstoff befüllten Kryostat, umgeben ist. Dies ermöglicht Langzeitmessungen von bis zu 4 Tagen, da der Heliumverbrauch durch den umgebenden Stickstoffkryostat stark reduziert ist. Auf Basis des Joule-Thomson Effekts können tiefere Temperaturen unterhalb von 4 K erreicht werden [54]. Durch einen lange Kapillare die nahe an dem Bad des flüssigen Heliumkryostaten vorbeiführt, kann eine Reduzierung der Temperatur durch eine isenthalpische Druckminderung erfolgen bei der He_4 -Gas unter hohem Druck in die Kapillare gedrückt wird und dort adiabatisch expandieren kann. Aufgrund der starken isenthalpische Druckminderung kann sich das Gas entspannen und führt zu einer Temperaturreduzierung auf bis zu 1 K. Eine zusätzliche Besonderheit bietet die Nutzung eines externen Magnetfeldes. Mit einer Spule bestehend aus einem Niob-Titan Hochtemperatursupraleiter, können Feldstärken senkrecht zur Probenoberfläche von bis zu ± 3 T erreicht werden.

Als zusätzliche Unterstützung zur Verbesserung des Vakuums dient eine H-Sorptionspumpe (SAES Group - CapaciTorr Z 400), die besonders empfindlich gegenüber Wasserstoff ist, jedoch auch Restgase wie Stickstoff und Kohlenwasserstoffverbindungen an einem Gettermaterial bindet. Da während der Arbeiten mit den Co-Inseln wasserstoffinduzierte Überstrukturen festgestellt wurden, konnte mit Hilfe der Sorptionspumpe der Wasserstoffpartialdruck der JT-STM Kammer nachhaltig verbessert werden. Alle Experimente zu den HBC-, Fc-Py²-Fc- und Fc-Py-Fc-Molekülen wurden an dieser Anlage durchgeführt.

4.3 Spitzenpräparation

Alle genutzten W-Spitzen, die während der Arbeit mit Pyren zum Einsatz kamen, stammen aus einem 0.1 mm dickem polykristallinen W-Draht. Die Herstellung verläuft analog zu den in diversen Veröffentlichungen genannten nasschemischen Ätzverfahren und wird im nachfolgenden Kapitel ausführlich am Beispiel der Herstellung von ebenfalls genutzten Cr-Spitzen genauer vorgestellt [55, 56]. Der wesentliche Unterschied liegt in der benötigten Ätzlösung, welche für W-Spitzen Kaliumhydroxid (KOH) und für Cr-Spitzen Natriumhydroxid (NaOH) ist.

4.3.1 Herstellung magnetischer Cr-Spitzen

Damit die magnetischen Eigenschaften einer Oberfläche untersucht werden können, wird eine spinselektive Spitze benötigt, für welche sich W-Spitzen nicht eignen. Zu diesem Zweck bietet sich eine Bandbreite von verschiedenen ferromagnetischen (Bsp. Fe [57] oder Ni [58]) oder antiferromagnetischen (Bsp. Cr [59]) Materialien an. Grundsätzlich sind für die Herstellung dieser Spitzen zwei Herstellungsmethoden etabliert und konnten in diversen Studien zu spinpolarisierten STM-Messungen überzeugen [60, 61]. Das erste Konzept nutzt zur Herstellung ausschließlich magnetische Materialien, die mit einem speziellen Ätzverfahren zu Spitzen geformt werden. Die zweite Variante widmet sich der Bedampfung von magnetischen Materialien auf metallischen Spitzen, die in der Regel nicht magnetisch sind. Beide Verfahren können zu einer Magnetisierung der Spitze führen. Jedoch zeigte sich während der Arbeit an allen magnetischen Systemen, dass die Ausbeute von spinselektiven Spitzen sehr gering ausfällt. Mögliche Gründe hierfür sind Rückstände, welche sich bei der Herstellung durch den Ätzvorgang an der Spitze abgesetzt haben oder die Bildung von nichtmagnetischen Oxiden auf dem Spitzenapex. Letzteres ist auch unter UHV-Bedingungen längerfristig nicht auszuschließen, da sich nach einiger Zeit Oxidablagerungen oder generelle Verunreinigungen auf der Spitze anlagern und zu einer Unterdrückung der magnetischen Eigenschaften führen können. In einer weiteren Variante, unabhängig von der Spitze, wird magnetisches Material während der STM-Messung mit der Spitze von der Probe aufgenommen, um somit magnetischen Kontrast herzustellen [62]. Als Behandlungsmaßnahme der Spitzen dient ein in-situ Spitzenheizer, welcher durch thermische Prozesse Verunreinigungen von der Spitze entfernen kann. Im Rahmen dieser Promotion wurden antiferromagnetische Cr-Spitzen genutzt, die gegenüber ferromagnetischen Spitzen einen nennenswerten Vorteil mitbringen. Diese erwiesen sich in diversen Veröffentlichungen als sinnvoll [61, 63, 64]. Im Gegensatz zu antiferromagnetischen Spitzen verfügen ferromagnetische Spitzen über ein nicht zu vernachlässigendes Streufeld, welches bei sehr kleinen Nanostrukturen eine ausschlaggebende Rolle einnehmen kann. Das ferromagnetische Streufeld kann sich auf magnetische Nanostrukturen negativ auswirken, da ihre gesamte Magnetisierung vom Streufeld beeinflusst werden kann und gegebenenfalls das magnetische Moment der Probe immer im Streufeld der Spitze ausgerichtet wird. Dies macht eine Differenzmessung unmöglich. Obwohl antiferromagnetische Materialien über keine Nettomagnetisierung verfügen, kann eine antiferromagnetische Spitze trotzdem magnetischen Kontrast erzielen, weil das letzte Atom an der Spitze, über welches getunnelt wird, für den magnetischen Kontrast ausschlaggebend ist.

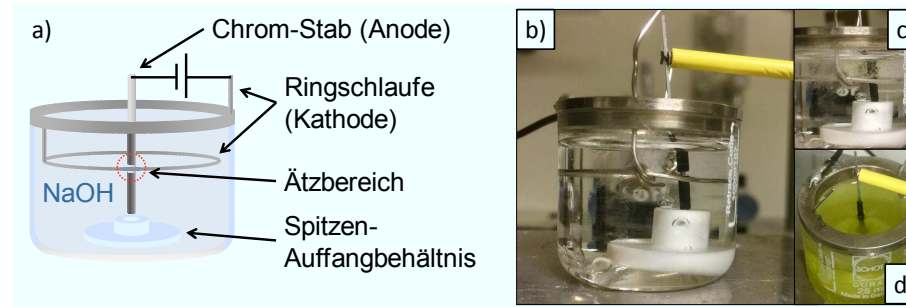


Abbildung 17: (a) Schematischer Aufbau des Ätzapparats mit den verwendeten Komponenten. (b) Realer Aufbau des Ätzapparats. (c) Abgerissener Cr-Stab, aufgefangen im Spitzenauffangbehälter. (d) Die gelbe Verfärbung dient als Indikator einer gesättigten Ätzlösung.

Cr-Spitzen werden in dieser Arbeit durch elektrochemisches Ätzen von Cr-Stäben gewonnen, welche zuvor aus einer Cr-Folie (99.95% Reinheit) geschnitten wurden. Dies wurde schon in mehreren Publikationen erfolgreich gezeigt [60].

In **Abbildung 17a** ist der schematische Aufbau des Ätzapparats dargestellt. Hierzu werden 5 Mol Natriumhydroxid in 20 ml destilliertem Wasser aufgelöst und ein Glasgefäß gefüllt. Der Cr-Stab wird mit Hilfe einer Halterung mittig positioniert und dient während des Ätzprozesses als Anode. Als Kathode wird eine Ringschleife aus inertem Metall, meist Pt, genutzt. Diese besitzt einen Radius, der in etwa dem des Gefäßes entspricht, und die Cr-Spitze möglichst zentral in der Ringschleife positioniert. Unterhalb des Cr-Stabs befindet sich ein Spitzenauffangbehälter aus Teflon, welches eine sichere Landung der abfallenden Cr-Spitze gewährleistet und diese vor Beschädigungen schützt. Der gesamte Cr-Stab wird zusätzlich durch einen passgenauen Schlauch aus Teflon überzogen, der den Stab nur an der Stelle, an der geätzt werden soll, freilegt. Danach wird der Ätzbereich genau auf die Höhe der Ringschleife eingestellt und der Ätzvorgang kann begonnen werden (**Abbildung 17b**). Für ca. 15-20 min wird bei einem Strom von 30 mA in der NaOH-Lösung geätzt. Der Ätzprozess bewirkt eine Abtragung des Chroms, was schließlich zu einer Abschnürung des Materials an der Ätzstelle führt. Sobald die Gewichtskraft stark genug ist reißt der untere Teil des Cr-Stabs ab und fällt in das Spitzenauffangbehälter (**Abbildung 17c**). Abhängig davon, wie sehr die Ätzlösung mit Reaktionsprodukten gesättigt ist, ist es möglich, dass sich die Ätzdauer verlängert. Ein guter Indikator hierfür ist die gelbliche Verfärbung der Ätzlösung, wie sie in **Abbildung 17d** zu sehen ist. Genutzt wird die aufgefangene Spitze im Spitzenauffangbehälter. Diese wird daraufhin in destilliertem Wasser gewaschen und nach einem Isopropanol-Bad ins UHV transferiert. Ein Beispiel für eine solchermaßen geätzte Spitze ist in **Abbildung 18a** bei 2-fachen und **Abbildung 18b** 5-fachen Vergrößerung unter einem Lichtmikroskop gezeigt. Sobald sich

die Cr-Spitze im UHV befindet, wird diese vorsichtig (1 kV und 2-3 mA Emissionsstrom für ca. 30 s) mit einer Elektronenstoßheizung geheizt und von diversen Kontaminationen, wie Ätزرückstände oder Oxiden, die während des Ätzens oder durch den Transport in Luft entstanden sind, befreit. Eine höhere Temperatur würde den Apex der Spitze durch die thermischen Einflüsse zu stark verformen und eine Rekristallisation bewirken. Trotz Anwendung dieses Verfahrens ist ein spinpolarisiertes Verhalten nicht garantiert, da die Ausrichtung der Magnetisierung im Vorhinein nicht bekannt ist. Diese lässt sich nur anhand von immer wieder frisch präparierten Proben überprüfen. Innerhalb dieser Arbeit wurden zahlreiche Versuche unternommen, um Spinsensitivität zu erhalten. Neben der wiederholten Herstellung der Spitzen und der Reinigung mit der Spitzenheizung wurden auch kürzere Spannungspulse im Bereich von 5 - 10 V bei etwa 10 ms genutzt, um die Beschaffenheit der Spitze zu modifizieren und so gegebenenfalls Spinsensitivität zu erlangen. Jedoch war dies nur mit einer sehr geringen Erfolgsquote verbunden.

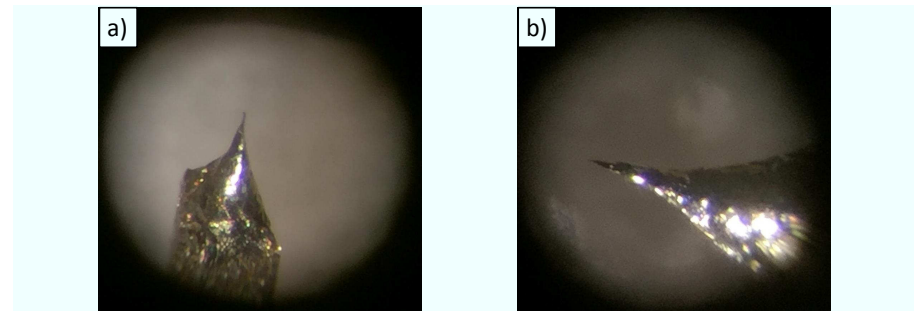


Abbildung 18: Lichtmikroskopische Aufnahmen einer (a) 2-fach und (b) 5-fach vergrößerten Cr-bulk Spitze.

Zur weiteren Optimierung wurde mit Hilfe des verbauten Cr-Stabverdampfers versucht die Spinsensitivität zu verbessern. Hierzu wurden die Cr-bulk-Spitzen mit zusätzlichen Cr bedampft, um mögliche Verunreinigungen, welche sich bereits an der Spitze abgesetzt haben, mit einer Cr-Schicht zu überdecken. Leider konnte auch mit diesem Ansatz die Ausbeute an spinpolarisierten Messungen nicht erhöht werden.

5 Pyren auf Au(111) und Fe/W(110)

Hierbei wird das in Kapitel 5.1 vorgestellte Pyrenmolekül auf eine inerte Goldoberfläche und einer magnetischen Eisenoberfläche adsorbiert und mittels Rastertunnelmikroskopie untersucht. Pyren dient dabei als Vorläufer zur Realisierung eines Pyren-basierten Doppeldecker-Moleküls. Dies erlaubt später eine vereinfachte Identifikation bei der Charakterisierung der Fragmente von Pyren-basierten Doppeldeckermoleküle. Für eine saubere Deposition der Moleküle müssen neben diese im UHV gereinigten und hergestellten Oberfläche, auch die Moleküle unter UHV-Bedingungen ($p < 10^{-9}$ mbar) deponiert werden (Kapitel 5.2). Gefolgt von den Präparationsmaßnahmen der beiden genannten Oberflächen Au(111) in Kapitel 5.2 und Fe/W(110) in 5.3 werden in Kapitel 5.4 die Resultate des Pyren/Au(111) Systems beschrieben. Die Ergebnisse für eine Schichtdicke von einer bis vier Monolagen (ML) Fe/W(110) werden in Kapitel 5.5 bis 5.7 behandelt. Das gesamte Kapitel endet mit einer Zusammenfassung aller gesammelten Ergebnisse, welche ebenfalls in einer Publikation erschienen sind [65].

5.1 Pyren

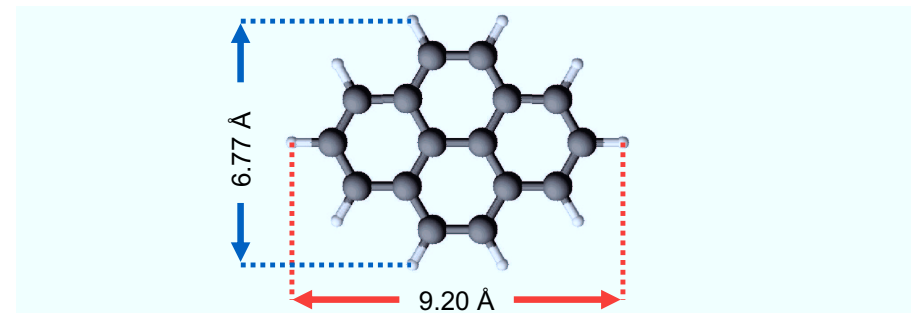


Abbildung 19: Chemische Struktur (grau: Kohlenstoff, weiß: Wasserstoff) und physikalische Abmessungen (H-zu-H-Abstände) von Pyren [66].

Pyren ($C_{16}H_{10}$) (**Abbildung 19**) ist ein planares polyzyklisches Aromat und zeigt sich unter Raumtemperaturbedingungen als ein farbloser Feststoff. Es besteht aus vier zusammenhängenden Benzolringen, die ein ausgedehntes π -System formen, welches sich über das gesamte Molekül erstreckt. Im Zuge der Studien zu Hybridisierungseffekten zwischen flachen aromatischen Molekülen auf Metalloberflächen, insbesondere ferromagnetischer Übergangsmetalle, ist demzufolge eine starke Hybridisierung zu erwarten (Kapitel 2.1). Aufgrund der Interaktion zwischen den $d_{\pi} = d_{xz} + d_{yz} + d_{z^2}$ Orbitalen der magnetischen Oberfläche mit den π -konjugierten Molekülorbitalen des Pyrens ist eine spinabhängige Hybridisierung möglich. Schon in früheren Studien von Atodiresei et al. wurden DFT

Berechnungen zur Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften an Benzol (C_6H_6) und dessen Derivaten Pyridin ($C_5N_1H_6$) und Pyrazin ($C_4N_2H_4$), chemisorbiert auf einer Fe(110) Oberfläche, durchgeführt [8]. Obwohl sich die einzelnen Moleküle lediglich um ein oder zwei Atome unterscheiden, werden die Adsorption und die elektronischen Eigenschaften erheblich beeinflusst. Dies lässt sich ebenfalls aus dem Charakter des höchstbesetzten Molekülorbitals (HOMO) aller genannten Moleküle ableiten. Das HOMO des Benzols, das einen π -Charakter besitzt, weist eine andere Form auf als jene anderen beiden Moleküle, welche durch ein σ -HOMO charakterisiert werden. Diese Eigenschaft spiegelt sich in der Zustandsdichte des Molekül-Oberflächen Hybrids wider und beweist wie sensibel der Molekül-Oberflächen Hybrid auf die molekulare Zusammensetzung reagiert. In einer weiteren Studie von Friedrich et al. wurden organische Moleküle mit verschiedenen Zusammensetzungen (CH_2BH , C_2H_4 , CH_2NH und CH_2O) mit dem ferromagnetischen Fe/W System auf elektronische und magnetische Eigenschaften hin untersucht [11]. Es stellte sich heraus, dass sich für die Moleküle CH_2BH , C_2H_4 , CH_2NH ein magnetic hardening (siehe Kapitel 2.2.5) und für CH_2O ein magnetic softening (siehe Kapitel 2.2.5) der unterliegenden, an die Moleküle gebundenen Substratome, eingestellt hat. Diese Studie unterstreicht die enorme Empfindlichkeit der magnetischen Eigenschaften auf die Wechselwirkung des organischen Moleküls mit der darunter befindlichen magnetischen Oberfläche.

Neben der geeigneten Wahl der chemischen Zusammensetzung eines aromatischen Moleküls spielt die Größe des Moleküls ebenfalls eine entscheidende Rolle. Die Größe des π -Systems, die mit der magnetischen Stabilität korreliert, führt dazu, dass zu kleine Molekül-Substrat-Hybride eine zu geringe Blockingtemperaturen aufweisen. Hier ist die denkbar kleinste Einheit ein einzelnes Cyclopentan (C_5H_5) mit einem isolierten π -System [7]. Mit Berücksichtigung des zuvor genannten Grunds sollte die Wahl nicht auf das ein einzelnes Cyclopentan oder einen Benzolring fallen. Mit Blick in das andere Ende der Größenskala präsentierte Brede et al. mit Graphen auf Fe(111) ein weitaus ausgedehnteres π -System, bei der sich eine Flakegröße der Graphenlage als wohl derzeit denkbar größtes ausgedehntes π -System beschreiben lässt [9]. Sicherlich führt die Ausdehnung zu einer stark erhöhten magnetischen Stabilität, jedoch wird die Molekülgröße den Anforderungen einer schaltbaren Einheit (Kapitel 2.2.3) nicht gerecht. Eine mögliche Lösung bietet somit eine molekulare Größe zwischen diesen beiden Extrema. Ein möglicher Kandidat mit den geeigneten Eigenschaften ist Pyren. Im Gegensatz zu dem von Hess et al. studierten 2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazine (TPT) auf zwei Monolagen Fe/W, verfügt Pyren über ein ausgedehnteres π -System, welches sich über die vier zusammenhängenden Benzolringe erstreckt [10]. In einem weiteren Anwendungsfeld dient Pyren als chemischer Vorläufer eines auf Pyren basierenden Doppeldecker-Moleküls (Cyclophane) mit dem ein moleku-

larer Spin-Filter Effekt nachgewiesen werden kann, wie er zuvor schon in ausgedehnten Schichten von Raman et al. nachgewiesen wurde [5].

5.2 Verdampfungsprozedur von Pyren zur Deposition

Kleine Moleküle wie Benzol, die bei Raumtemperatur (RT) und Atmosphärendruck flüssig oder gasförmig sind, können aus der Gasphase dosiert werden, indem kleine Mengen Dampf in das Vakuumsystem [67] eingespritzt werden. Etwas größere und schwerere, aber ausreichend stabile und damit sublimierbare Moleküle, die bei RT Feststoffe bilden, wie z. B. Phthalocyanine [68, 69] und Porphyrine [70], müssen in das UHV-System eingebracht werden, und ihre Verdampfung wird durch Erhitzen des Ausgangsmaterials, z.B. in einer Knudsen-Zelle, eingeleitet und gesteuert. Die thermische Zersetzung im Tiegel oder die Fragmentierung bei der Adsorption auf dem Substrat [71] schränkt die Klassen von Molekülen, die auf diese Weise sublimiert werden können, erheblich ein. Fortschrittlichere Abscheidungstechniken wie Pulse Injection [72, 73], Electrospray Deposition (ESD) [74, 75], und Electrospray Ion Beam Deposition (ES-IBD) [76, 77] ermöglicht den Transfer von großen Molekülen wie DNA [73] und Proteinen [77] oder Metallclustern [76] direkt aus der Lösung auf Oberflächen in einer Vakuumumgebung. Bei Pulsinjektion und ESD erreicht das Lösungsmittel den Ort der Probe und verursacht schlechte Vakuumbedingungen während der Abscheidung (typischerweise $> 10^{-7}$ mbar), wodurch die Reaktivität der Substrate gegenüber dem Lösungsmittel [77] eingeschränkt wird. Pulse Injection und ESD werden daher hauptsächlich in Kombination mit inerten Oberflächen wie Au(111), Graphit, oxidiertem Si oder KBr eingesetzt. Die in ES-IBD eingesetzte Massenselektionsstufe ermöglicht eine effektive Trennung der Zielmoleküle von den Lösungsmittelmolekülen, was zu einer deutlichen Verbesserung der Vakuumbedingungen auf 10^{-10} mbar während der Abscheidung [77] führt. Der experimentelle Aufwand für ES-IBD ist jedoch komplex und teuer. Das hier vorgestellte Abscheideverfahren basiert auf einer vergleichsweise einfachen und kostengünstigen Instrumentierung und eignet sich für die UHV-kompatible und kontaminationsfreie Abscheidung von organischen Molekülen, die bei Raumtemperatur einen Feststoff mit hohem Dampfdruck bilden, auf hochreaktiven Übergangsmetalloberflächen.

Pyren erweist sich im Umgang unter UHV-Bedingungen als herausfordernd. Basierend auf dem hohen Dampfdruck 6×10^{-6} mbar bei Raumtemperatur und im UHV $> 10^{-4}$ mbar bei $T > 323$ K beginnt Pyren bereits bei Raumtemperatur zu verdampfen. Mit Berücksichtigung einer zuvor durchgeführten Ausheizprozedur der Molekülkammer bei $T > 400$ K wird eine erfolgreiche Deposition zusätzlich erschwert. Damit ein gewünschter Basisdruck von $< 10^{-10}$ mbar trotzdem erreicht werden kann, ist dieser Schritt von essentieller Bedeutung, da die Knudsenzelle samt Moleküle nach äußerer Lufteinwirkung

vollständig kontaminiert ist. Die gegebenen Umstände erfordern somit eine geeignete Sublimationsmethode zur erfolgreichen Deposition einzelner Pyren Moleküle auf Metalloberflächen. Eine geeignete Methode wurde unter Verwendung einer Knudsen Zelle bislang noch nicht entwickelt.

Ein Überblick über bisherige Publikationen zu ähnlichen Molekül-Oberflächen-Systemen weist auf andere Methoden hin. Beispielsweise konnte Wang et al. [78] geordnete Pyrenmoleküle unter UHV-Bedingungen auf einer Cu(111) Oberfläche abbilden, welche jedoch aus einer 0.1 M Perchlorid-Säure (HClO_4) in einer elektrochemischen Zelle abgeschieden wurden. Diese Art der Deposition ist für hoch reaktiven Oberflächen, wie es ferromagnetische Fe oder Co-Filme sind, nicht geeignet. Schon kleinste Kontaminationen können die magnetischen Eigenschaften dieser Filme massiv beeinträchtigen. Anders sieht es hingegen für Pyren basierte Derivate aus. Pham et al. [79] zeigten in einer STM Studie unter UHV Bedingungen, dass sich Brom-substituierte Pyren Derivate 2,7-dibromopyrene ($\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Br}_2$) und 1,3,6,8-tetrabromopyrene ($\text{C}_{16}\text{H}_6\text{Br}_4$) auf einer Au(111) Oberfläche selbstständig anordnen. Die Erklärung für die erfolgreiche Deposition unter UHV liefert der um 2-3 Größenordnungen niedrigere Dampfdruck von 1.6×10^{-8} mbar für 2,7-dibromopyrene und 5.3×10^{-9} mbar für 1,3,6,8-tetrabromopyrene unter Raumtemperatur. Eine konventionelle thermische Verdampfung aus einer Knudsen Zelle ist daher auch nicht umsetzbar. Außerdem spielt die Brom-Substitution bei der Hybridisierung eine ausschlaggebende Rolle, da dem zugrundeliegendem π -System Elektronen entzogen werden. Dies führt zu einer Reduzierung der Hybridisierungseffekte und macht unsubstituiertes Pyren zu einer besseren Wahl, um die Hybridisierungseffekte durch das ausgedehnte unbeeinträchtigte π -System zu studieren.

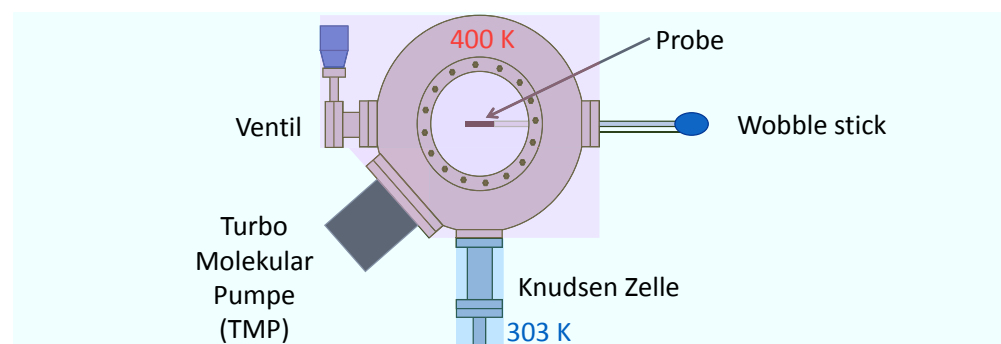


Abbildung 20: Schematische Zeichnung der Seitenansicht der Molekülkammer am NSCT.

Die nachfolgenden Experimente wurden mit einem kommerziell erhältlichen Pyrenpulver (98% Reinheit, Acros Organics) durchgeführt, welches zusätzlich durch Säulenchromatographie über Kieselsäure mit Dichlormethan:Hexan (1:1) als Eluent weiter aufgereinigt

wurde. Im letzten Schritt wird es mehrmals aus Hexan rekristallisiert, bevor es in das UHV System eingebracht wird.

Abbildung 20 zeigt den schematischen Aufbau einer Molekül-UHV-Kammer in der Seitenansicht. Wesentlicher Bestandteil ist neben der Knudsen Zelle, die im unteren Teil der Kammer angebracht ist, die Turbomolekularpumpe (TMP), über die die Kammer abgepumpt wird. Zusätzlich ist die Kammer mit einem Ventil von einer weiteren Vakuumkammer getrennt und abgedichtet. Dies verhindert, dass sich das Pyren im gesamten Vakuumsystem (Präparationskammer, STM-Kammer) verteilt. Durch das seitlich angebrachte Vakuum-Sichtfenster lässt sich das Substrat mit Hilfe eines Wobblesticks geeignet über der Knudsenzelle positionieren, um so reproduzierbare Bedampfungszyklen zu gewährleisten.

Im ersten Schritt wird die Knudsenzelle einschließlich eines leeren Glastiegels unter UHV-Bedingungen gründlich ausgegast. Danach wird die Molekülkammer kurz belüftet und der Glastiegel mit etwa 30 mg Pyrenpulver befüllt und direkt wieder abgepumpt. Das Standardverfahren des Ausheizens bei 400 K ist aufgrund des hohen Dampfdrucks von Pyren nicht anzuwenden. Damit die Molekülkammer dennoch UHV-Bedingungen erreicht, wird diese bei 400 K für 30 Stunden gebacken, wobei sich die Knudsen Zelle außerhalb der Heizzone befindet, wie es durch die bläuliche Farbgebung in **Abbildung 20** gekennzeichnet ist. Da die Knudsen Zelle eine Temperatur von 303 K nicht übersteigt, wird verhindert, dass es zu einer übermäßigen Pyren-Sublimation während des Ausheizens kommt. Eine Sichtprüfung des Tiegels durch das Vakuum-Sichtfenster nach Beendigung des Ausheizens zeigt keine Veränderungen des Füllstands oder ein anderes Erscheinungsbild des Pyrenpulvers. Auf Basis dieser Gegebenheiten muss der Tiegel nach 6-8 Wochen nachgefüllt werden, weil Pyren bei Raumtemperatur ständig verdampft. Nachdem die Molekülkammer wieder auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird ein Basisdruck von 1×10^{-10} mbar erreicht.

Dies lässt sich dadurch erklären, dass der Basisdruck der Molekülkammer viel niedriger ist, als der Dampfdruck von Pyren. Die Fläche, die die Tiegelöffnung von $4,5 \text{ mm}^2$ einnimmt, ist im Verhältnis zu den Kammerwänden und der TMP mit etwa 10^5 größer. Dies wirkt für die Pyrenmoleküle als Senke. Aus diesem Grund kann die Knudsen Zelle bei Raumtemperatur als Quelle eines Molekularstrahls betrachtet werden, ohne dass der Tiegel erhitzt werden muss. Für die Herstellung von atomaren Pyrenlagen wird das zuvor gereinigte Substrat bei einem Abstand von etwa 15 cm über die Öffnung der Knudsenzelle gehalten. Zur Kontrolle der Bedampfungszeit wird zusätzlich eine Blende als Verschluss (Shutter) verwendet. Aus STM-Messungen der adsorbierten Moleküldichte auf den Fe-Oberflächen lässt sich eine Rate von etwa 0,05 ML/s abschätzen. Während der Bedampfung befinden sich alle Substrate bei Raumtemperatur und werden unmittel-

bar nach dem Schließen der Blende in die LT-STM Kammer mit einem Basisdruck von 10^{-11} mbar überführt und zur Analyse auf 78 K abgekühlt.

5.3 Präparation der Au(111) Oberfläche

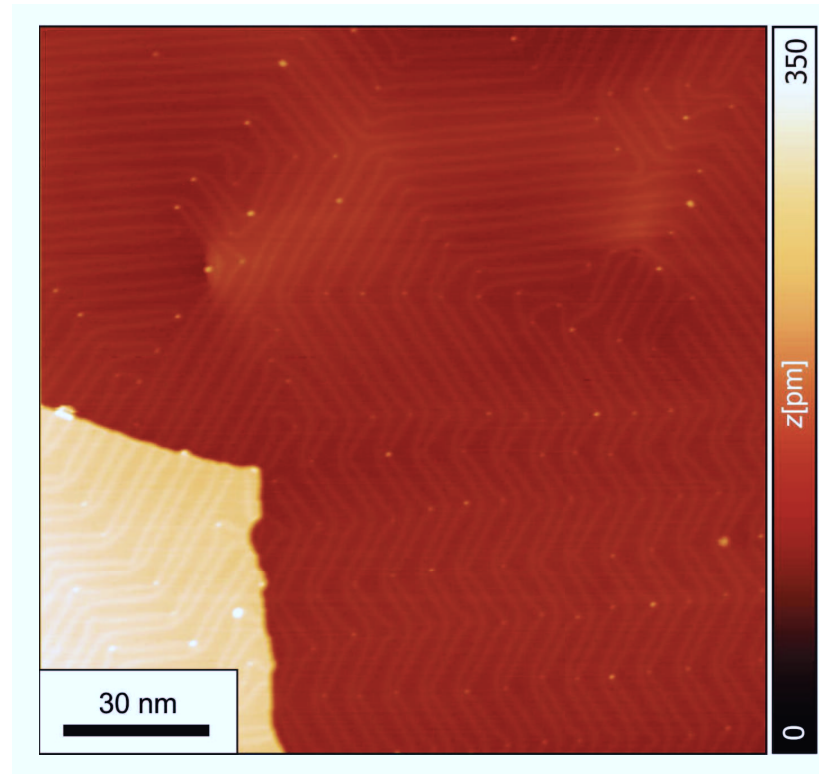


Abbildung 21: STM-Messung der Au(111)-Oberfläche, welches die Fischgrätenrekonstruktion nach mehreren Zyklen von Ar^+ Sputtern und Ausheilen zeigt. Die Zickzackstrukturen auf den Terrassen sind auf die Fischgrätenrekonstruktion zurückzuführen ($150 \times 150 \text{ nm}^2$, $V_{\text{bias}} = 1.0 \text{ V}$, $I_t = 1.0 \text{ nA}$). Die vereinzelt auftretenden, in weiß erscheinenden Adsorbate sind CO Molekülen zuzuordnen, die sich typischerweise auf den ellbogenförmigen Strukturen der Fischgrätenrekonstruktion anlagern.

STM-Untersuchungen zur Oberflächenadsorption von Molekülen erfordert saubere und atomar ebene Oberflächen. Die (111)-Oberfläche eines Au-Einkristalls ist ein häufig verwendetes und einfach zu präparierendes Modellsystem. Durch Sputtern in einer Argon Atmosphäre (10^{-6} mbar) bei einer Energie von 800 eV wird die Au(111)-Oberfläche für 20 min gesäubert und anschließend durch Glühen des Substrates bei einer Temperatur von etwa 800 K für 30 min ausgeheilt. Dabei wird den Atomen die nötige Energie gegeben

um sich in einer atomar glatten Oberfläche neu anzuordnen [80]. Nach dem Ausheilen weist die Au(111)-Oberfläche große Terrassen mit der charakteristischen Fischgrätenrekonstruktion (engl. herringbone-reconstruction) [81–83] auf, wie sie in **Abbildung 21** gezeigt ist. Diese intrinsische $23\times\sqrt{3}$ Oberflächenrekonstruktion setzt sich aufgrund einer zusammengezogenen Oberflächenschicht aus alternierende Bereiche mit hexagonalen (hcp) und kubisch flächenzentrierten (fcc) Stapelungen zusammen.

5.4 Präparation des Fe/W(110) Systems

5.4.1 Präparation der W(110) Oberfläche

Bei der Auswahl eines geeigneten Substrates zur Realisierung dünner Filme fällt die Entscheidung oftmals auf einen Wolfram Kristall. Im Gegensatz zu vielen anderen metallischen Substraten zeigt Wolfram eine stark reduzierte Durchmischung zwischen dem aufgedampften Material und der eigentlichen Substratoberfläche [84]. Trotz des sehr hohen Schmelzpunktes von 3695 K erweist sich die Reinigungsprozedur als herausfordernd, da auch nach dem Ausheilen bei sehr hohen Temperaturen Verunreinigungen bestehen bleiben. Mit Fokus auf die (110)-Oberfläche zeigte Bode et al. [85], dass die Hauptverunreinigung Kohlenstoff ist, der sich in den Zwischengitterplätzen des Wolframgitters angelagert hat und im Vergleich zu Wolfram zu einer widerstandsfähigeren Wolframkarbid Verbindung führt. Hohe Temperaturen stabilisieren diese Verbindung noch weiter, da die zugeführte Energie den Kohlenstoffatomen die nötige Mobilität verleiht, um sich in die geeigneten Gitterplätze zu setzen. Um eine atomar saubere Oberfläche zu garantieren und Kohlenstoff zu beseitigen, wird der Wolframkristall in einer Sauerstoffatmosphäre bei hohen Temperaturen geglüht. Der mobile Kohlenstoff reagiert mit dem zur Verfügung stehenden Sauerstoff und geht sowohl CO als auch CO₂ Verbindungen ein. Der verbleibende Sauerstoff bildet Oxide, welche einen tieferen Schmelzpunkt von 2500 K als der Wolframkristall selbst besitzen. Durch eine Elektronenstoßheizung können diese Temperaturen erreicht werden und die Oxide somit aufbrechen sowie desorbieren. Nach mehrmaligen Anwenden dieser zwei Schritte zeigt sich eine atomar saubere Oberfläche.

5.4.2 Herstellung dünner magnetischer Fe Filme auf W(110)

Der Wachstumsmodus von ultradünnen Fe-Filmen auf W(110) wird durch die große Gitterfehlانpassung zwischen Fe und W ($(a_W - a_{Fe})/a_W = 9.4\%$) und den verschiedenen freien Oberflächenenergien ($\gamma_{Fe} = 2.0\text{ Jm}^{-2}$ und $\gamma_W = 2.9\text{ Jm}^{-2}$) bestimmt. Das Zusammenspiel zwischen den resultierenden atomaren und magnetischen Strukturen wurde bereits ausführlich untersucht und diskutiert [86, 87]. Nachfolgend werden die wichtigsten Eigenschaften für die Fe-Dicken zwischen 1 bis 4 ML anhand der STM-Messungen

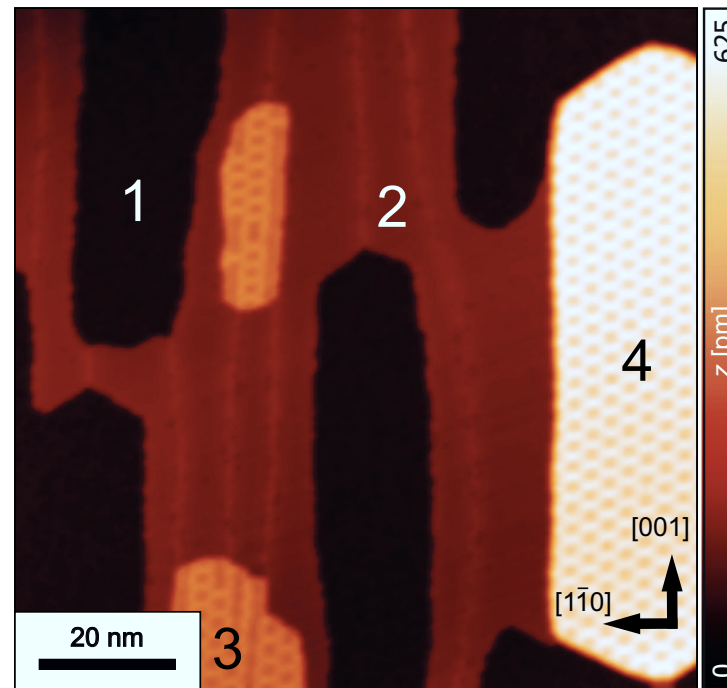


Abbildung 22: STM-Messung eines epitaxial gewachsenen Fe-Films auf W(110). Die angegebenen Zahlen 1-4 geben die lokale Fe-Schichtdicke in ML an. Jede Dicke zeigt eine unterschiedliche Oberflächenstruktur, die sich aus unterschiedlichen Dichten und Anordnungen der spannungsinduzierten Versetzungen ergibt. ($100 \times 100 \text{ nm}^2$, $V_{\text{bias}} = 100 \text{ mV}$, $I_t = 1.0 \text{ nA}$).

in **Abbildung 22** zusammengefasst. Die erste ML wächst isotrop und pseudomorph in Bezug auf das W(110)-Substrat [88], was sich in der homogenen dunkelbraunen Farbe der Terrasse mit der Bezeichnung "1" widerspiegelt. Die Terrasse ist in der Ebene magnetisiert. Sobald die erste ML vollständig gewachsen ist, beginnt die zweite ML zu wachsen. Die aus der Gitterfehlانpassung resultierende Spannung führt durch Hinzufügen zusätzlicher Reihen von Atomen in der zweiten ML zu einem anisotropen Wachstum und der Ausbildung länglicher Inseln in [001]-Richtung. Dies äußert sich besonders durch charakteristische Versetzungslinien (schwache helle Linien auf der Terrasse mit der Bezeichnung "2") hauptsächlich entlang der [001]-Richtung. Bereiche, die der zweiten ML Fe angehören, lassen sich somit leicht identifizieren [86, 89]. Zudem findet sich für zwei ML dicke Fe-Filme eine senkrecht zur Ebene ausgerichtete Magnetisierung. Dies macht das System zwei ML Fe auf W(110) besonders interessant für magnetische Untersuchungen [6, 87]. Aufgrund dieser magnetischen Strukturierung können Moleküle auf entgegengesetzten Domänen innerhalb einer Messung spinpolarisiert abgebildet werden. Für alle weiteren

Schichtdicken ab der dritten ML, beginnt bereits eine weitere Schichtebene zu wachsen, bevor die darunterliegende vollständig geschlossen ist. Mit Beginn der dritten ML Fe werden weitere Versetzungen induziert und die Magnetisierung kippt wieder zurück in die Ebene. Der Wachstumstrend in [001] Richtung bleibt weitestgehend erhalten wie die Terrassen mit der Aufschrift "3" belegen. Erst mit der vierten ML Fe entwickelt sich ein zweidimensionales Netzwerk aus Versetzungslinien, die dem Gitter durch hinzufügen eines Fe Atoms in etwa jeder neunten Reihe, eine Entspannung ermöglichen [86]. Dementsprechend folgt ein isotropes Wachstum (regelmäßiges Muster auf der Terrasse beschriftet mit "4") und eine ebenfalls in der Ebene befindliche Magnetisierung [86].

5.5 Ergebnisse der Pyren/Au(111) und Pyren/Fe/W(110) Systeme

In diesem Kapitel werden die gesammelten Resultate zu den Pyren/Au(111) und Pyren/Fe/W(110) Systemen präsentiert. Nach einer Diskussion zum Pyren/Au(111) System folgt unter Berücksichtigung der einzelnen Eischichtdicken eine genaue Betrachtung des Pyren/Fe/W(110) Systems.

5.5.1 Pyren/Au(111)

Nachdem die saubere Au(111)-Oberfläche eine Minute lang dem mit Pyren gefüllten Tiegel bei RT ausgesetzt wurde, bildet sich eine saubere und geschlossene Pyrenlage mit nur wenigen Defekten, siehe **Abbildung 23**. Jedes Molekül erscheint rundlich und bzw. schwach hexagonal. Aufgrund einer kleinen Korrugation von etwa 60 pm kann auf eine flachliegende Adsorptionsorientierung auf der darunterliegenden Au(111) Oberfläche geschlossen werden. Die Moleküle bilden eine zweidimensionale hexagonale Überstruktur mit einer langreichweitigen Ordnung, die sich über Hunderte von nm erstreckt. Die Gitterkonstante $a = 1050$ pm suggeriert eine inkommensurable Überstruktur von Pyren bezüglich der Au(111)-Oberfläche (nächster Nachbarabstand von 289 pm), ähnlich wie in dem zuvor berichteten Fall von Tetrabrompyren auf Au(111) [79]. Die inkommensurable Struktur weist auf schwache Molekül-Substrat-Wechselwirkung hin. Die Bildung einer 1 ML dicken Lage aus Pyrenmolekülen wird zusätzlich dadurch bestätigt, dass die Fischgrätenrekonstruktion durch die molekulare Lage aus Pyrenmolekülen ersichtlich ist (schwache helle Zickzacklinien im Hintergrund von **Abbildung 23**. Bei längerer Bedampfungszeit, von weit über einer Minute, ist keine Veränderung der Pyrenlage zu beobachten, da die Fischgrätenrekonstruktion nach wie vor ersichtlich ist. Dies lässt den Schluss zu, dass die Pyrenbedeckung nicht über eine ML hinausgeht und das Dickenwachstum sich somit selbst begrenzt. Diese Limitierung ist durch eine sofortige Desorption weiterer Pyrenmoleküle, die auf der ersten Pyrenlage auftreten zu erklären. Die schwache Pyren-

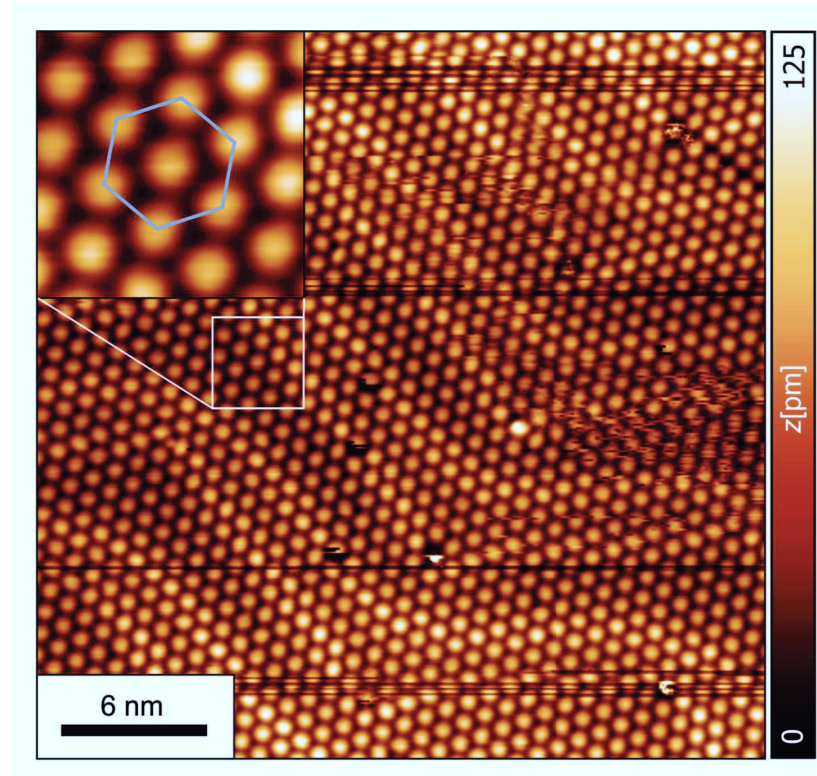


Abbildung 23: STM Messung von 1 ML Pyrenmolekülen auf Au(111) nach 1 min Depositionszeit. Jede rundlich hell kontrastierte Stelle entspricht einem Pyrenmolekül. Der beige-fügte Ausschnitt zeigt eine Gauß-gefilterte Nahaufnahme des gekennzeichneten hexagonalen Gitters der Rekonstruktion mit einer Gitterkonstante $a = 1050 \text{ pm}$ ($30 \times 30 \text{ nm}^2$, $V_{\text{bias}} = 1.0 \text{ V}$, $I_t = 1.0 \text{ nA}$).

Pyren-Wechselwirkung, die das Wachstum einer zweiten Schicht bei Raumtemperatur hemmt, reflektiert auch den hohen Dampfdruck von Pyren. Die zusätzlich erkennbaren horizontalen Linien und das streifenförmige Rauschen in **Abbildung 23** treten auf, weil die Spitze möglicherweise Pyrenmoleküle aufnimmt oder bewegt. Die Tatsache, dass solche Störungen häufiger auf Au als auf den nachfolgend präsentierten Fe-Substraten zu beobachten sind, bestätigt die schwächere Molekül-Oberflächen-Wechselwirkung auf der Au(111)-Oberfläche genauso wie die Beobachtung der Fischgrätenrekonstruktion unter einer ML Pyren, d. h. die Physisorption von Pyren auf Au(111).

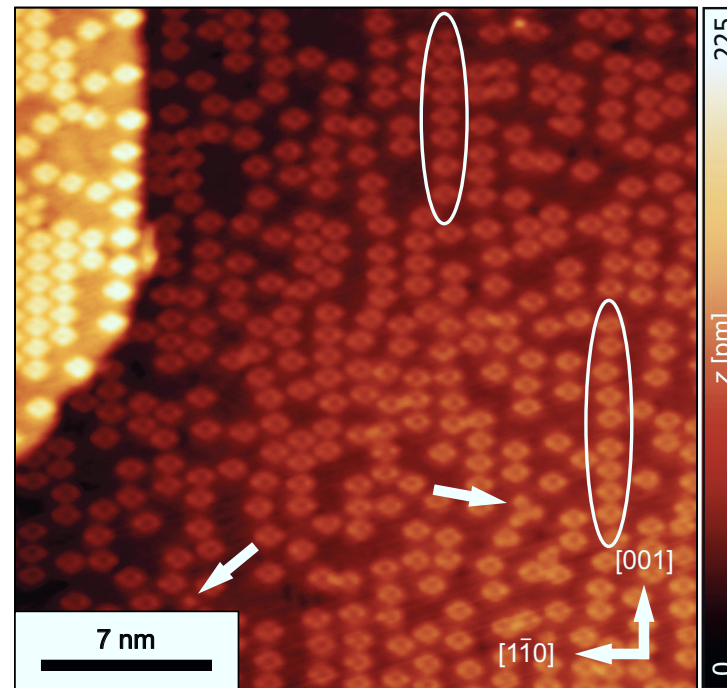


Abbildung 24: STM-Messung von unregelmäßig adsorbierten Pyrenmolekülen auf 1 ML Fe auf W(110) nach 10 s Deposition. Die Pfeile zeigen einige der wenigen molekularen Fragmente oder Verunreinigungen. Die Ellipsen markieren die kurzreichweitige Anordnung der Pyrene entlang der [001]-Richtung ($28 \times 28 \text{ nm}^2$, $V_{\text{bias}} = -300 \text{ mV}$, $I_t = 1.0 \text{ nA}$).

5.5.2 Pyren/1ML Fe/W(110)

Nach erfolgreicher Deposition der Pyrenmoleküle während 10 s ist in **Abbildung 24** die erste ML Fe auf W(110) und die zweite ML in der linken oberen Ecke mit den darauf adsorbierten Pyrenmolekülen gezeigt. Bei genauerer Betrachtung der Pyrenmoleküle auf der ersten ML Fe, fällt die einheitliche und flache Konfiguration auf. Das Erscheinungsbild ist für jedes der Moleküle mit einer Höhe von etwa 60 pm gleich und zeigt im Zentrum des Moleküls eine Senke. Nahezu alle Moleküle sind intakt und nur wenige Verunreinigungen sind zu erkennen. Die in der **Abbildung 24** gezeigten Pfeile markieren die nur selten aufzufinden molekularen Fragmente oder Verunreinigungen. Aufgrund der pseudomorphen Struktur der ersten ML Fe lässt sich keine regelmäßige Anordnung der Moleküle feststellen und jedes Molekül sitzt dort, wo es nach der Bedampfung angekommen ist. Dies spricht für eine starke Wechselwirkung zwischen Molekül und Substrat. Generell lässt sich allerdings eine, durch die eingekreisten Bereiche gekennzeichnete, tendenzielle Anordnungen in [001]-Richtung feststellen. Hinzu kommt, dass alle Molekü-

le eine Ausrichtung in der Ebene aufweisen, wobei die Längsachse ungefähr entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung orientiert ist. Beide Beobachtungen erinnern an die 2-fache Symmetrie des W(110)-Substrats.

5.5.3 Pyren/2ML Fe/W(110)

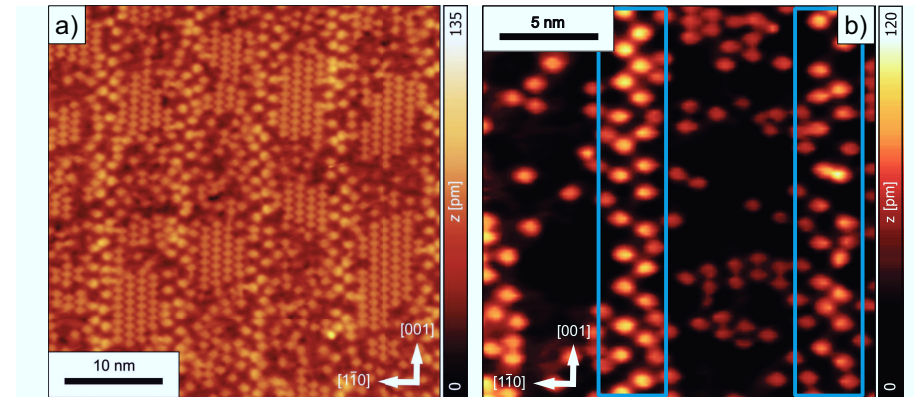


Abbildung 25: (a) Übersicht-STM-Messung einer Sub-ML-Bedeckung Pyren auf 2 ML Fe auf W(110) nach 10 s Deposition zeigt unregelmäßige Adsorption auf den Versetzungslinien und selbst organisiertes Wachstum dazwischen ($40 \times 40 \text{ nm}^2$, $V_{\text{bias}} = 100 \text{ mV}$, $I_t = 1.0 \text{ nA}$). (b) Bevorzugte Adsorption von Pyrenmolekülen auf den Versetzungslinien der zweiten ML Fe auf W(110). Versetzungslinien (markiert durch blaue Kästchen) werden zuerst besetzt und mit Molekülen gesättigt, bevor sich zwischen ihnen geordnete molekulare Anordnungen bilden. Die Pyrenmoleküle erscheinen auf den Versetzungslinien heller als diese dazwischenliegenden ($20 \times 20 \text{ nm}$, $V_{\text{bias}} = 100 \text{ mV}$, $I_t = 1.0 \text{ nA}$).

Das Wachstum von Pyren auf 2 ML Fe auf W(110) im Sub-ML-Regime führt zu einer geordneten Agglomeration wie sie in **Abbildung 25** und **Abbildung 26a** zu beobachten ist. Isolierte Pyrenmoleküle sind unregelmäßig auf und in der Nähe der Versetzungslinien angeordnet (vertikale hellere Streifen in **Abbildung 25a** und **b**), während sich in den ungestörten Bereichen zwischen den Versetzungslinien Flächen von regelmäßig angeordneten Molekülen bilden. Messungen bei geringerer Pyrenbedeckung, wie in **Abbildung 25b** dargestellt, zeigen, dass die Bereiche der Versetzungslinien zunächst von Molekülen besetzt und gesättigt werden, bevor die geordneten Molekülagglomerate dazwischen gebildet werden. Dieses Verhalten ähnelt der Beobachtung von Heß et al. [10], der 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-triazin-Moleküle auf 2 ML Fe auf W(110) untersucht und herausgefunden hat, dass die Moleküle aufgrund der lokal höheren Koordinationszahl des Substrats bevorzugt in der Nähe der Versetzungslinien adsorbieren.

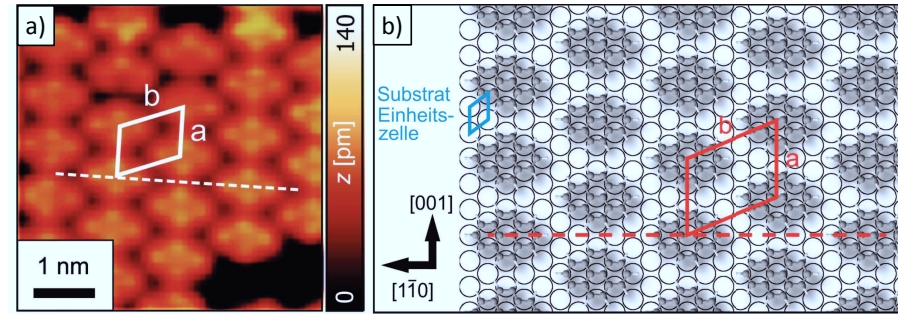


Abbildung 26: (a) Nahaufnahme von Pyrenmolekülen auf 2 ML Fe auf W(110). Die rautenförmige Einheitszelle der Überstruktur ist markiert. Die gestrichelte Linie entspricht der Richtung der Längsachse der Moleküle ($5.0 \times 5.0 \text{ nm}^2$, $V_{\text{bias}} = -100 \text{ mV}$, $I_t = 1.0 \text{ nA}$). (b) Modell für die selbstorganisierte und kommensurable Absorption der ersten Pyrenlage. In Rot ist die molekulare Einheitszelle der Pyrenüberstruktur markiert und in Blau die Fe(110)-Oberflächeneinheitszelle ($287 \times 203 \text{ pm}^2$).

Alle geordneten Flächen bestehen aus molekularen Reihen, die in [001]-Richtung verlaufen, d. h. parallel zu den Versetzungslinien. Eine Nahaufnahme dieser Überstruktur in **Abbildung 26a** zeigt eine rautenförmige Einheitszelle ($|a| = 862 \text{ pm}$ und $|b| = 1184 \text{ pm}$) in Übereinstimmung mit der 2-fachen Symmetrie des Fe(110)-Oberflächengitters. Der Gittervektor **a** zeigt in [001]-Richtung und weist auf kommensurables Wachstum der molekularen Schicht hin, dem Fe(110)-Atomgitter folgend, hin. Jedes Pyrenmolekül erscheint rautenförmig; eine Form, die direkt mit der in **Abbildung 19** dargestellten chemischen Struktur von Pyren in Verbindung gebracht werden kann. Die scheinbare Vertiefung im Zentrum des Moleküls von etwa 10 pm (**Abbildung 27b**) zeigt eine geringere Ladungsdichte. Die Ladungsdichte, die die Vertiefung umgibt, weist auf Molekülorbitale mit erhöhter Ladungsdichte oder höherer Adsorptionshöhe hin. Dies liegt daran, dass sich die 6 zentralen C-Atome im Gegensatz zu den H-kordinierten C-Atome, zwei oder drei C-Ringe teilen. Alle Moleküle haben die gleiche Adsorptionsorientierung in der Ebene, wobei die kurze Molekülachse parallel zur [001]-Richtung und die lange Molekülachse entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung verläuft. Der Gittervektor **b** der molekularen Überstruktur ist gegenüber der $[1\bar{1}0]$ -Richtung um etwa 20° verdreht. Ein mögliches Modell einer entsprechenden Pyrenlage auf 2 ML Fe auf W(110), das alle Beobachtungen wiedergibt, ist in **Abbildung 26b** dargestellt. Zu beachten ist, dass die Adsorptionsposition (C-Ringe zentriert über den Fe-Brückenstellen) nicht aus den Experimenten bestimmt werden konnte, sondern gemäß der berichteten Adsorptionsposition von Benzol auf 2 ML Fe auf W(110) [7] angenommen wurde.

Die beobachtete Vertiefung im Zentrum des Moleküls in **Abbildung 27a** und **b** erlaubt motivierende Schlüsse bezüglich einer zu erwartenden starken Hybridisierung zwischen

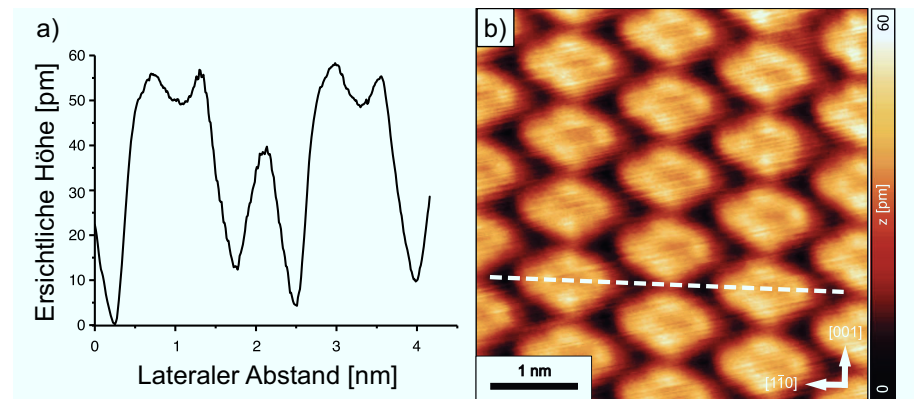


Abbildung 27: Scheinbare Senke im Zentrum von Pyrenmolekülen, welche auf 2 ML Fe auf W(110) chemisorbiert sind. (a) Höhenprofil des in (b) gezeigten Querschnitts entlang der Längsachse von Pyren (gestrichelte Linie). Die scheinbare Höhe des Moleküls beträgt etwa 60 pm und die Vertiefung im Zentrum etwa 10 pm (4,5 x 4,5 nm, Vbias = 100 mV, It = 1,0 nA).

Pyrenmolekül und der Fe-Schicht, welches als Grundbaustein bei der Konstruktion eines geeigneten Doppeldecker Moleküls (siehe Kapitel 7.1) dienen kann. Im Vergleich zu dem auf Au(111) eher unauffällig runden Erscheinungsbild, die keinerlei innere Struktur aufweisen, führt die Adsorption auf den verschiedenen Fe-Schichtdicken zu der zuvor beschriebenen Senke im Zentrum des Moleküls. Auf den ultradünnen Fe-Filmsubstraten wird bei stärkerer Molekül-Substrat-Wechselwirkung eine Pyren-Chemisorption erwartet. Auf der Grundlage früherer theoretischer und experimenteller Ergebnisse [4, 7, 9, 10, 71] und DFT-Berechnungen [5, 6, 8, 11] kann angenommen werden, dass die Chemisorption durch Wechselwirkungen zwischen ($d_{\pi} = d_{xz} + d_{yz} + d_{z^2}$) Orbitalen der Fe Oberfläche mit den π -konjugierten Molekülorbitalen des Pyrens erfolgt. Dennoch spricht das unterschiedliche Erscheinungsbild der Moleküle auf den beiden untersuchten Substraten für einen erkennbaren Unterschied der Zustandsdichte, der sich auf eine starke Hybridisierung auf Fe zurückführen lassen könnte.

5.5.4 Pyren auf 3 und 4 ML Fe/W(110)

Für dickere Fe Schichten auf W(110) ergeben sich aufgrund der Komplexitätserhöhung der Versetzungslinien andere Adsorptionsmuster der Pyrenmoleküle (**Abbildung 28**). Das Übersichtsbild zeigt eine Sub-ML Pyrenbedeckung auf einem gestuften Fe-Film auf W(110) bei lokalen Fe Dicken von 1 bis 3 ML und einen Ausschnitt der vierten ML Fe auf W(110) mit einer Pyrenbedeckung. Das Adsorptionsmuster für die Pyrenmoleküle bei 3 ML Fe zeigt, dass die Moleküle einerseits kleine selbstorganisierte Agglomerate

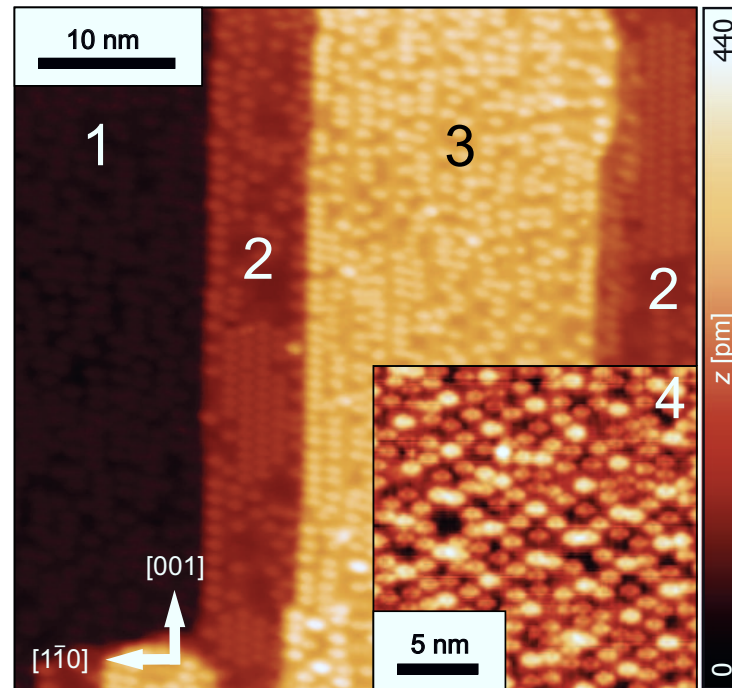


Abbildung 28: Adsorptionsmuster einer Sub-ML Bedampfung des Pyrenmoleküls nach 10 s Deposition auf einer ultradünnen Fe-Schicht auf W(110). Die Zahlen geben die lokale Fe-Dicke in ML an. Jede Dicke zeigt ein unterschiedliches Adsorptionsmuster aufgrund der unterschiedlichen Dichten und Anordnungen der durch Dehnung induzierten Versetzungen der Fe-Schichten ($50 \times 50 \text{ nm}^2$, $V_{\text{bias}} = 100 \text{ mV}$, $I_t = 1.0 \text{ nA}$). Ausschnitt: Unregelmäßiges Adsorptionsmuster auf 4 ML Fe auf W(110) ($20 \times 20 \text{ nm}^2$, $V_{\text{bias}} = 100 \text{ mV}$, $I_t = 1.0 \text{ nA}$, z -Bereich = 200 pm).

und andererseits regelmässige Reihen entlang der Stufenkanten ausbilden und auch unregelmäßige Adsorption zeigen. Letzteres lässt sich durch die darunterliegende Unregelmäßigkeit der Versetzungslinien des Fe Gitters erklären. Die erhöhte Dichte der Versetzungslinien im Verhältnis zu 2 ML Fe auf W(110) erlaubt den Pyrenmolekülen keine Ordnung einzunehmen. Im Falle von 4 ML Fe erscheint das Adsorptionsmuster sichtlich unregelmäßiger. Ein Maß für die unterschiedliche Höhe der Moleküle liefert die fluktuierende Helligkeit, welches die Adsorption der Moleküle als weitaus unübersichtlicher zeigt. Die einzig erkennbare Ordnung folgt, mit einer schwachen Tendenz, dem ebenfalls darunterliegenden zweidimensionalen Netzwerk von Versetzungslinien. Ein genauerer Blick auf die Pyrenbedeckung im Übersichtsbild zeigt eine zunehmende Pyrenbedeckung bei zunehmender Schichtdicke des Fe-Films. Dies lässt sich durch die zunehmende Dichte von Versetzungen von 2 bis 4 ML Fe erklären, die dafür bekannt sind, bevorzugte, d. h. energetisch stabilere Adsorptionsstellen [10] bereitzustellen. Trotz

der markanten Unterschiede für die Adsorptionsmuster der Pyrenmoleküle auf allen untersuchten Fe-Schichtdicken, zeigen sich auch Gemeinsamkeiten. Die rautenförmige Form, die Orientierung bezüglich der Hauptachsen des Substrats und die scheinbare Vertiefung im Zentrum des Moleküls sind Merkmale die sich bei allen Fe-Schichtdicken wiederfinden.

5.6 Zusammenfassung

Trotz des ungünstig hohen Dampfdrucks von Pyren konnte ein UHV-kompatibles Sublimationsverfahren vorgestellt werden, dass eine kontrollierte Abscheidung im Sub-ML-Regime ermöglicht. Die in-situ STM-Messungen von Pyrenlagen auf inertem Au(111) und reaktiveren, ultradünnen, epitaktischen Fe-Schichten auf W(110) bestätigen die Sauberkeit des Abscheideverfahrens. Es gibt nur sehr wenige kontaminationsinduzierte Störungen mit geringer Dichte innerhalb der molekularen Lagen, wie sie auch bei einer konventionellen Sublimation bei erhöhter Temperatur auftritt. Auf den Au(111) und Fe/W(110) Substratsystemen adsorbiert Pyren in einer flachen und intakten Konfiguration. Mit Blick auf die Au(111)-Oberfläche folgt aus der Adsorption der Pyren-Moleküle, dass die Wechselwirkung zwischen Pyren Molekülen und dem Substrat eher schwach ist. Dies lässt sich aufgrund der unbeeinflussten Fischgrätrekonstruktion der Au(111)-Oberfläche trotz Moleküladsorption verstehen. Die physisorbierten Moleküle setzen sich in großen (mehrere hundert nm²), hexagonal geordneten, aber inkommensurablen Agglomeraten zusammen. Die schwache Pyren-Pyren-Wechselwirkung die den hohen Dampfdruck verursacht, bewirkt dass mit Beginn einer zweiten Molekülschicht eine instantene Desorption bei Raumtemperatur erfolgt. Dadurch wird das Wachstum der Pyrenmoleküle auf Au(111) auf natürliche Weise auf eine molekulare Lage begrenzt.

Im Falle der untersuchten Fe-Schichten wird das Wachstum durch die Struktur des Fe-Substrats stark beeinflusst, wie die deutliche Abhängigkeit der molekularen Adsorptionsmuster von der Fe-Schichtdicke zeigt. Eine unregelmäßige Adsorption findet sich für die pseudomorph wachsende erste Fe ML, sowie an den Versetzungen, ab der zweiten und den folgenden Fe ML deren Dichte mit der Fe-Dicke zunimmt. Bei der zweiten ML Fe ermöglichen die ungestörten Bereiche zwischen den Versetzungslinien die Bildung größerer Flächen selbstorganisierter Moleküle. Die Größe der Agglomerate wird durch die benachbarten Versetzungslinien begrenzt. Die kommensurable, rautenförmige Einheitszelle der molekularen Überstruktur spiegelt die Symmetrie des Fe(110)-Gitters wider und bestätigt damit die Chemisorption auf dem Substrat. Das gleiche Aussehen aller Moleküle in den geordneten Flächen zeigt eine gut definierte Adsorptionsgeometrie von Pyren auf 2 ML Fe auf W(110). Diese Adsorptionseigenschaften von Pyren zusammen mit der bekannten und gut definierten magnetischen Domänenstruktur mit Out-of-Plane Magnetisierung

machen das zweite Fe ML auf W(110) System zu einem idealen Kandidaten für kommende spinpolarisierte STM-Untersuchungen und entsprechende DFT-Berechnungen zur Bildung hybrider molekularer Magnete und zu Spin-Filter-Effekten in Pyren-basierten Doppeldeckermolekülen.

6 HBC auf Co/Cu(111)

Im Unterkapitel 6.3 werden die gesammelten Resultate für das HBC/Cu(111)-System und HBC/Co/Cu(111)-System genauer betrachtet was zu guter Letzt in Unterkapitel 6.4 in eine Zusammenfassung mit den hauptsächlichen Ergebnissen mündet. Alle Messungen wurden unter Verwendung der in Kapitel 4.3.1 selbst hergestellten Cr-Spitzen unternommen.

6.1 HBC

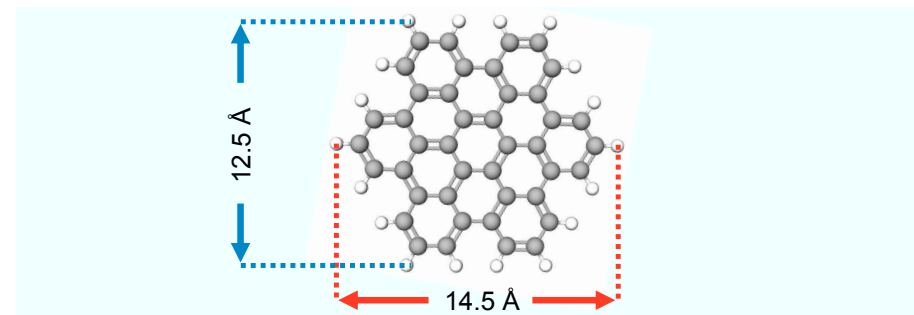


Abbildung 29: Chemische Struktur (grau: Kohlenstoff, weiß: Wasserstoff) und physikalische Abmessungen (H-zu-H-Abstände) von HBC [90].

In gemeinsamer Zusammenarbeit mit Thomas-Christian Pradella, welcher sich in seiner Masterarbeit sehr ausführlich mit HBC und deren funktionalisiertem Derivat, dem HBC-F₆, auseinandergesetzt hat, konnten erste HBC Daten gesammelt werden. Nachfolgend soll kurz auf die wesentlichsten Publikationen eingegangen werden. Hexaperi-hexabenzocoronene (C₄₂H₁₈), abgekürzt als HBC, ist ein planarer polyzyklischer Aromat der im Verhältnis zu Pyren aus dreizehn zusammenhängenden Benzolringen zusammengesetzt ist (**Abbildung 29**). Unter Raumtemperaturbedingungen zeigt es sich als ein gelblicher Feststoff. Aufgrund der erhöhten Anzahl an miteinander verbundenen Benzolringen ergibt sich ein, gegenüber Pyren, weitaus größeres ausgedehntes π -System mit aromatischem Charakter. Nach Clar et al. führt die Konfiguration dieser großen Anzahl von Benzolringen zu einer hohen aromatischen Stabilität, weshalb der HBC als chemisch inaktiv gilt [91]. Eine Sublimation unter UHV-Bedingungen erweist sich als unkompliziert und gut umsetzbar. Diese Eigenschaft macht HBC zu einem perfekten Kandidaten zu Untersuchungen der Hybridisierung in Abhängigkeit der Größe des involvierten π -Systems.

6.2 Präparation des HBC/Co/Cu(111)-Systems

Nachfolgend sollen die einzelnen Schritte zur Präparation des HBC/Co/Cu(111)-Systems geschildert werden. Die Basis bildet hier das Unterkapitel 6.2.1, welches sich mit der Präparation des Co/Cu(111)-Systems befasst. Davon gefolgt, werden die wesentlichsten Eigenschaften des Co/Cu(111)-Systems im Unterkapitel 6.2.2 beschrieben und zusammengefasst. Da es während den Studien zum HBC/Co/Cu(111)-System zu Verunreinigungen durch Wasserstoff gekommen ist, beschäftigt sich das Unterkapitel 6.2.3 mit der Wasserstoffdesorption von den Co-Inseln. Daraufhin sind alle Voraussetzungen für eine erfolgreiche Deposition der HBC Moleküle erfüllt, um deren Absorptionseigenschaften im Unterkapitel 6.3 zu behandeln. Alle gezeigten STM-Messungen sind bei tiefen Temperaturen um 4 K und UHV-Bedingungen ($<1 \times 10^{-10}$ mbar) aufgenommen worden.

6.2.1 Präparation von Co-Inseln auf Cu(111)

Zur Herstellung einer atomar sauberen Oberfläche wird der Cu(111)-Einkristall durch zwei identische Sputter- und Glühzyklen in-situ gereinigt. Hierbei wird die Cu(111)-Oberfläche zuerst mit Ar^+ -Ionen bei einer Energie von 1500 V für etwa 20 min bei einem Argondruck von $3 - 4 \times 10^{-7}$ mbar gesputtert und anschließend bei einer Temperatur von etwa 900 K für 20-30 min geglüht. Während der Präparation übersteigt der Kammerdruck nie einen Wert von 6×10^{-10} mbar. Daraufhin wird der Cu(111)-Kristall abgekühlt, um eine Bildung von weiträumigen Terrassen zu gewährleisten. Sobald das Substrat Raumtemperatur erreicht hat, kann Co verdampft werden. Optimierte Parameter zur Realisierung von submonolagen Co-Bedeckungen konnten mit Verdampfungsraten von ≈ 0.3 ML/min nach einer Verdampfungszeit von 2 min umgesetzt werden. Während der Verdampfung von Co übersteigt auch hier der Kammerdruck nicht $3 - 4 \times 10^{-10}$ mbar. Die Notwendigkeit Co bei Raumtemperatur zu verdampfen, liegt darin begründet, dass es bei höheren Temperaturen zu stärkeren Durchmischungen zwischen Co und Cu kommt [92]. Diese Durchmischungen finden auch noch bei Raumtemperatur statt, weshalb die Probe direkt nach der Bedampfung mit Co in das auf 4 K gekühlte STM überführt wird. Nach dieser Prozedur bilden sich Co-Nanoinseln mit einer augenscheinlichen Bedeckung von ≈ 0.2 ML.

6.2.2 Elektronische und magnetische Eigenschaften der Co Inseln

Co-Inseln auf einer Cu(111)-Oberfläche dienten schon in der Vergangenheit wegen den besonderen elektronischen und magnetischen Eigenschaften, die mit unter von der Größe der Inseln und deren Stapelfolge abhängen, als präferiertes System und wurde bereits von vielen Arbeitsgruppen ausführlich studiert [94–99]. Damit ist das System gut

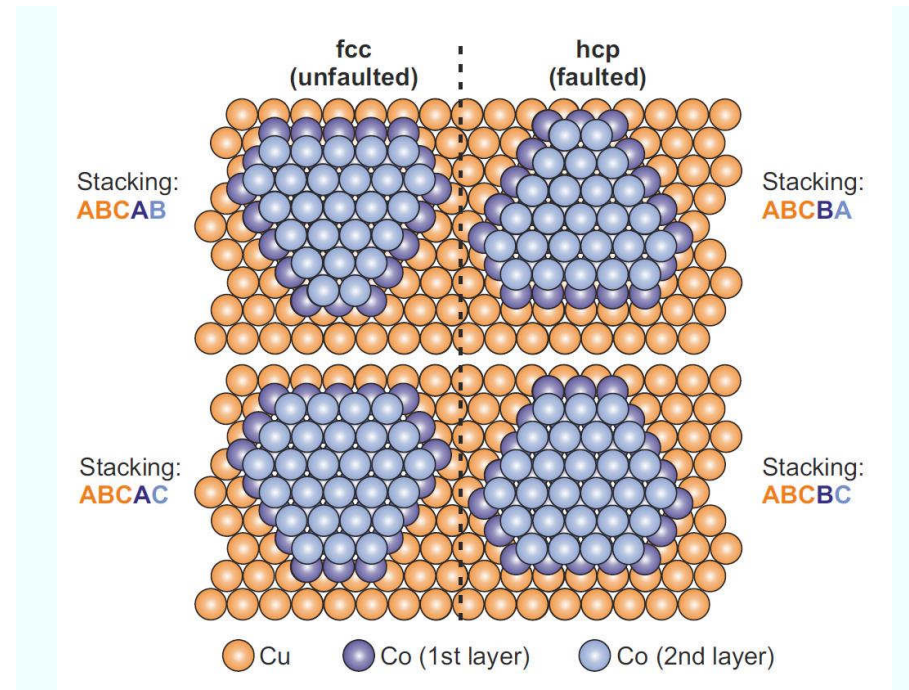


Abbildung 30: Schematische Darstellung der faulted (hcp) und unfaulted (fcc) Stapelmöglichkeiten der Co-Inseln auf Cu(111), die aufgrund der Adsorptionsstellen auf Cu(111) zu zwei Inselorientierungen führen. Modell aus [93].

bekannt, kontrollierbar und bietet im Zuge dieser Arbeit eine Hilfestellung zur vereinfachten Interpretation der Daten. Zusätzlich zeichnen sich die Co-Nanoinseln durch ihre strukturelle Besonderheit von zwei diskreten entgegengesetzten Ausrichtungen sowie einer senkrecht zur Oberfläche orientierten Magnetisierung aus. Nachfolgend sollen die wichtigsten Eigenschaften dieses Systems vorgestellt werden, wobei auf sowohl strukturelle sowie elektronische Eigenschaften genauer eingegangen wird. Eine Submonolage Co auf Cu(111) führt zu einem Wachstum von dreieckigen Co-Nanoinseln, die sich mit der Anwendung der zuvor genannten Präparationsparameter über 5 - 25 nm auf Cu(111) erstrecken und eine Höhe von 2 ML relativ zur Cu-Oberfläche aufweisen [100]. Konkreter konnte festgestellt werden, dass sich tatsächlich 3 ML hohe Co-Inseln ausbilden, wobei die unterste Lage im Cu-Substrat eingesunken ist [101]. Aufgrund der Adsorptionsstellen der Co Atome auf der Cu(111)-Oberfläche resultieren zwei Orientierungen der Co-Inseln, die in **Abbildung 30** schematisch dargestellt sind, und als faulted (hcp) sowie unfaulted (fcc) bezeichnet werden. Dabei folgt für die Co-Inseln vier unterschiedliche Stapelungen der einzelnen ML. Bei einer fcc-Stapelung wird die Stapelfolge des Cu(111) Substrats mit ABCA(B bzw. C) durch die Co-Insel weiter fortgeführt, während hingegen bei der

hcp-Stapelung, diese unterbrochen wird und einer ABCB(A bzw. C) Stapelung folgt [98]. Negulyaev et al. zeigte, dass sich aufgrund der verschiedenen Energien mit einer relativen Wahrscheinlichkeit von 3:2 vorzugsweise fcc Inseln ausbilden. Neben den strukturellen Eigenschaften treten auch einige elektronische Besonderheiten auf.

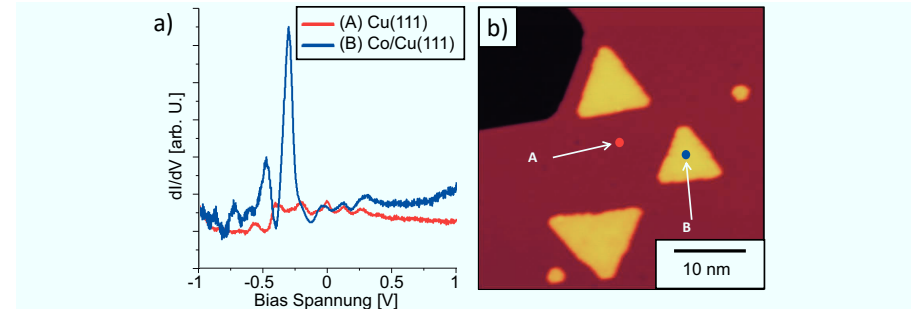


Abbildung 31: (a) Co- und Cu(111)-Spektren aufgenommen an den in (b) gezeigten topographischen Markierungen ($40 \times 40 \text{ nm}^2$, $V_{\text{bias}} = 500 \text{ mV}$, $I_t = 1.0 \text{ nA}$, Lock-in: $f_{\text{mod}}=917 \text{ Hz}$, $V_{\text{mod}} = 20 \text{ mV}$).

In **Abbildung 31a** sind typische Spektren der differentiellen Leitfähigkeit (dI/dV -Spektren) einer sauberen Co-Nanoinsel und Cu(111) Oberfläche gezeigt. Hierfür wurde die STM-Spitze über den jeweiligen Oberflächen positioniert (siehe Punkte in **Abbildung 31b**) und die differentielle Leitfähigkeit über eine Spannungsrampe von -1 V bis +1 V gemessen. Das dI/dV -Spektrum der Cu(111)-Oberfläche zeigt einen stufenförmigen und scharfen Oberflächenzustand bei $\approx -400 \text{ mV}$, wie auch schon von Hörmandinger et al. gezeigt wurde [102]. Für das Spektrum der Co-Nanoinseln ist bei $\approx -300 \text{ mV}$ unterhalb des Fermi-Niveaus ein stark energetisch lokalisierter Peak zu verzeichnen. Dieser ist einem besetzten Minoritäts-d-Zustand zuzuordnen. Zwei weitere charakteristische Peaks finden sich jeweils bei $\approx 370 \text{ V}$ und $(280 \pm 15) \text{ mV}$. Sie sind ebenfalls dem d-Zustand zuzuordnen. Dieser ist abhängig von der Stapelfolge und zeigt abhängig von dieser einen energetischen Versatz [95]. Demzufolge wurde für fcc-Inseln ein Peak bei $\approx -350 \text{ mV}$ und für hcp-Inseln bei $\approx -280 \text{ mV}$ festgestellt. Rastei et al. konnte darüber hinaus eine energetische Verschiebung des d-Zustands in Abhängigkeit der Inselgröße nachweisen [97]. Diese Verschiebung reicht für fcc-Inseln von -370 mV bei Größen von 5 nm bis hin zu -280 mV bei 30 nm und für hcp-Inseln von -390 mV für Größen von 5 nm bis -300 mV für 30 nm.

Eine weitere elektronische Eigenschaft der Co-Inseln lässt sich über dI/dV -Karten beobachten. Hierbei treten energieabhängige Friedel-Oszillationen auf, die weitestgehend als Elektronenzustände mit *sp*-Charakter beschrieben werden können. Diese periodischen Oszillationen der Elektronendichte können im Modell der quasi-freien Elektronen beschrieben werden. Die Elektronenwellen werden an Stufenkanten oder Verunreini-

gungen reflektiert oder gestreut und führen so zu einer Überlagerung einlaufender und auslaufender Elektronenwellen. Diese interferieren zu räumlichen Oszillationen der Elektronendichte und lassen sich als Muster aus stehenden Wellen über einen großen Bereich von Energien beobachten [103, 104]. Diekhöner et al. maß die parabolische Energiedispersion des Oberflächenzustands und konnte darüber hinaus einen spinpolarisierten Oberflächenzustand mit d_{z^2} -Charakter nachweisen [96]. Der einfachste Nachweis zur Identifikation des spinpolarisierten d -Oberflächenzustands ist mit Hilfe eines spinabhängigen dI/dV -Signals festzustellen. Abhängig davon in welcher relativen magnetischen Konstellation die Co-Inseln zur Spitze stehen, lässt sich anhand der dI/dV -Signalstärke ein Kontrastunterschied durch Veränderungen der Zustandsdichte identifizieren.

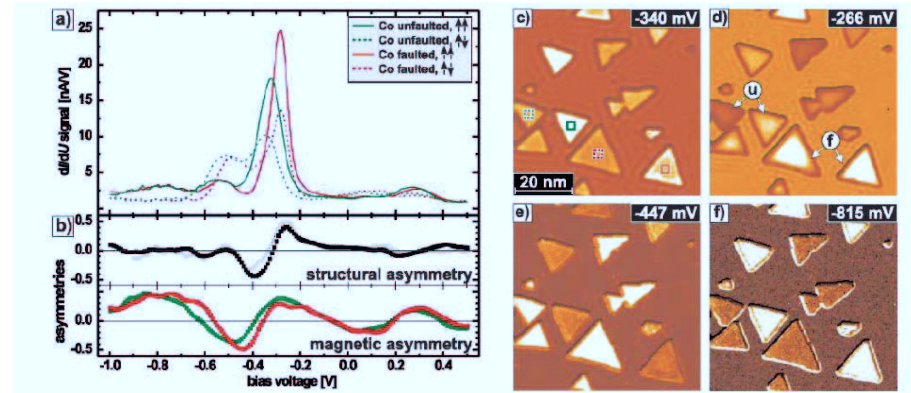


Abbildung 32: (a) Gemittelte spinaufgelöstes Co-Spektren von unterschiedlichen Stapelfolgen. Die Pfeile signalisieren die parallele $\uparrow\uparrow$ (durchgezogene Linien) und antiparallele $\uparrow\downarrow$ (gestrichelte Linien) Ausrichtung der Magnetisierung zwischen Spitze und Probe. (b) Asymmetriespektren für unterschiedliche Stapelfolgen (schwarze Linie) und die Spinpolarisation (grün/rot). (c-f) dI/dV -Karten die bei bestimmten Energien die Unterschiede im Kontrast darstellen. Alle Messungen wurden mit einer Cr-bedampften W-Spitze durchgeführt, die auf die senkrecht zur Ebene ausgerichtete Magnetisierung der Co-Inseln sensibilisiert ist. Aus [95].

Im Folgenden werden die genannten Veränderungen anhand von spinaufgelösten Co-Spektren erklärt. In **Abbildung 32a** sind gemittelte spinaufgelöste Co-Spektren gezeigt, bei denen die energetische Lage des d -Zustands abhängig von der Stapelfolge (rot zu grün) ist [95]. Je nach Konstellation der Magnetisierungsrichtungen zwischen Spitze und Probe, folgt eine spinabhängige Aufspaltung der d -Zustände für beide Stapelfolgen, welche für die parallele Ausrichtung ($\uparrow\uparrow$) als durchgezogene Linien und für die antiparallele Ausrichtung ($\uparrow\downarrow$) als gepunktete Linien gekennzeichnet sind. Durch die relative Verschiebung der d -Zustände und deren Intensitäten, lassen sich daraus die in **Abbildung 32b** dargestellten Asymmetriespektren bestimmen (analog zu Gleichung 30),

welche durch die unterschiedliche Stapelfolge der Co-Nanoinseln (strukturelles Asymmetriespektrum - schwarz/grau) und deren magnetischer Konstellation (magnetisches Asymmetriespektrum - grün/rot) hervorgerufen werden. Demzufolge bieten bestimmte Energien entweder magnetische oder strukturelle Informationen (oder beides), die sich in einer Kontraständerung im dI/dV -Signal bemerkbar machen. In **Abbildungen 32c** bis **f** sind vier verschiedene Energien gezeigt, die aufgrund der Asymmetrie bestimmte Merkmale durch eine Kontrastveränderung hervorheben. Während in **Abbildung 32c** bei -340 mV eine strukturelle Asymmetrie mit leicht magnetischen Anteilen gezeigt ist, sind mit **Abbildung 32d** und **e** Beispiele für Energien gezeigt, bei denen eine Mischung aus struktureller und magnetischer Asymmetrie auftritt. Abhängig von den relativen Intensitäten der spinaufgespaltenen d -Zustände zeigt sich ein invertierter Kontrast zwischen den Energien bei -266 mV zu -447 mV, welcher aufgrund der magnetischen Asymmetrie zurückzuführen ist. In **Abbildung 32f** ist bei -815 mV ein Beispiel für eine Kontraständerung gezeigt, die durch eine nahezu vollständig invertierte magnetische Asymmetrie hervorgerufen ist.

Anhand der genannten Merkmale wurden innerhalb dieser Arbeit dI/dV -Karten bei -500 mV aufgezeichnet, da bei dieser Energie die strukturelle Asymmetrie verschwindend gering ist und das dI/dV -Signal vorrangig magnetische Informationen enthält. Eine Identifikation des magnetischen Status der Co-Nanoinseln wurde dadurch vereinfacht. Pietzsch et al. zeigte, dass sich die Co-Nanoinseln durch Anlegen eines externen magnetischen Feldes von bis zu ± 2.5 T senkrecht zur Probenoberfläche schalten lassen [95]. Aus vorherigen Studien ist ebenfalls bekannt, dass sich die Co-Inseln abhängig von ihrer Größe bei magnetischen Feldstärken ab ± 0.5 T (bei kleinen Inseln) bis ± 2.5 T (bei großen Inseln) schalten lassen [105]. Ouazi et al. fand heraus, dass sich das Schaltfeld der Co-Inseln bis zu einer Größe von $N = 5500$ Atomen, im Stoner-Wohlfarth-Modell beschrieben lässt und sich ein maximales Schaltfeld von 2.4 T einstellt. Bei weiter zunehmender Co-Inselgröße bilden sich Domänenwände aus, die zu einer Reduzierung des Schaltfelds führen [34]. Darüber hinaus ist die Ausrichtung der Magnetisierung der Oberfläche nicht vollständig isotrop verteilt. An den Rändern der Inseln ist ein spinpolarisierter Zustand zu beobachten, der dem der restlichen Co-Insel entgegengesetzt ist [95].

6.2.3 Wasserstoffdesorption von Co-Inseln

Grundsätzlich lassen sich bei Spannungen um das Fermi-Niveau herum stehende Wellen von sowohl Cu(111) als auch den Co(111)-Nanoinseln in einer topografischen STM-Messung abbilden. Während den Arbeiten mit den HBC-Molekülen stellte sich allerdings heraus, dass diese nur auf der Cu(111)-Oberfläche zu detektieren waren. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits von diversen Arbeitsgruppen gemacht und konnten als

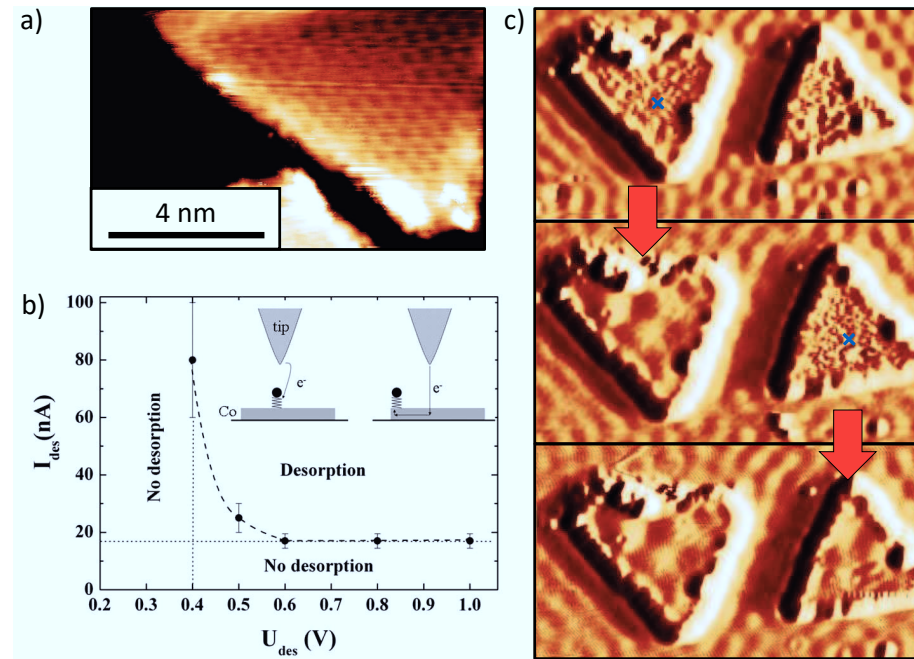


Abbildung 33: (a) Co-Nanoinsel mit einer wasserstoffinduzierten Überstruktur ($V_{\text{bias}} = 50 \text{ mV}$, $I_t = 1.0 \text{ nA}$). (b) Desorptionsmethode zur Desorption von Wasserstoff von den Co-Nanoinseln als Funktion des Tunnelstroms und Spannung entnommen aus [106]. (c) Beispiel Messung (differentielle Ansicht) zur Reinigung der Co-Nanoinseln bei der zuvor keine stehenden Wellen zu detektieren waren ($V_{\text{bias}} = 50 \text{ mV}$, $I_t = 1.0 \text{ nA}$).

eine Verunreinigung durch Wasserstoff, die die stehenden Wellen der Co-Nanoinseln unterdrückt, interpretiert werden [107, 108]. Eine genauere Charakterisierung der wasserstoffinduzierten Rekonstruktionen wurde in der Masterarbeit von Thomas-Christian Pradella vorgenommen [109]. Hierzu ist in **Abbildungen 33a** eine Co-Nanoinsel gezeigt, bei der eine Wasserstoffrekonstruktion einer submonolagen Bedeckung zu sehen ist. Sicot et al. konnte die Co-Nanoinseln mittels einer STM induzierten Desorption von den Wasserstoffverunreinigungen befreien und die stehenden Wellen wieder ausbilden [106]. **Abbildungen 33b** veranschaulicht die Desorptionsmethode, bei welcher die Desorption als Funktion des Tunnelstroms in Abhängigkeit der Spannung gezeigt ist. Für jedes Paar von Strom und Spannung, welches unterhalb der gestrichelten Linie liegt, zeigt sich keine Desorption des Wasserstoffs von der Co-Oberfläche. Erst oberhalb findet eine Desorption statt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Co-Nanoinseln Tunnelströmen von $>25 \text{ nA}$ und Spannungen $>750 \text{ mV}$ ausgesetzt und zeigten eine erfolgreiche Desorption von Wasserstoff. Hierbei wird die STM-Spitze bei geschlossenem Feedback-Loop zentral

über die Co-Nanoinseln positioniert, die Spannung gemäß den genannten Parameter eingestellt und der Strom für einige Sekunden (≈ 20 s) erhöht. Daraufhin werden die Einstellungen wieder auf typische Messparameter zurückgesetzt. Ein Beispielresultat ist in **Abbildungen 33c** gezeigt. Nach der lokalen Desorption auf den gezeigten Inseln bilden sich wieder Oberflächenwellen aus. Um zukünftige STM-Messungen vor generellen Wasserstoffverunreinigungen zu schützen, wurde zusätzlich eine auf Wasserstoff empfindliche Sorptionspumpe an der JT-STM Kammer installiert. Nach der Installation konnten die Wasserstoffverunreinigungen signifikant reduziert werden. Wasserstoffinduzierte Rekonstruktionen, wie sie in **Abbildungen 33a** zu sehen, konnten daraufhin nicht mehr beobachtet werden. Die selten beobachteten Kontrastspitzen (engl. spikes) auf den Co-Nanoinseln sind auf eine sehr geringe Bedeckung von Wasserstoff ($\ll 1$ ML) zurückzuführen, der über die Co-Oberfläche diffundiert und ebenfalls durch die Sicot-Methode desorbiert werden kann. Wie stark die magnetischen Eigenschaften der Co-Nanoinseln dadurch beeinflusst werden, ist allerdings bislang noch nicht geklärt und konnte auch während den Messungen in dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

6.3 Adsorption von HBC auf Cu(111) und Co/Cu(111)

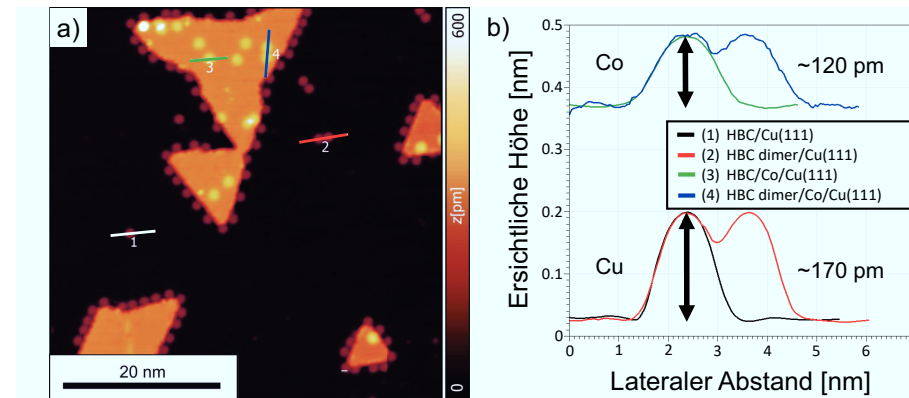


Abbildung 34: (a) Übersicht adsorbierter HBC-Moleküle auf Cu(111) und Co/Cu(111) mit dazugehörigen Höhenprofilen in (b) eines einzelnen Moleküls und von Dimeren ($V_{\text{bias}} = 500$ mV, $I_t = 500$ pA).

Abbildungen 34a zeigt eine Übersichtsmessung einer Submonolage HBC-Moleküle auf Cu(111), sowie Co/Cu(111). Für beide Oberflächen lässt sich eine schwach hexagonale Form wiedererkennen. Die kurze Molekülachse folgt den [100]-, [010]- und [110]-Richtungen der Cu(111) und Co/Cu(111) Oberflächen, wie sie in **Abbildungen 29** mit dem blauen Pfeil gekennzeichnet ist. Dies deckt sich mit den Beobachtungen von Gross et al. [110] und lässt sich vor allem durch die hohe Übereinstimmung zwischen dem

Nächster-Nachbar-Abstand der Cu(111)- und Co-Oberfläche ($\approx 2.5 \text{ \AA}$) erklären, da die molekulare Länge von $12.5 \text{ \AA}$ einem Vielfachen davon entspricht. Alle abgebildeten Inselkanten von Co sind mit HBC-Molekülen dekoriert. Vereinzelt sind auf der reinen Cu(111)-Oberfläche neben einzelnen Molekülen auch Dimere zu beobachten. In **Abbildungen 34b** sind Höhenprofile der Moleküle auf beiden Oberflächen gezeigt. Mit schwarz eingezeichneten Pfeilen gekennzeichnet wird ein Unterschied der scheinbaren Höhendifferenz von $\approx 50 \text{ pm}$ ersichtlich. Die Tatsache, dass für die HBC-Moleküle auf der Co-Oberfläche eine geringere scheinbare Höhe von $\approx 120 \text{ pm}$ zu beobachten ist als auf Cu mit $\approx 170 \text{ pm}$, folgt aus einer stärkeren Bindung des Moleküls an die Oberfläche (Chemisorption). Hierbei führt der geringere Bindungsabstand zu einer stärkeren Überlappung der Orbitale beider Bindungspartner und könnte neben der wahrnehmbaren Höhenveränderung zu einer geringeren Zustandsdichte bei bestimmten Spannungen führen.

Tatsächlich wurde die geringere scheinbare Höhe von HBC/Co gegenüber HBC/Cu(111) auch bei einer großen Bandbreite von verschiedenen Spannungen nachgewiesen, weshalb vorrangig auf die zuvor genannte Chemisorption geschlossen werden kann. Ein weiteres Indiz dafür ist die erhöhte Mobilität der HBC-Moleküle auf der Cu(111)-Oberfläche, welche durch die schwache Bindung (Physisorption) der HBC-Moleküle auf Cu(111) thermisch erleichtert ist. Die HBC-Moleküle stoßen sich allerdings durch eine Coulomb-Abstoßung voneinander ab und nehmen abhängig von der Bedeckung auf Cu einen gewissen Abstand zueinander ein. Die Coulomb Abstoßung dominiert dabei über die attraktiven van-der-Waals Kräfte. Wagner et al. beschäftigte sich mit der Abstoßung von HBC-Molekülen auf Au(111) und zeigte ebenfalls, dass durch die partiell positiven Ladungen der Wasserstoff-Liganden der HBC-Moleküle eine Abstoßung stattfindet [111]. Außerdem zeigte er, dass sich die HBC-Moleküle abhängig von der Bedeckung in ein molekulares Gitter anordnen. Demzufolge sind die beobachteten Dimere, wie sie in **Abbildungen 34a** zu sehen sind, grundsätzlich nicht mit der Coulomb Abstoßung vereinbar. Möglicherweise können sich aufgrund von lokalen Defekten in der Oberfläche oder darunterliegende Adsorbate, Dimere an diesen Stellen bilden.

Auf den Co-Nanoinseln zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Dies lässt sich allerdings darauf zurückführen, dass jedes Molekül, was bei der Präparation wegen der starken Wechselwirkung an der Stelle des Auftreffens sitzen bleibt. Obwohl die Abstoßung unter den HBC-Molekülen jederzeit stattfindet, verhindert die Chemisorption mit der Oberfläche die Diffusion der Moleküle. Während bei der Verdampfung die thermische Energie der Moleküle auf der Cu(111)-Oberfläche nach der Adsorption noch ausreichend ist, um sich beispielsweise um die Co-Nanoinseln anzusammeln, überwiegt nach einer gewissen Zeit die Diffusionsbarriere, da die Moleküle auf 4 K abgekühlt werden. Das bedeutet,

dass auf Cu(111) zunächst auf Basis einer schwachen Wechselwirkung die thermische Energie der Verdampfung ausreicht, um eine Diffusion zu gestatten. Durch Abkühlen auf 4 K dominiert hingegen nach einer gewissen Zeit die Diffusionsbarriere, weshalb auf Cu(111) bei 4 K keine selbstständige Diffusion mehr beobachtet werden konnte. Einzig allein spitzeninduzierte Wechselwirkungen führten zu einer Manipulation der Moleküle.

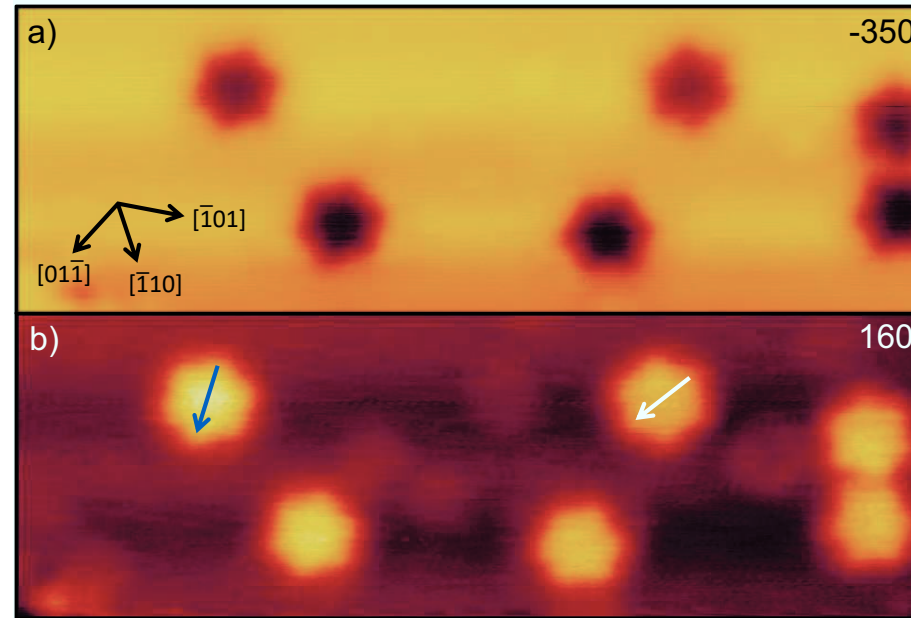


Abbildung 35: Constant Height Messung der HBC-Moleküle auf einer Co-Nanoinsel bei verschiedenen Spannungen. (a) Bei -350 mV und (b) -200 mV nicht zu beobachten ist ($I_t = 500$ pA).

Abbildungen 35 zeigt hochauflösende STM-Messungen im (a) constant height Modus und im (b) constant current Modus. Die Spitze wurde zunächst mit gleichem Sollstrom $I_t = 500$ pA stabilisiert und auf der in **Abbildungen 34a** obersten gezeigten Insel aufgenommen. Die constant height Messungen erlauben oftmals eine höhere Auflösung. In den constant height Messungen in **Abbildungen 35a** lässt sich eine leichte Abweichung von einem regelmäßigen Hexagon einzelner Moleküle entnehmen, welche möglicherweise die Auswirkungen der nicht ganz kommensurablen Übereinstimmung mit dem Co-Gitter resultiert und sich in einer leicht veränderten Zustandsdichte bemerkbar macht. In **Abbildungen 35b** ist anhand einer constant current Messung die relative Ausrichtung der HBC-Moleküle zueinander dargestellt. Während diese vorwiegend entlang der kurzen Molekülachse den Kristallachsen der Co-Oberfläche folgen (blauer Pfeil), zeigt sich sel-

tener auch eine Adsorptionsposition für die HBC-Moleküle, die um einen Winkel von $\approx 30^\circ$ zu der Kristallachse verdreht ist (weißer Pfeil).

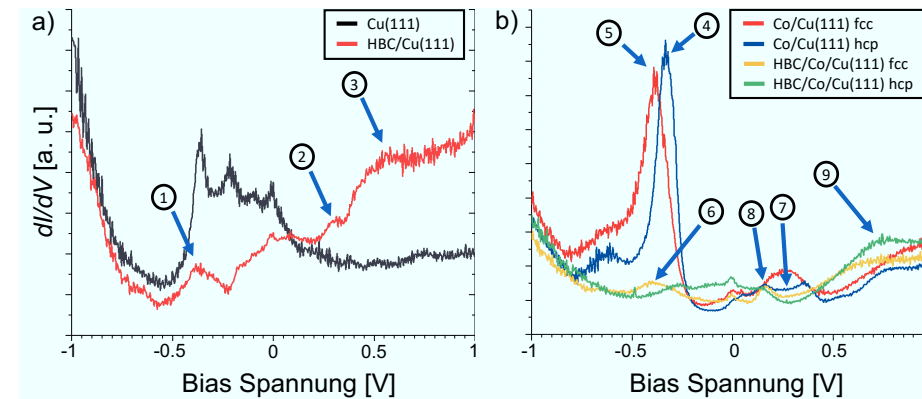


Abbildung 36: Gemittelte Spektren von HBC auf Cu(111) und Co/Cu(111) unter Berücksichtigung der Stapelfolge der Co-Nanoinseln. Die Markierungen (Pfeile 1-9) deuten auf die wesentlichen Peaks hin.

In **Abbildungen 36** sind über mehrere Durchläufe gemittelte spektroskopische Daten vorgestellt. Gezeigt sind gemittelte Spektren von einem HBC-Molekül adsorbiert auf Cu(111) (**Abbildungen 36a**) und Co (**Abbildungen 36b**) mit dazugehörigen Referenzmessungen auf den jeweiligen Oberflächen. Alle STS-Spektren der HBC-Moleküle wurden im Zentrum vorgenommen, um die Einflüsse der verschiedenen Oberflächen auf die Moleküle besser vergleichen zu können. Für die Cu(111)-Oberfläche zeigt sich der typischen Oberflächenzustand bei ≈ -400 mV (1). Durch Adsorption des HBC-Moleküls wird der Oberflächenzustand stark unterdrückt, weist jedoch keine Verschiebung auf, die möglicherweise durch das Molekül hervorgerufen würde. Allerdings lassen sich zwei Zustände in den unbesetzten Zuständen, die durch das physisorbierte HBC-Molekül hervorgerufen werden, ableiten. Der Zustand bei ≈ 320 mV (2) weist eine wesentlich schärfere Form auf als jener bei ≈ 580 mV (3), welcher stark verbreitert ist. Die gemittelten STS-Spektren der HBC-Moleküle adsorbiert auf der Co-Oberfläche zeigen abhängig von der Stapelfolge der Co-Nanoinseln eine Verschiebungen des besetzten d -Zustands. Hierbei entspricht der Peak bei ≈ 320 mV (2) einer hcp-gestapelten (faulted) und bei ≈ -395 mV (5) einer fcc-gestapelten (unfaulted) Co-Nanoinsel. Im Allgemeinen zeigt sich für die HBC-Spektren auf beiden Inselkonfigurationen ein stark unterdrückter besetzter d -Zustand (6), der durch die Adsorption der HBC-Moleküle hervorgerufen wird. Auch folgt für beide Stapelungen eine leichte Unterdrückung an der Stelle des unbesetzten d -Zustands (7). Mit Blick auf die Zustände der HBC-Moleküle lassen sich ebenfalls wie auf der Cu(111)-Oberfläche zwei wesentliche Peaks ausmachen. Beide Peaks zeigen eine

Verschiebung und könnten möglicherweise Hybridzuständen zugeordnet werden. Der auffälligste Peak liegt bei ≈ 150 mV (8) in den unbesetzten Zuständen und ist ebenfalls wie der zuvor auf der Cu(111)-Oberfläche gemessene Peak bei ≈ -335 mV (4) stark lokalisiert. Der weitaus breitere Zustand bei ≈ 750 mV (9) ist verglichen zum gemessenen Peak bei ≈ 580 mV (3) der HBC-Moleküle auf Cu(111), auf der Co-Oberfläche stark verschoben. Beide Peaks weisen relativ zur Cu(111)-Oberfläche eine ungefähre Verschiebung um 150 mV auf, was durch die starke Hybridisierung mit der Co-Oberfläche verursacht sein kann. Es sei noch erwähnt, dass bei den gezeigten Spektren um 0 mV herum ein sehr kleiner Peak zu sehen ist. Trotz der Reinigungsprozedur zur Desorption von Wasserstoff besteht die Möglichkeit, dass Wasserstoff an der STM-Spitze haftet und sich auf die gemessenen Spektren auswirkt. Es kann außerdem nie vollständig ausgeschlossen werden, dass sich noch kleinste Mengen Wasserstoff auf den Oberflächen befinden und deren Schwingungsmoden angeregt werden [112, 113]. Demzufolge war es aufgrund der Bedeckung mit Wasserstoff auf den Co-Nanoinseln innerhalb dieser Arbeit leider nicht möglich für die HBC-Moleküle spinpolarisierte Abbildungen zu erstellen, da die STM-Spitze oftmals Instabilitäten gezeigt hat oder kein Spinkontrast detektiert werden konnte. Die in Kapitel 4.2 erwähnte Sorbtionspumpe zur Verbesserung des Wasserstoffpartialdrucks ist erst mit den Messungen zum Fc-Py²-Fc-Molekül zum Tragen gekommen.

6.4 Zusammenfassung

Obwohl während der STM-Messungen mit den HBC-Molekülen anfängliche Verunreinigungen durch eine Wasserstoffrekonstruktion bestanden, konnten mit Hilfe der Desorptionsmethode nach Sicot, saubere und intakte submonolage Bedeckungen von HBC-Molekülen auf Co/Cu(111) und Cu(111) umgesetzt werden. Der große Unterschied in der scheinbaren Höhe der Moleküle auf Cu(111) gegenüber Co/Cu(111) weist auf eine elektronische Veränderung hin, welche durch eine starke Hybridisierung der HBC-Moleküle mit der Co-Oberfläche hervorgerufen wird. Auf beiden Oberflächen orientieren sich die Moleküle mit ihrer kurzen Molekülachse entlang den Kristallachsen beider Oberflächen. Nur selten ist eine um 30° gedrehte Adsorptionsposition zu beobachten. Die STS-Spektren der HBC-Moleküle auf Cu(111) zeigt nur einen unterdrückten Oberflächenzustand und zwei weitere Peaks in den unbesetzten Zuständen, bei dem der eine scharf (≈ 320 mV) und der andere stark verbreitert (≈ 580 mV) ist. Diese lassen sich möglicherweise dem HBC-Molekül zuordnen. Für die STS-Spektren der HBC-Moleküle auf der Co-Oberfläche zeigen sich neben den unterdrückten Co *d*-Zuständen in beiden Stapelfolgen auch zwei weitere Peaks in den unbesetzten Zuständen bei ≈ 150 mV und ≈ 720 mV. Beide sind im Vergleich zu den an HBC auf Cu(111) gemessenen Spektren, um ≈ 170 mV zum Fermi-Niveau hin verschoben. Diese Zustände sind aufgrund einer starken Hybridisierung

der HBC-Moleküle mit der Co-Oberfläche möglicherweise Hybridzuständen zuzuordnen. Durch Hinzunahme von DFT-Berechnungen wäre eine konkretere Zuordnung der Hybridzustände möglich gewesen. Ursprünglich diente HBC neben der Untersuchung der Hybridisierung in Abhängigkeit der Größe des ausgedehnten π -Systems auch als Vorstudie zur Realisierung eines HBC-basierten Doppeldeckers. Jedoch erwies sich die chemische Herstellung eines geeigneten Doppeldeckers, mit einer geeigneten Überlappung beider HBC- π -Systeme, als nicht realisierbar. Aufgrund dessen wurde im weiteren Verlauf der Arbeit Pyren zur Herstellung eines Doppeldeckermolekül verwendet.

7 Fc-Py²-Fc und Fc-Py-Fc auf Co/Cu(111)

7.1 Fc-Py²-Fc und Fc-Py-Fc

Das in diesem Kapitel genannte Fc-Py²-Fc (C₅₂H₃₂Fe₂) Molekül stellt eine mögliche Realisierung eines molekularen Spinfilters dar.

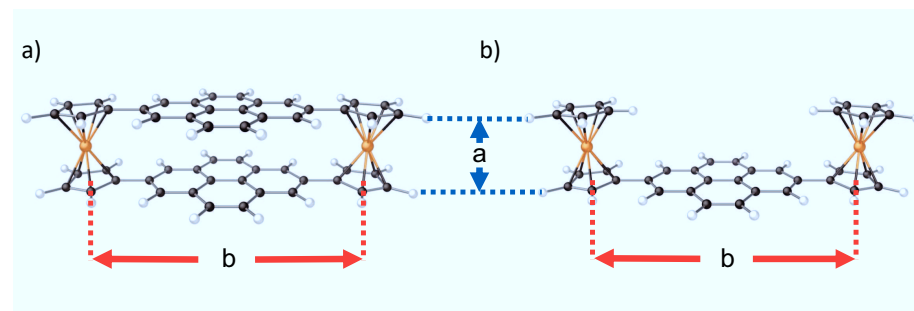


Abbildung 37: (a) Fc-Py²-Fc und (b) 2,7-Di(ferrocenyl)pyrene (Fc-Py-Fc). Die Illustrationen wurden von Marvin Metzelaars bereitgestellt.

Da die Synthese eines Doppeldecker-Moleküls sich mit den nachfolgend aufgeführten Anforderungen als äußerst herausfordernd erweist, ist eine Herstellung des hier aufgeführten Doppeldecker-Moleküls innerhalb der Promotion erst spät realisiert worden. Die nachfolgende Umsetzung eines geeigneten Doppeldecker-Moleküls stammt aus der Arbeitsgruppe von Paul Kögerler und wurde von Marvin Metzelaars aus dem PGI-6 des Forschungszentrums in Jülich hergestellt. Das in **Abbildung 37a** gezeigte Doppeldecker-Molekül setzt sich aus vier einzelnen Bausteinen mit zwei Komponenten, Ferrocen und Pyren, zusammen. Der wichtigste Baustein ist das aromatische und flache Molekül Pyren, für das eine Hybridisierung mit dem Substrat zu erwarten ist (siehe Kapitel 5). Sich für ein Molekül zu entscheiden, das zwei Pyren-Moleküle als Basis besitzt, ist in zugrundeliegenden Vorteilen begründet. Innerhalb dieser Arbeit konnten mit den Studien zu Pyren auf Fe/W(110) erste Erfahrungen zu der Adsorption auf magnetischen Oberflächen gesammelt werden, die bei der späteren Interpretation der Ergebnisse helfen. Durch mögliche Fragmentierung des Doppeldeckermoleküls, sind somit Pyren basierte Fragmente eindeutig zuzuordnen. Zudem liefert Pyren ein geeignetes ausgedehntes π -System, welches dazu beitragen kann das durch Chemisorption auf Co(111) induzierte magnetische Moment zu stabilisieren. Zusätzlich ist mit dem darüberliegenden π -System des oberen Pyrens ein Spinfiltereffekt zu erwarten, da die Kopplungsstärke proportional zum überlappenden Volumen der beteiligten π -Systeme ist und dementsprechend zu einer Spinpolarisation führen kann.

Das Molekül wurde so entworfen, dass es über die Bindung an zwei Ferrocenen zu einem Überlapp der π -Systeme der Pyrene in einem festen Abstand übereinander gezwungen wird. Ein Ferrocen, $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]$ oder auch $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$, besteht aus einem Eisenatom (daher Ferro-), das zwischen zwei Cyclopentanen gebunden ist. Die in der schematischen Zeichnung gezeigte Höhe **a** ist durch die Ferrocen Moleküle mit 3.321 Å bestimmt [114]. Diese Höhe ist kleiner als der van-der-Waals Radius von etwa 3.4 Å, oberhalb welchen die Überlappung der beiden π -Systeme der Pyrenmoleküle zu gering werden würde. Die Länge des Fc-Py²-Fc-Moleküls konnte anhand der Kristallstruktur von 2,7-ferrocenylpyrene festgestellt werden. Als Anhaltspunkt dienten hier allgemein bekannte und theoretische Bindungslängen der Einfach- oder Zweifach-Kohlenstoffbindungen (C-C, C=C), welche im vorliegenden System vorherrschen. Basierend auf diesen Fakten konnte Marvin Metzelaars eine Länge von **b**=1246 pm zwischen den Zentren beider Cyclopentan-Ringe der Ferrocene, wie in **Abbildung 37** dargestellt, festlegen. Je nach gewähltem Substrat kann aufgrund einer Übereinstimmung der Moleküllänge mit dem ganzzahligen Vielfachen des nächsten Nachbarabstands des Substrats eine hochsymmetrische Adsorption auftreten. Dies erlaubt eine über das gesamte Molekül verteilte isotrope Adsorption und eine homogene Hybridisierung mit der Substratoberfläche. Je nach Wahl des Substrats kann demnach ein homogener Überlapp der beiden π -Systeme ermöglicht werden, wodurch Variationen der im Experiment nachgewiesenen Zustandsdichte eindeutiger zugeordnet werden können.

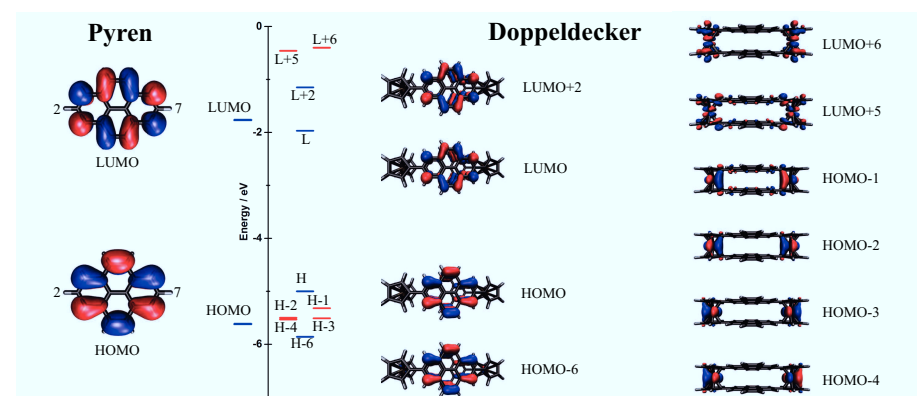


Abbildung 38: DFT-Gasphasenberechnungen der HOMOs und LUMOs für ein einzelnes Pyren im Vergleich zum vollständigen Fc-Py²-Fc-Doppeldecker. Die dargestellten Orbitale weisen auf eine starke Entkopplung der zwischen zwei Ferrocenen verbrückten Pyrene hin. Berechnet von Jeff Rawson, ehemals der Gruppe P. Kögerler angehörig.

Die Ferrocene, die einen festen Abstand der Pyrene definieren, wirken auch als Entkoppler der π -Systeme des Pyrens und jener der Ferrocene. **Abbildung 38** zeigt DFT-

Berechnungen in der Gasphase, der HOMOs und LUMOs, von einem einzelnen Pyren im Vergleich zu einem Fc-Py²-Fc-Molekül. Hier sind die in blau dargestellten Zustände den Pyrenen zuzuordnen und die roten den Ferrocenen. So zeigt sich, dass das HOMO, HOMO-6, LUMO und LUMO+2 ausschließlich auf Pyren lokalisiert ist und alle anderen Orbitale auf den Ferrocenen. Zudem legen die Berechnungen diese Ferrocen-Pyren-Entkopplung offen, da es zu keiner Kopplung der Grenzorbitale zwischen den Pyrenen und den Ferrocenen kommt.

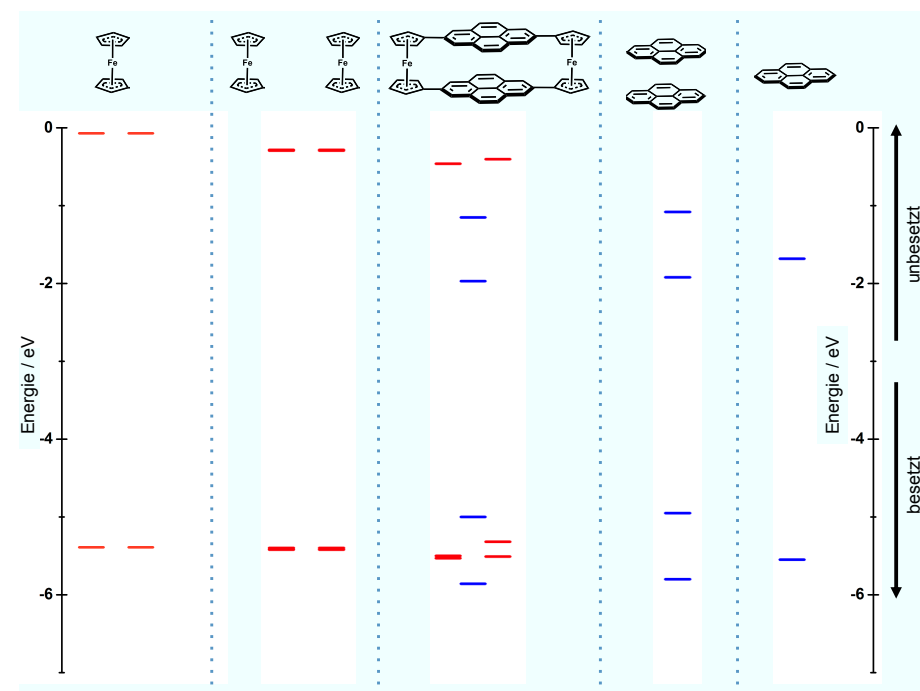


Abbildung 39: Korrelationsdiagramm zur energetischen Entwicklung der Energieniveaus der im Doppeldecker beteiligten molekularen Einzelkomponenten. Berechnet von Jeff Rawson.

Abbildung 39 zeigt die Energieniveaus der im Doppeldecker beteiligten Bausteine Ferrocen (links in rot), Pyren (rechts in blau) bis hin zum vollständigen Doppeldecker-molekül. Mit zunehmender Beteiligung der einzelnen Komponenten fällt auf, dass sich für den vollständigen Doppeldecker vorrangig HOMO-LUMO Zustände mit Pyrencharakter ausbilden. Es entsteht eine Energielücke von etwa 3 eV, die durch Zustände der unbesetzten und den besetzten Pyrenen bestimmt ist. Sowohl im HOMO als auch im LUMO sind die Pyren-Zustände energetisch durch etwa 0,8 eV voneinander getrennt. Eine theoretische Betrachtung zweier übereinander gestapelter Pyren-Moleküle (ohne Ferrocene), deren Abstand zueinander geringer als der Abstand einer typischen van-

der-Waals-Wechselwirkung sein soll, weist die selbe energetische Lage der HOMOs und LUMOs auf, wie sie im Doppeldeckermolekül gebunden an die Ferrocene zu finden sind. Dies verleiht den Pyrenen in der Konfiguration eines Doppeldeckermoleküls einen gleichen elektronischen Charakter wie zwei einzelne Pyrenmoleküle übereinander. Der Grund für die zuvor genannte Entkopplung liegt in der Einfach-Bindung zwischen den C Atomen an Position 2 und 7 des Pyrens mit denen der Ferrocene (in der Abbildung an den Enden der molekularen Längsachse von Pyren angegeben) [115, 116]. In den besetzten Zuständen liegen die Zustände der Ferrocene innerhalb der Energielücke zwischen den auf den Pyrenen lokalisierten HOMO und HOMO-6 Zuständen, während die LUMO und LUMO+2 in den unbesetzten Zuständen außerhalb liegen. Dies kann zu unterschiedlichen Ausprägungen der neugebildeten Hybridorbitale führen. Während in den besetzten Zuständen eine Mischung aus Zuständen der Pyrene und den Ferrocenen wahrscheinlich ist, folgt durch die stärkere Trennung der unbesetzten Zustände eine geringere Kopplung zwischen den Zuständen der beiden Pyrene und der Ferrocene.

Auch wenn es sich bei diesen Berechnungen ausschließlich um eine Gasphasenbetrachtung ohne Berücksichtigung einer Metalloberfläche handelt, zeigt dieses Schema, dass nach einer Adsorption auf einer Metalloberfläche für das Pyrenmolekül wahrscheinlich ungestörte und reine pyrenartige Zustände für die unbesetzten Zustände ausbilden und gemischtere besetzte Ferrocen-Pyren-Zustände. Die recht eindeutige Trennung zwischen den Orbitalen der Ferrocene und denen der Pyrene ermöglicht die durch Experimente gesammelten Informationen zur Zustandsdichte vereinfacht zu interpretieren. Nachfolgend soll kurz auf das in **Abbildung 37b** dargestellte Molekül eingegangen werden. 2,7-Di(ferrocenyl)pyrene ($C_{36}H_{26}Fe_2$), abgekürzt durch Fc-Py-Fc, unterscheidet sich primär durch das Fehlen des im Doppeldecker enthaltenen oberen Pyrens. Fc-Py-Fc wird bei der späteren Analyse eine wichtige Rolle bei der Beurteilung der experimentellen Daten spielen. Dieses Molekül wird nur zu Vergleichszwecken herangezogen, weshalb nicht weiter auf die elektronischen Eigenschaften eingegangen wird.

7.2 Präparation von Fc-Py²-Fc und Fc-Py-Fc auf Co/Cu(111)

Nach erfolgreicher Herstellung und Charakterisierung der Co Nanoinseln auf der Cu(111) Oberfläche werden die Fc-Py²-Fc-Moleküle in-situ mit Hilfe eines Tiegels aufgedampft. Hierfür wird das zuvor im STM auf 4 K vorgekühlte Substrat für etwa 30 Sekunden über den Tiegel positioniert und die Moleküle bei einer Temperatur von 650 K verdampft. Dies gewährleistet eine Bedeckung von weniger als 1 ML mit einer überwiegenden Anzahl intakter Moleküle. Alle im Folgenden gezeigten STM-Messungen sind mittels einer Cr-Spitzen aufgenommen worden, um aufgrund ihrer magnetischen Eigenschaften spinpolarisierte Messungen zu ermöglichen. Die Spitze wurde nach längerer Anwendung

von mehreren Wochen unter Zuhilfenahme eines Spitzenheizers von Verunreinigungen befreit. Konkreter ist der Spitzenheizer eine Elektronenstoßheizung, deren emittierte Elektronen durch Anlegen einer Spannung zielgerichtet zur Spitze beschleunigt werden und Verunreinigungen abtragen. Alle nachfolgenden STM-Messungen sind am JT-STM-Vakuumsystem durchgeführt worden und ausschließlich bei Heliumtemperaturen um 4 K unter UHV-Bedingungen ($<1 \times 10^{-10}$ mbar) aufgezeichnet worden.

7.3 Adsorption von Fc-Py²-Fc auf Cu(111) und Co/Cu(111)

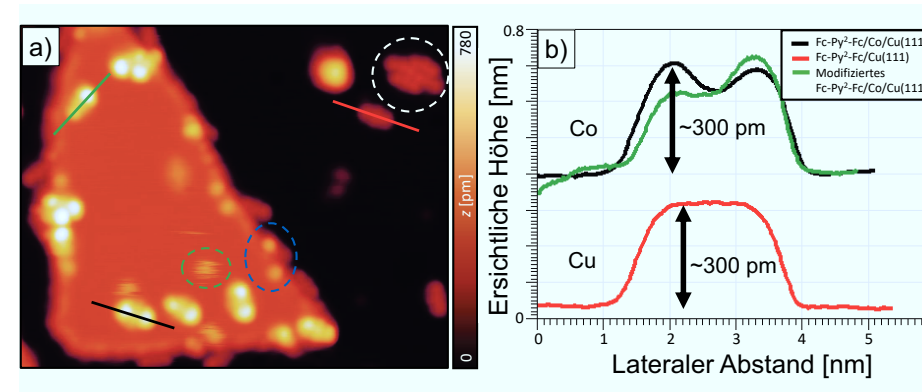


Abbildung 40: (a) Übersicht absorbiert Fc-Py²-Fc-Moleküle auf einer Co Insel und dem darunterliegenden Cu(111) Substrat mit dazugehörigem Höhenprofil in (b). Entsprechend der farblichen Kennzeichnung zeigt das Höhenprofil sowohl ein auf der Co Insel adsorbiertes intaktes Fc-Py²-Fc-Molekül (—) und ein modifiziertes Fc-Py²-Fc-Molekül (—), als auch ein intaktes Fc-Py²-Fc-Molekül (—) auf der Kupferoberfläche. Weiterhin sind mit farblich markierten Kreisen störungsfreie (○) und gestörte (○) Cp-Ringe als Überreste des modifizierten Fc-Py²-Fc-Moleküls zu sehen. Zusätzlich ist im weiß gestrichelten Kreis eine Agglomeration mehrerer Fc-Py²-Fc-Moleküle zu beobachten ($V_{\text{bias}} = 500$ mV, $I_t = 50$ pA).

Die nachfolgenden STM-Messungen sind teilweise aus der Zusammenarbeit mit Takuma Hattori entstanden, an den an dieser Stelle ein großer Dank ausgesprochen werden soll. Wie in **Abbildung 40a** zu sehen ist, zeigen sich die Fc-Py²-Fc-Moleküle als Stäbchen, welche abhängig vom Substrat mit verschiedenen Besonderheiten auffallen. Für die Adsorption auf der Cu(111) Oberfläche erscheinen die Moleküle (rot) ohne ausgeprägte Merkmale. Genauer ist mit den in **Abbildung 40b** gezeigten Höhenprofilen der Moleküle auf beiden Substraten, die Zustandsdichte für das Fc-Py²-Fc-Molekül auf Cu(111) über das gesamte Molekül homogen verteilt. Bei nahezu allen Messungen gab es starke Interaktionen zwischen den Molekülen und der Spitze, was für eine schwache Wechselwirkung mit der Cu(111)-Oberfläche spricht. Da die Moleküle vermehrt auf den Co-Inseln aufzufinden

sind oder sich, wie in **Abbildung 40a** in weiß eingekreist, in Agglomeraten auf Cu(111) ansammeln, kann von einer hohen Mobilität auf Cu ausgegangen werden. Beide Eigenschaften weisen auf eine Physisorption hin. Trotz der nur schwachen Wechselwirkung mit der Cu(111) Oberfläche orientieren sich die Moleküle entlang der kristallografischen [100], [010] und [110] Richtungen der Cu(111)-Oberfläche. Weiterhin sind in der mit **Abbildung 40a** gezeigten STM-Messung vereinzelte Fragmente der Moleküle sowohl auf der Cu(111) als auch auf den Co-Inseln zu beobachten. Für die Moleküle auf der Co-Oberfläche zeigt sich ein anderes Erscheinungsbild. Grundsätzlich wird die Stabform beibehalten, jedoch zeigt das in **Abbildung 40b** schwarz dargestellte Höhenprofil eine Zustandsdichte mit einer ausgeprägten Vertiefung in der Mitte. Ein direkter Vergleich der Höhenprofile zwischen den adsorbierten Fc-Py²-Fc-Molekülen auf Co und auf Cu(111) weist auf eine starke Hybridisierung der Fc-Py²-Fc-Moleküle mit der reaktivierten Co-Oberfläche hin, was sich in den beobachteten Merkmalen widerspiegelt. Die Moleküle orientieren sich hier entlang der kristallografischen Achsen der Co-Oberfläche, wodurch deren Adsorption eine dreizählige Symmetrie aufweist. Durch die stärkere Bindung an die Co-Oberfläche folgen zudem geringere Artefakte wegen der Wechselwirkungen mit der Spitze im Vergleich zur Cu(111)-Oberfläche. Die scheinbare Höhe an den jeweiligen Enden des Moleküls ist den beiden Ferrocenen zuzuordnen und entspricht derselben wie auf der Cu(111)-Oberfläche. Die zentrale Vertiefung von etwa 60 pm ist hingegen dem Pyren zuzuordnen. Die symmetrische Verteilung der Zustandsdichte erlaubt zudem die Annahme einer symmetrischen Adsorption, bei der die Ferrocene die gleiche Position auf Brückenpositionen der Co Oberfläche einnehmen (siehe Kapitel 7.3.3 **Abbildung 46**). Das in **Abbildung 40b** grün dargestellte Höhenprofil zeigt eine nur auf Co beobachtete Asymmetrie, welche einer strukturellen Modifikation einer der beiden Ferrocene (zuzüglich des oberen Pyrens) zuzuordnen ist. Die dort gemessene reduzierte scheinbare Höhe ist gegenüber der des Moleküls um etwa ein Drittel geringer. Eine mögliche Ursache ist durch eine Fragmentierung der Ferrocene während des Aufdampfprozesses und dem damit verbundenen Heizprozess gegeben. Die der in **Abbildung 40a** grün und blau eingekreisten auf Co adsorbierten Fragmente lassen eine Abspaltung des oberen Cp-Rings am Ferrocen Molekül in Erwägung ziehen. Möglich wäre auch eine Abspaltung eines Cp-Rings zusammen mit dem oberen Pyren. Die reduzierte Höhe deckt sich mit Beobachtungen von Zhong et al. [117], der bei Studien zu einzelnen Diferrocen-Molekülen [Fc(CH₂)₁₄Fc, Fc = ferrocenyl] (zwei Ferrocene, welche durch eine Oligoethylen-Kette verbrückt sind) auf einer Cu(110)-Oberfläche mittels Manipulation der Ferrocen-Gruppen, ein ähnliches Erscheinungsbild vorfand. Bei Tunnelströmen $I_t > 1$ nA führte die Erhöhung der Bias-Spannung von 2.2 V auf 2.4 V nach der Positionierung der STM-Spitze über die Ferrocen-Gruppen zu einer Abspaltung ihrer oberen Cp-Ringe. Es ist denkbar, dass

dieser Prozess durch die Kopplung des Moleküls an eine metallische Substratoberfläche erleichtert wird [118].

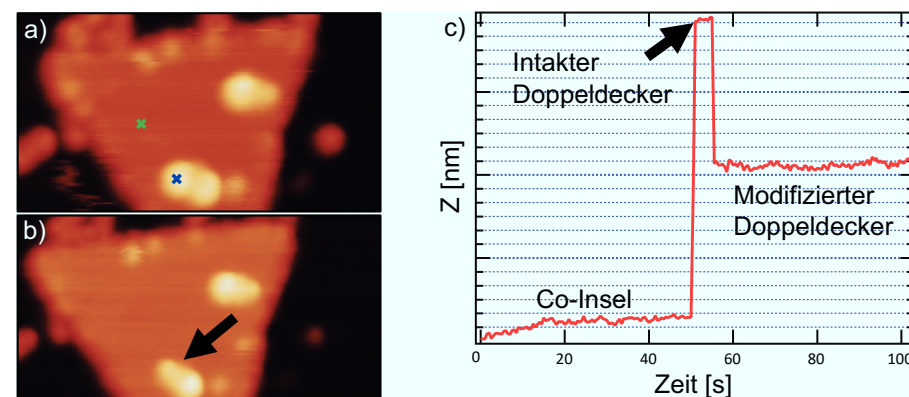


Abbildung 41: Induzierte Abspaltung eines Cp-Rings mit oberem Pyren von einem zuvor intakten Fc-Py²-Fc-Molekül bei 1.5 V und 50 pA. (a) Das grüne x weist auf die Positionierung der Spitze vor der Modifikation hin, während das blaue x auf die Stelle des Ferrocenes hinweist. (b) Modifiziertes Fc-Py²-Fc-Molekül nach Positionierung der Spitze bei 1.5 V für etwa 50 s. (c) Zeitlicher Verlauf der z-Auslenkung des Piezos zeigt eine Änderung der scheinbaren Höhe aufgrund der induzierten Modifikation am Doppeldecker-Molekül nach etwa 3 s.

Eine bewusste Modifikation der Diferrocen-Moleküle lässt sich auch bei den Fc-Py²-Fc-Molekülen anwenden. Während den Arbeiten am Doppeldecker-Molekül konnten stabile Messungen nur bei geringen Strömen von etwa 50 - 100 pA und innerhalb eines kleinen Spannungsfensters um -500 mV und +500 mV gewährleistet werden. Bei Spannungen um ± 100 mV treten laterale Veränderungen der Adsorptionspositionen der Moleküle auf. Höhere Ströme >100 pA oder Spannungen oberhalb ± 1.5 V führen hingegen zu starken Molekül-Spitzen-Wechselwirkungen, die die zuvor intakten Moleküle auf der Co-Oberfläche einseitig strukturell modifizieren oder gar gänzlich zerstört. In **Abbildung 41** ist eine entsprechende Messung präsentiert, bei welcher die STM-Spitze zunächst für etwa 50 s über der Co-Nanoinsel (markiert mit grünem x in **Abbildung 41a**) bei 1.5 V und 50 pA positioniert wurde. Bei gleichbleibenden Parametern wurde die STM-Spitze nach diesen 50 s über einem der Ferrocene (markiert mit blauem x in **Abbildung 41a**) positioniert. Dies führte nach kurzer Zeit (etwa 3 s) zu einer strukturellen Modifikation des Ferrocens, mit vermuteter Abspaltung eines oberen Cp-Rings und möglicherweise auch dem oberen Pyren, deren Resultat in **Abbildung 41b** zu erkennen ist. **Abbildung 41c** stellt den entsprechenden zeitlichen Verlauf der Höhe der Spitze dar. Diese zeigt nach anfänglicher Stabilisierung von 50 s der STM-Spitze auf der Co-Nanoinsel, nach nur wenigen Sekunden eine auffällige Veränderung der Höhe, nachdem die Spitze über eines

der Ferrocene positioniert wurde. Ob das gezeigte Resultat wirklich durch die Abspaltung des Cp-Rings mit dem oberen Pyren hervorgerufen wurde, lässt sich allerdings nicht eindeutig bestimmen und ist daher hier vorerst als spekulativ zu betrachten.

Aufgrund des eingeschränkten Spannungsbereichs sind nur topografische Abbildungen bis etwa ± 1.5 V möglich. Wie schon zuvor erwähnt, ist ein direkter Vergleich mit den Energieniveaus aus den Gasphasenberechnungen in **Abbildung 39** ohne Anwesenheit einer metallischen Oberfläche nicht repräsentativ. Dennoch sind die Zustände, die dem Fermi-Niveau näher stehen, aufgrund einer stärkeren Wechselwirkung mit einer Oberfläche eher den Zuständen des unteren Teils des Moleküls zuzuordnen. Mit einer Energielücke von etwa 3 eV in der Gasphase würden vorrangig Zustände des unteren Molekülteils in einem Spannungsintervall bis etwa ± 1.5 V abgebildet werden. Dies lässt den Schluss zu, dass die Zustände des oberen Teils des Doppeldecker-Moleküls erst bei noch höheren Spannungen $> \pm 1.5$ V auftreten. Diese Annahme wird auch von Callsen et al. in den DFT-Berechnungen unterstützt, da sich die Zustände des unteren Molekülteils näher am Fermi-Niveau befinden, als die schärferen des oberen Molekülteils [6]. Gestützt auf diesen Gedanken, ist die beobachtete Instabilität $> \pm 1.5$ V durch den oberen Teil des Doppeldecker-Moleküls zu erklären, was schließlich zu der vermuteten Abspaltung der Cp-Ringe mit dem oberen Pyren führt. Aufgrund der Instabilität $> \pm 1.5$ V lassen sich somit keine Zustände des oberen Teils des Doppeldecker-Moleküls abbilden. Bei genauerer Betrachtung befinden sich unter Berücksichtigung der Gasphasenrechnung in den unbesetzten Zuständen bei Spannungen > 1.5 V pyrenartige Zustände, auf die möglicherweise nicht zugegriffen werden kann. Im Zuge der Realisierung eines molekularen Spinfilters, spielt die Spinabhängigkeit des oberen isolierten Pyrens die ausschlaggebende Rolle für den Nachweis dieses Effekts, welcher nur unter Voraussetzung einer starken Hybridisierung des unteren Molekülteils stattfinden kann. Demzufolge erlauben Messungen bei Spannungen $< \pm 1.5$ V zwar keinen direkten Zugriff auf das obere Pyren, jedoch würde ein Nachweis zur Bildung eines molekularen Hybridmagneten, welcher speziell aus dem unteren Pyren und der Oberfläche gebildet wird, wichtige Informationen bereitstellen.

7.3.1 Modifikation als Ursache für Asymmetrie

Eine Identifikation der Asymmetrie, hervorgerufen durch eine direkte Modifikation, ist auch mit einem Vergleich zu Zhong et al. nicht eindeutig möglich [117]. Aus diesem Grund wurde zum Zwecke einer Vergleichsstudie das Fc-Py-Fc Molekül durch Marvin Metzlaars vom PGI-6 synthetisiert. Dieses Molekül leistet bei der Analyse asymmetrischer Strukturen einen entscheidenden Beitrag. In **Abbildung 42** ist eine schematische Darstellung der induzierten Modifikation an der Stelle eines der Ferrocene gezeigt, die zu einer Abspaltung des oberen Cp-Rings führt. Für einen effektiven Vergleich wurden die

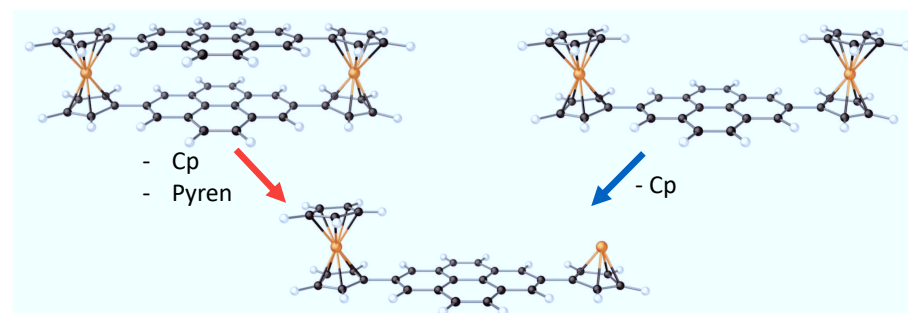


Abbildung 42: Schematische Darstellung der Fragmentierungen des Fc-Py²-Fc- und des Fc-Py-Fc-Moleküls. Durch Modifikation an einem der Ferrocene am Fc-Py²-Fc-Molekül wird einer der oberen Cp-Ringe vom Ferrocen mit dem oberen Pyren abgespalten und führt zum selben asymmetrischen Molekül wie die Abspaltung eines oberen Cp-Rings beim Fc-Py-Fc-Molekül. Die Illustrationen wurden von Marvin Metzelaars bereitgestellt.

Fc-Py-Fc-Moleküle hierfür ebenfalls auf einer Cu(111)-Oberfläche mit Co-Nanoinseln deponiert. Durch eine gewollte Modifikation an einer der Ferrocen-Stellen sollte das Erscheinungsbild der Zustandsdichten bei einer topografischen Messung bei gleichen Parametern ein identisches Abbild beider Moleküle liefern. Ein Unterschied sollte lediglich im Erscheinungsbild der Zustandsdichten intakter Fc-Py-Fc- zu Fc-Py²-Fc-Molekülen durch die Abwesenheit des oberen Pyrens erfolgen.

7.3.2 Vergleich mit Referenzmolekül Fc-Py-Fc

Damit ein aussagekräftiger Vergleich zum Fc-Py²-Fc-Molekül vorgenommen werden kann, bedarf es einer topografischen Abbildung zum Nachweis des fehlenden oberen Pyrens im Fc-Py-Fc-Molekül. Hierzu wurden die scheinbaren Höhen des auf Cu(111) adsorbierten Fc-Py-Fc-Moleküls bei steigenden Spannungen von 0.5 V bis 3.0 V und einem Tunnelstrom von $I_t = 50$ pA gemessen und miteinander verglichen. Die entsprechenden Messungen sind in **Abbildung 43a** präsentiert. Bei einer anfänglichen Spannung von 0.5 V zeigt sich das Fc-Py-Fc-Molekül als längliches Stäbchen ohne auffälligen Merkmale. Das dazugehörige Höhenprofil bei 0.5 V in **Abbildung 43b** bestätigt die über das ganze Molekül erstreckte homogene Verteilung der scheinbaren Höhe. Mit zunehmender Spannung wird ab etwa 2.0 V eine Vertiefung im Zentrum des Moleküls sichtbar, welche bei dieser Spannung für das Fc-Py²-Fc-Molekül auf Cu(111) nicht beobachtet wurde. Durch Hinzunahme des in **Abbildung 43c** gezeigten Höhenprofils bei 2.0 V, wird neben der erhöhten scheinbaren Höhe auch die gemessene Vertiefung ersichtlich. Bei weiterer Erhöhung der Spannung bis auf 3.0 V zeigt sich jedoch keine weitere Veränderung der messbaren Tiefe, wie das Höhenprofil in **Abbildung 43d** bestätigt. Nur die scheinbare

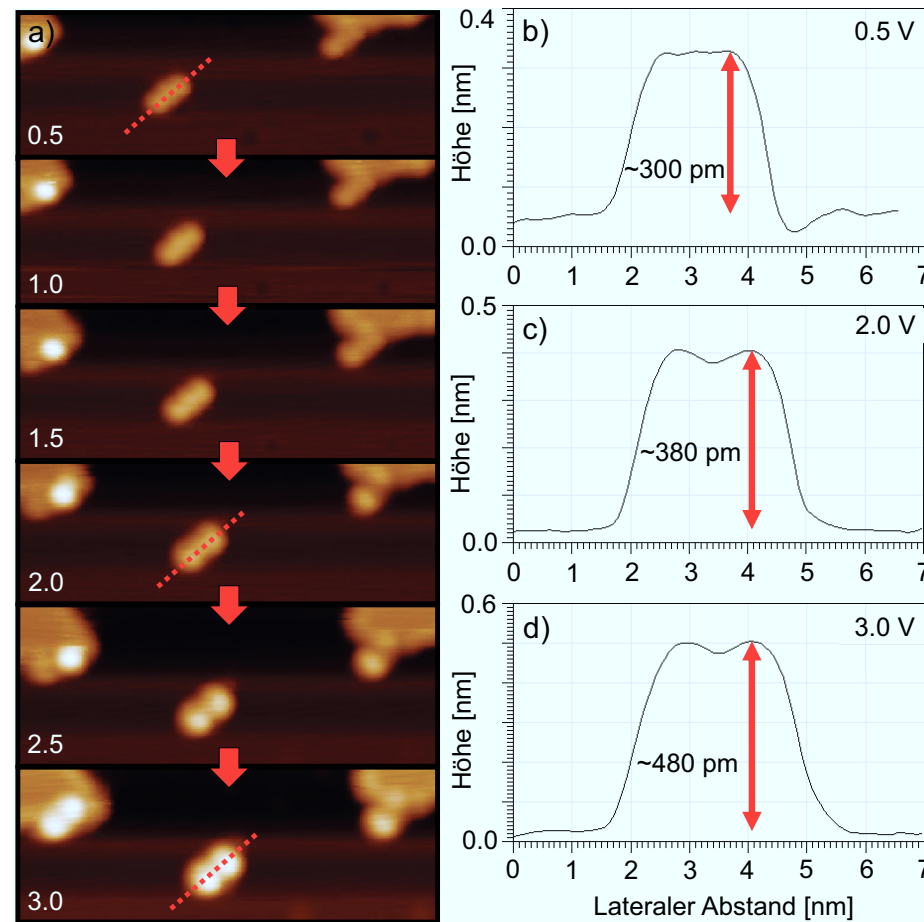


Abbildung 43: (a) Topografische Abbildung des Fc-Py-Fc-Moleküls auf Cu(111) bei ansteigender Spannung. Durch Zunahme der scheinbaren Höhe bei höheren Spannungen, wird eine Vertiefung im Zentrum des Moleküls deutlich, die dem fehlenden Pyren zuzuschreiben ist. In (b) ist noch keine Vertiefung zu erkennen. (c-d) zeigen anhand der Höhenprofile bei zunehmender Spannung die beobachtete Vertiefung, welche sich für $V > 2$ V nicht verändert ($V_{\text{bias}} = 0.5 \text{ V} - 3.0 \text{ V}$, $I_t = 50 \text{ pA}$).

Höhe wächst weiter an, da mit zunehmender Spannung weitere Molekülzustände zu I_t beitragen. Die Vertiefung an der Stelle des Pyrens ist, genau den Erwartungen entsprechend, auf das fehlende Pyren zurückzuführen. Damit lässt sich durch den Unterschied in der scheinbaren Höhe die An- oder Abwesenheit des oberen Pyrens sowie damit die Unversehrtheit der Moleküle bzw. ihren Defekt nachweisen.

Trotz des niedrigen Tunnelstroms sind stabile Abbildungen der Fc-Py-Fc-Moleküle auch ohne eine direkte Modifikation durch die Spitze nur bis zu bestimmten Spannungen mög-

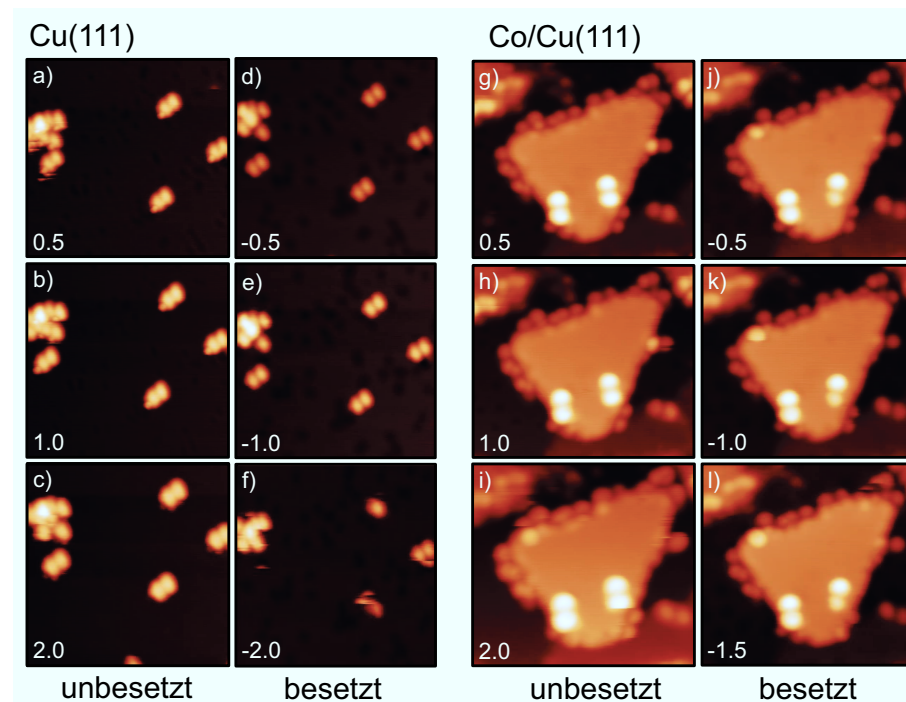


Abbildung 44: Topografische STM-Messungen der besetzten und unbesetzten Zustände von Fc-Py-Fc-Molekülen adsorbiert auf Cu(111) (a-f) und einer Co-Nanoinsel (g-l) bei gleichbleibenden Tunnelströmen von $I_t = 100$ pA und verschiedenen Spannungen.

lich. In **Abbildung 44** sind bei verschiedenen Spannungen aber gleichbleibendem Tunnelstrom $I_t = 100$ pA die besetzten und unbesetzten Zustände intakter Fc-Py-Fc-Moleküle auf Cu(111) (**Abbildung 44 (a-f)**) und Co/Cu(111) (**Abbildung 44 (g-l)**) gezeigt. Tendenziell stellt sich heraus, dass entgegen der Erwartungen eine höhere Empfindlichkeit gegenüber höheren Spannungen für die Fc-Py-Fc-Moleküle auf der Co-Oberfläche zu beobachten ist als für die Fc-Py-Fc-Moleküle auf Cu. Mit Fokus auf die unbesetzten Zustände beider Oberflächen, zeigt sich für die Fc-Py-Fc-Moleküle auf Co schon bei 2.0 V (**Abbildung 44i**) eine Beeinträchtigung, während bei gleicher Spannung auf der Cu(111)-Oberfläche (**Abbildung 44c**) noch eine wechselwirkungsfreie Abbildung möglich ist. Generell zeigte sich auch für die Cu(111)-Oberfläche eine Instabilität der Fc-Py-Fc-Moleküle bei Spannungen über 2.0 V. Abbildungen bei höheren Spannungen waren auf beiden Oberflächen daher in der Regel nicht realisierbar. Mit zunehmender negativer wie auch positiver Spannung kommt auf der Cu(111)-Oberfläche ein dominierendes Merkmal an der Stelle der Ferrocene zur Geltung. Eine Erklärung könnte eine Verschiebung der molekularen

Zustände liefern, welche sich aufgrund einer vermutlichen Hybridisierung mit der Co-Oberfläche zu Hybridzuständen ausbilden. Dies hätte zur Folge, dass es bei der Messung der Fc-Py-Fc-Moleküle schon bei niedrigeren Spannungen, zu Wechselwirkungen mit den Hybridzuständen kommen kann. Im Falle der auf der Cu(111)-Oberfläche physisorbierten Fc-Py-Fc-Moleküle würden somit eher molekulartige Zustände verbleiben, die energetisch an denen der im Korrelationsdiagramm angegebenen Energiewerten der Energielücke angelehnt sind. Demzufolge würden diese Zustände erst bei höheren Spannungen adressiert werden und zu einer dementsprechenden Modifikation führen. Im Gegensatz zum Fc-Py²-Fc-Molekül, sind bei allen gezeigten Spannungen in **Abbildung 43** auf der Cu(111)-Oberfläche ferrocenbetonte Merkmale zu erkennen. Durch Abwesenheit des oberen Pyrens erscheinen Zustände der Ferrocene betonter. Durch das fehlende Pyren zeigt sich eine eindeutige Vertiefung von etwa 40 pm im Zentrum des Moleküls, die beim Fc-Py²-Fc-Molekül auf Cu(111) (siehe **Abbildung 40**) bei gleicher Spannung nicht zu beobachten ist. Mit Blick auf die Fc-Py-Fc-Moleküle, nun allerdings auf der Co-Oberfläche, findet sich ebenfalls ein markanter Unterschied im Zentrum des Moleküls. Hier wirkt sich die Abwesenheit des Pyrens bei gleicher Spannung stärker auf die Vertiefung aus, als sie für die Fc-Py²-Fc-Moleküle auf der Co-Oberfläche beobachtet wurde. Während die Vertiefung zuvor mit etwa 60 pm nicht eindeutig einer geringeren Zustandsdichte des Pyrens zugewiesen werden konnte, weist die beim Fc-Py-Fc-Molekül gemessene deutlich größere Vertiefung von etwa 95 pm, auf Hybridisierungseffekte hin. Aufgrund der eindeutigen Tatsache, dass die am Fc-Py-Fc-Molekül gemessene geringere scheinbare Höhe auf die Abwesenheit des Pyrens zurückzuführen ist, lässt sich die Ursache der unterschiedlichen scheinbaren Höhen des Fc-Py²-Fc-Moleküls auf der Cu(111)-Oberfläche verglichen mit der Co-Oberfläche konkretisieren. Die dort festgestellte Vertiefung ist nun eindeutig einer starken Hybridisierung des speziell unteren Teils des Doppeldeckers mit der Co-Oberfläche zuzuordnen, die die Leitfähigkeit des oberen Pyrens verringert und wodurch es sich damit um einen rein elektronischen Effekt handelt. Diese Aussage wäre ohne den Vergleich von Fc-Py²-Fc zu Fc-Py-Fc nicht möglich gewesen und beweist, dass das obere Pyren des Doppeldeckers durch die Wechselwirkung mit dem unteren Pyren des Doppeldeckers aufgehoben wird. Es kann angenommen werden, dass die Zustandsdichte des unteren Pyrens durch die starke Hybridisierung dermaßen verändert wird, dass die in der Gasphase herrschende Kopplung der senkrecht zwischen den beiden Pyrenen verlaufenden π -Systeme geschwächt wird oder möglicherweise sogar vollständig verloren geht (Schemazeichnung **Abbildung 51** im späteren Kapitel 7.4).

Zur vollständigen Identifikation des Endresultats der Modifikation beider Moleküle gibt **Abbildung 45** einen größeren Aufschluss. Aus jeweils unterschiedlichen STM-Messungen sind zum einen eine bewusste Modifikation des Fc-Py²-Fc-Moleküls von **(a)**

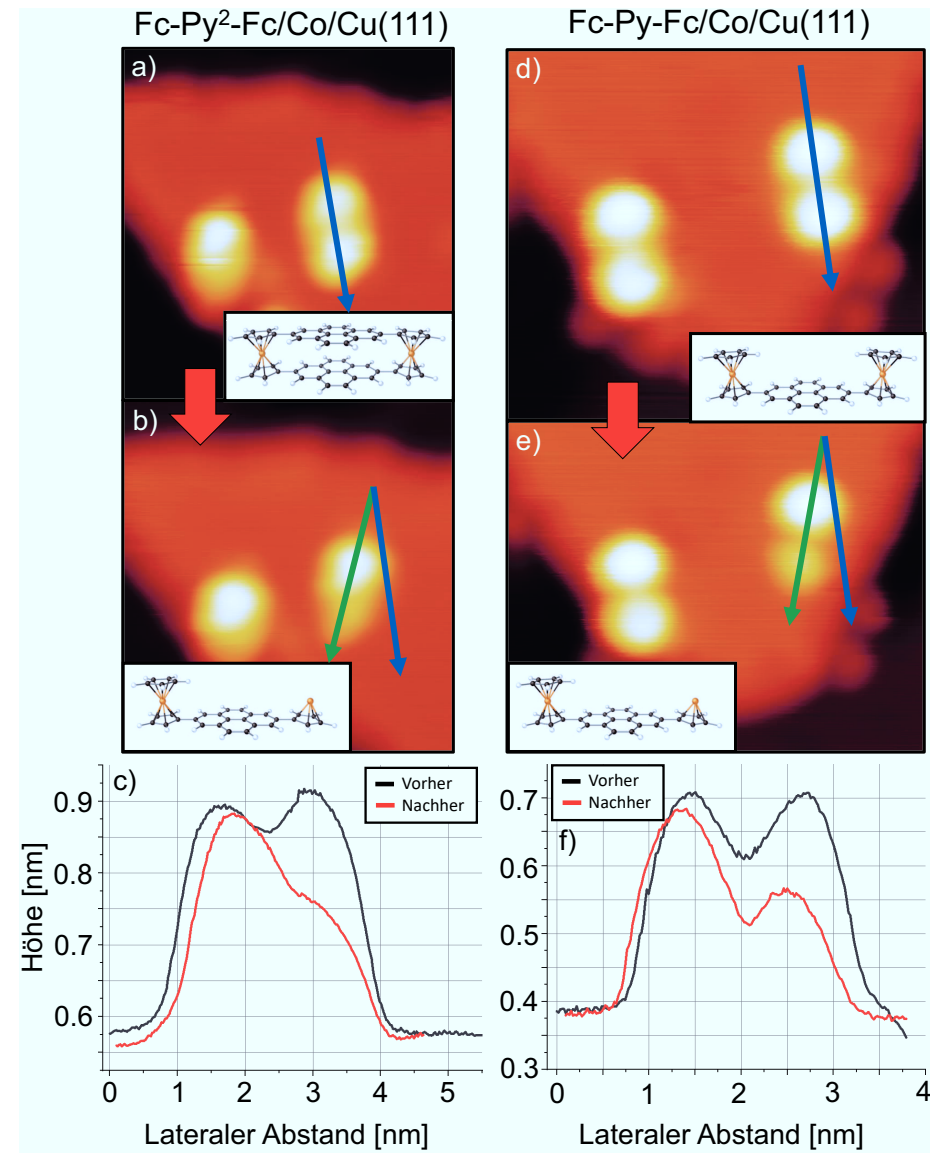


Abbildung 45: Induzierte Modifikation/Manipulation des Fc-Py²-Fc-Moleküls von (a) zu (b) und dazugehörigem Höhenprofil in (c) und des Fc-Py-Fc-Moleküls von (d) zu (e) mit dazugehörigem Höhenprofil in (f) bei jeweils $V_{\text{bias}} = -2.0$ V und $I_t = 50$ pA. In beiden Fällen erscheinen die Moleküle nach der Manipulation um $\approx 20^\circ$ gegenüber ihrer ursprünglichen Position des intakten Moleküls verdreht. Aus beiden Molekülspezies lässt sich durch Modifikation/Manipulation das selbe Endprodukt erzeugen (vergleiche **Abbildung 42**).

nach **(b)** und zum anderen ein dazugehöriges Höhenprofil in **(c)** gezeigt. Das Höhenprofil veranschaulicht, verursacht durch die Modifikation, eine Reduzierung der scheinbaren Höhe um etwa $1/3$ an der Stelle des Ferrocens. Diese Reduzierung der scheinbaren Höhe um $1/3$ wurde auch am Beispiel der Cp Abspaltung eines Ferrocens von Zhong et al. beobachtet [117]. Gemäß dem Fragmentierungsschema aus **Abbildung 42** würde somit auch eine Reduzierung der scheinbaren Höhe von etwa $1/3$ im Falle des Fc-Py-Fc-Moleküls, zu einer ähnlichen Abbildung führen. Auf diese Vermutung hin wurde für das Fc-Py-Fc-Molekül eine zu Zhong et al. analoge Messung mit bewusster Modifikation des Moleküls durchgeführt. Wie in **Abbildung 45d** nach **e** gezeigt ist, führte diese ebenfalls zu einer Reduzierung der scheinbaren Höhe an der Stelle des Ferrocens. Wie auch schon beim Fc-Py²-Fc-Molekül ist im Höhenprofil (**Abbildung 45f**) eine Reduzierung um etwa $1/3$ der scheinbaren Höhe zu erkennen. Die leichte Abweichung beider Höhenprofilen lässt sich durch das jeweilige Auflösungsvermögen der STM-Spitze erklären. Dieses hat im Höhenprofil des Fc-Py²-Fc-Moleküls eine detailliertere Abbildung nicht zugelassen. Nichtsdestotrotz zeigt sich nach bewusster Modifikation beider Moleküle ein sehr ähnliches und vergleichbares Abbild, welches unter Hinzunahme der Publikation von Zhong et al. auf die Abspaltung eines oberen Cp-Rings für das Fc-Py-Fc-Molekül und eine Abspaltung des oberen Cp-Rings mit dem oberen Pyren zurückzuführen ist. Bei allen Messungen zur Modifikation der Moleküle konnten die abgespaltenen Fragmente nicht in der Nähe des betroffenen Moleküls gefunden werden. Es ist anzunehmen, dass die Fragmente entweder weit außerhalb des Messbereichs aufzufinden sind oder sich auf die STM-Spitze absetzen. Der Nachweis für Ersteres ist schwierig zu realisieren. Als Anzeichen einer direkten Aufnahme des Cp-Rings mit der Spitze zeigte sich jedoch nie eine Veränderung der STM-Spitze. Diese würden aus einer Änderung der Abbildungseigenschaften der STM-Spitze bei den topografischen Messungen hervorgehen. Nach jeder Modifikation zeigte sich eine zusätzliche Änderung der Adsorptionsposition bei beiden Molekülen. Entlang der mit dem blauen Pfeil gekennzeichneten Ausrichtung beider Moleküle in **Abbildung 45b** und **e** ist nach der Modifikation eine Drehung um das unbeeinflusste Ferrocen von etwa $\approx 20^\circ$ zu beobachten, wie der grüne Pfeil veranschaulicht. Die Drehung lässt keine einfache Übereinstimmung mit dreizähligen Symmetrie des Co-Gitters zu, sondern zwingt die Moleküle in eine inkommensurable Position. Ob diese Konfiguration eine zusätzliche ausschlaggebende Rolle für die Änderung der scheinbaren Höhe in beiden Molekülen ist, konnte während der Arbeiten an beiden Systemen nicht festgestellt werden.

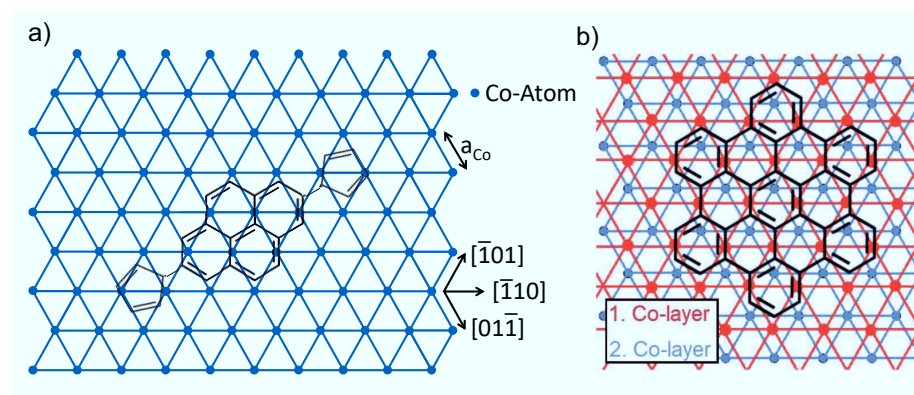


Abbildung 46: (a) Adsorptionsmodell für ein Fc-Py²-Fc-Molekül auf einer Co(111)-Oberfläche. Genauso wie bei Pyren ist zu beachten, dass die Adsorptionsposition nicht experimentell bestimmt werden konnte, sondern sich anhand der an Atodiresei et al. angelehnten Brückenposition der C-Ringe, wie sie in (b) am Beispiel des HBC-F₆ auf zwei Lagen Co(111) in DFT-Berechnungen dargestellt sind, orientiert. Die HBC-F₆ Modell wurde aus der Masterarbeit von T. Pradella entnommen [109].

7.3.3 Adsorptionsmodell für das Fc-Py²-Fc/Co(111)-System

In **Abbildung 46a** ist mit Hinzunahme der Berechnungen der Adsorptionspositionen von HBC-F₆ adsorbiert auf 2 ML Co(111) auf Cu(111) von der Arbeitsgruppe Atodiresei (**Abbildung 46b**) die wahrscheinlichste Adsorptionspositionen für das Fc-Py²-Fc-Molekül gezeigt [109]. Die Berechnungen ergeben eine Adsorption der C-Ringe auf den Brückenpositionen als energetisch günstigste Position, ähnlich zum Adsorptionsmodell von Pyren auf 2 ML Fe auf W(110) (siehe **Abbildung 26** in Kapitel 5.5.3). Für die Adsorption des Fc-Py²-Fc-Moleküls auf einer Co-Oberfläche zeigt sich mit Bezug auf den Nächster-Nachbar-Abstand von Co ($a_{Co(111)} = 2.51 \text{ Å}$ [119]) eine außerordentlich passende Übereinstimmung zwischen der Länge des Fc-Py²-Fc-Moleküls mit $b_{Fc-Py^2-Fc} = 12.46 \text{ Å}$ und dem Co-Gitter. Die Länge des Moleküls und das Fünffache des Nächster-Nachbar-Abstands des Co-Gitters stimmen mit einer Abweichung von nur 1%, überein. Bei dieser Adsorptionsgeometrie sind sowohl die unteren Cyclopentane der beiden Ferrocene als auch die vier Benzolringe des unteren Pyrens auf den Brückenpositionen der Co-Atome angeordnet und treten gemäß der dreifachen Symmetrie der Co-Oberfläche um 30° verdreht zu den Kristallachsen des Co-Gitters in drei Richtungen auf. Daraus folgt eine senkrecht zur Kante der Co-Inseln ausgerichtete Orientierung der Fc-Py²-Fc-Moleküle. Außerdem zeigt das Modell eine hochsymmetrische Adsorption, bei der alle Ringe die örtliche Umgebung wahrnehmen, was zu einer symmetrischen Ladungsverteilung entlang der langen Molekülachse führt. Dies wurde für alle intakten Fc-Py²-Fc-Moleküle beobachtet. Das Modell lässt sich analog auf das Fc-Py²-Fc/Cu(111)-System anwenden.

Auch hier besteht zwischen dem fünffachen Nächster-Nachbar-Abstands von Cu(111) ($a_{\text{Cu(111)}}=2.56 \text{ \AA}$ [120]) und der Länge des Fc-Py²-Fc-Moleküls eine gute Übereinstimmung (2.7% Abweichung).

7.3.4 STS von Fc-Py²-Fc auf Cu(111) und Co/Cu(111)

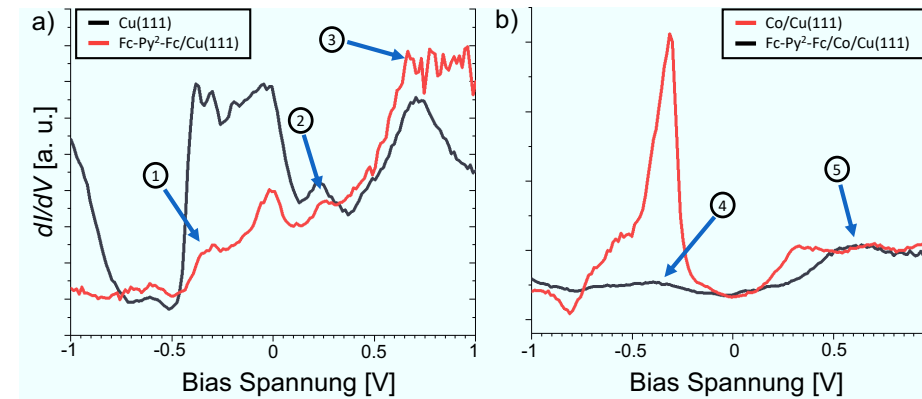


Abbildung 47: Gemitteltes (a) Cu(111)-Spektrum und Fc-Py²-Fc/Cu(111). (b) Co-Spektrum auf einer Cu(111)-Oberfläche und Fc-Py²-Fc-Moleküls auf Co/Cu(111) an der Position des oberen Pyrens. Die Pfeile 1-5 markieren die wesentlichen Peaks.

Innerhalb eines Spannungsintervalls von -1 V bis +1 V konnten trotz tunnelstromabhängiger Instabilität dI/dV -Spektren der Fc-Py²-Fc-Moleküle auf den Co-Inseln gemessen werden. Diese wurden zuvor durch die Wasserstoffdesorptionstechnik von Sicot et al. gereinigt. **Abbildungen 47a** und **b** zeigen jeweils gemittelte Spektren von (a) Cu(111) und Fc-Py²-Fc/Cu(111) und (b) Co/Cu(111) und Fc-Py²-Fc/Co/Cu(111). Die Molekülspektren wurden im Zentrums des Moleküls aufgenommen. Für Cu(111) (schwarz in **Abbildungen 47a**) ist bei $\approx -400 \text{ mV}$ der charakteristische Peak des Oberflächenzustands zu identifizieren. Das Spektrum des Fc-Py²-Fc-Moleküls zeigt an der Stelle des Cu(111)-Oberflächenzustands einen stark unterdrückten Zustand (1), der auch mit dem adsorbierten Molekül an derselben energetischen Position liegt. Dies könnte daran liegen, dass der Oberflächenzustand bei Cu(111) kaum durch das Molekül beeinträchtigt wird, und das Molekül somit nur als erhöhte bzw. breite Tunnelbarriere fungiert. Dies kann die reduzierte Leitfähigkeit zur Folge haben. Innerhalb der besetzten Zustände sind keine weiteren Merkmale, die dem Molekül zuzuschreiben sind, zu sehen. Demnach sind molekulare Zustände erst bei höheren Spannungen zu detektieren. Im Bereich der unbesetzten Zustände findet sich eine Übereinstimmung des Peaks bei $\approx 250 \text{ mV}$ (2) für Cu(111) und dem Fc-Py²-Fc-Molekül. Auch der Zustand bei $\approx 660 \text{ mV}$ (3) ist nicht eindeutig dem Fc-Py²-Fc-Molekül zuzuordnen, da dieser sich ebenfalls mit dem Zustand

von Cu(111) deckt. Tendenziell besteht die Möglichkeit, dass sich innerhalb des gemessenen Spannungsintervalls keine molekularen Zustände befinden, da die HOMO-LUMO Energielücke möglicherweise das Spannungsintervall übersteigt. Dies spricht für eine schwache Wechselwirkung und würde einer Physisorption entsprechen, was für die Cu(111)-Oberfläche auch zu erwarten wäre. Mit Blick auf **Abbildungen 47b** ist der charakteristische d-Peak von Co bei ≈ -315 mV in den besetzten Zuständen zu verzeichnen. Für das dI/dV -Spektrum des Fc-Py²-Fc-Moleküls weist die Zustandsdichte eine größere Veränderung auf als es für Cu(111) der Fall ist. Die auffälligsten Merkmale liegen zum einen bei -395 mV und zum anderen bei $\approx +640$ mV. Bei -395 mV (4) zeigt sich ein verbreiteter Zustand, der den d-Zustand von Co als stark unterdrückt erscheinen lässt. Die Verbreitung des Zustands spricht entweder für eine starke Hybridisierung mit der Co-Oberfläche oder ist, ähnlich wie bei der Betrachtung des Fc-Py²-Fc-Moleküls auf Cu(111), einer geringeren Leitfähigkeit zuzuordnen, da das Molekül bei diesen Spannungen über keine Zustände verfügt und lediglich als Tunnelbarriere mit reduzierter Leitfähigkeit fungiert. Selbst wenn es sich um Hybridzustände handeln würde, ist dieser Zustand (bei -395 mV) nicht eindeutig zu identifizieren. Aus den Gasphasenrechnungen geht hervor, dass sich in den besetzten Zuständen, Mischzuständen von überlagerten Ferrocen und Pyren Zuständen ausbilden, die eine Separation der Zustände ohne Zuhilfenahme von Dichte-Funktional-Theorie-Rechnungen (DFT-Rechnungen) unmöglich machen. Anders sieht es für den Zustand bei ≈ 640 mV (5) aus. Hier zeigt sich eine starke Verschiebung des Zustands bei ≈ 330 mV zu ≈ 640 mV. Unter zusätzlicher Betrachtung der feststellbaren Zustandsverbreiterung, ist es möglich hier von einem Hybridzustand auszugehen. Durch die unbekannte Lage der HOMO-LUMO Energielücke relativ zum Fermi-Niveau, wäre für den Fall einer starken Hybridisierung mit der Co-Oberfläche, die Ausbildung eines Hybridzustands an dieser Stelle prinzipiell möglich. Demzufolge würde der hypothetische Hybridzustand am ehesten einem des unteren Pyrens entsprechen.

7.3.5 Spinpolarisierte Abbildung der Fc-Py²-Fc-Moleküle

Mit Berücksichtigung aller zuvor gesammelten Resultate, die sich bislang nur mit den elektronischen Eigenschaften des Fc-Py²-Fc-Moleküls befasst haben, folgen nun STM-Messungen, welche einen Informationsgewinn bezüglich der magnetischen Eigenschaften liefern. Diese wurden unter Anlegen eines externen Magnetfeldes erzielt. **Abbildung 48** zeigt zwei dI/dV -Karten, gemessen bei einem Magnetfeld von ± 1.0 T bei $V_{\text{bias}} = -500$ mV und $I_t = 1.0$ nA. Bei dieser Spannung ist die magnetische Asymmetrie der d-Zustände von Co stark erhöht, was eine eindeutige Identifikation der Spinpolarisation der Co-Nanoinseln in den dI/dV -Karten ermöglicht. Trotz der zuvor erwähnten Instabilität bei Tunnelströmen $I_t > 100$ pA gelang es bei sehr zeitintensiven dI/dV -Messungen von vielen

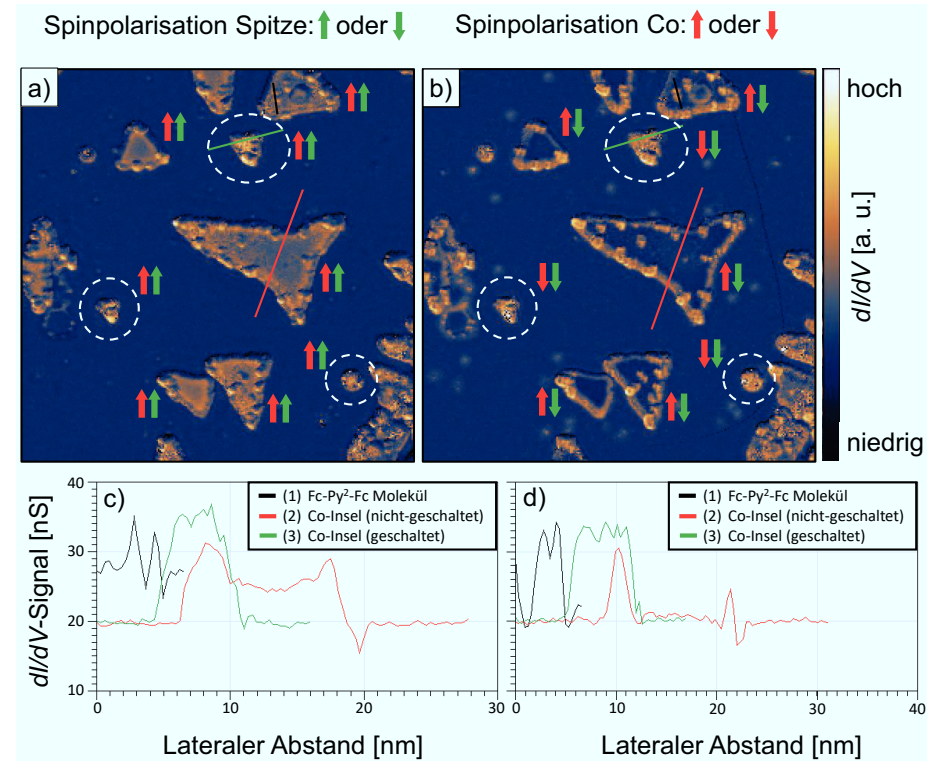


Abbildung 48: dI/dV -Karten einer mit Fc-Py²-Fc bedeckten Co-Inseln auf Cu(111) für (a) parallele und (b) antiparallele Magnetisierungsorientierungen zwischen Spitze (Pfeile in rot) und Co-Inseln (Pfeile in grün) mit dazugehörigen in (c) und (d) gezeigten, differentiellen Leitfähigkeitsprofilen. Die Umkehrung der Magnetisierung der magnetischen Spitze zwischen den beiden Zuständen wurde bei ± 1.0 T durchgeführt. Die in weiß eingekreisten Inseln schalteten während der Polaritätsänderung des Magnetfeldes ($V_{\text{bias}} = -500$ mV, $I_t = 1.0$ nA; Lockin: $f_{\text{mod}} = 917$ Hz, $V_{\text{mod}} = 20$ mV).

Stunden (>6 h) pro Karte, stabile Messungen zu realisieren. Möglicherweise besteht ein Zusammenhang zwischen der Rastergeschwindigkeit und einer Modifikation des Fc-Py²-Fc-Moleküls. So wäre es denkbar, dass bei schnelleren Rastergeschwindigkeiten, wie sie bei typischen topografischen STM-Messungen angewandt werden, die Spitze an der Stelle des Cp-Rings hängen bleibt und diesen zusammen mit dem Pyren daraufhin abreißt. Dabei wäre zusätzlich denkbar, dass das Molekül entlang der gerasterten Richtung der Spitze um 20° verdreht wird. Alle in der STM-Messung ersichtlichen Co-Nanoinseln wurden zuvor durch die genannte Wasserstoffdesorptionstechnik aus Kapitel (6.2.3) gereinigt.

Die Messungen in den **Abbildungen 48a** und **b** zeigen eine Gruppe von mehreren unterschiedlich großen Co-Inseln verschiedener Stapelfolgen. Jede dieser Inseln besitzt ein Koerzitivfeld H_K , welches durch die individuelle Größe jeder Insel bestimmt ist

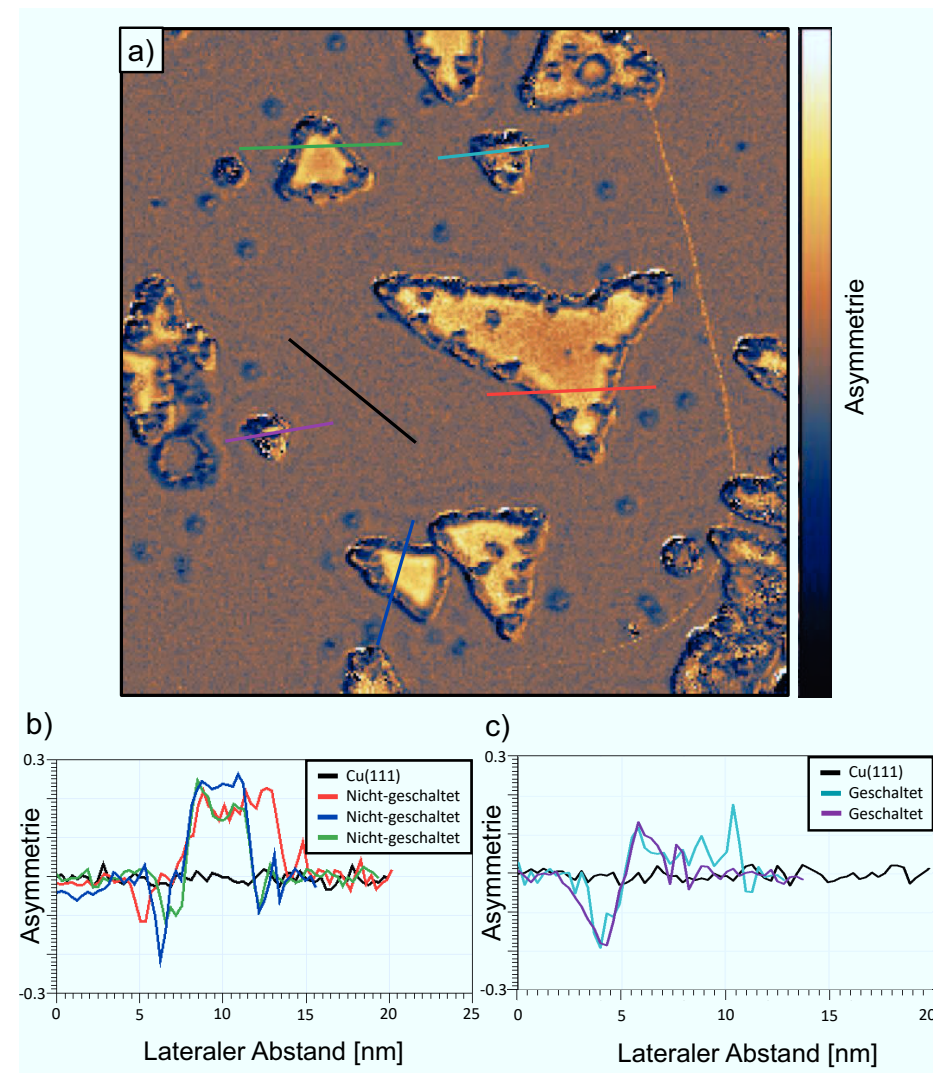


Abbildung 49: (a) Berechnete Spinasymmetrie-Karte auf Basis der zuvor gezeigten dI/dV -Karten aus Abbildung 48 gemäß Gleichung (31). (b) Asymmetrie Profile der nicht-geschalteten Co-Nanoinseln mit Cu(111) Referenz und (c) der geschalteten Co-Nanoinseln mit Cu(111) Referenz.

und in erster Näherung mit der Größe der Inseln steigt. Anhand der zu erkennenden Kontraständerung zwischen den beiden Messungen, ist der Messung in **Abbildung 48a** eine parallele Konfiguration aller Inseln zuzuordnen, da alle Co-Nanoinseln eine hohe Leitfähigkeit (helle Fläche) aufweisen. Durch Änderung der Polarität des Magnetfeldes zeigen Kontraständerungen in **Abbildung 48b**, dass entweder die Magnetisierung der Mehrheit der Inseln um-magnetisiert haben und/oder möglicherweise die Cr-Spitze selbst geschaltet hat. Mit Augenmerk auf die weiß eingekreisten Inseln, zeigt sich, dass ausschließlich die großen Inseln eine Kontrastveränderung vollzogen haben. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die kleinen Inseln zusammen mit der Spitze geschaltet haben. Zum Vergleich sind abhängig von den Ausrichtungen der Magnetisierungen der Co-Nanoinseln in **Abbildungen 48c** und **d** Profile der differentiellen Leitfähigkeit an verschiedenen Stellen im Messbereich aufgetragen. Diese geben Aufschluss darüber, ob sich die differentielle Leitfähigkeit nach der Änderung des angelegten Magnetfelds (± 1 T) verändert hat. Vergleicht man die differentielle Leitfähigkeit der größten Inseln in der Mitte (rotes Profil) miteinander, kann eine signifikante Veränderung des dI/dV -Signals festgestellt werden. Im Vergleich dazu, ist für eine der kleinen Inseln (grünes Profil) eine nur sehr geringe Änderung der differentiellen Leitfähigkeit festzustellen. Dies führt zwangsläufig dazu, dass die Cr-Spitze aufgrund des externen Magnetfeldes geschaltet haben muss. Mit einer genaueren Betrachtung für eines der Fc-Py²-Fc-Moleküle zeigt sich auch hier in der differentiellen Leitfähigkeit (schwarzes Profil in **Abbildungen 48c** und **d**), eine auffällige Veränderung. Um die Ergebnisse genauer interpretieren zu können wird die spinabhängige Asymmetrie auf Basis der beiden dI/dV -Karten, mit Hilfe von

$$A = \frac{dI/dV_{AP} - dI/dV_P}{dI/dV_{AP} + dI/dV_P} \quad (31)$$

bestimmt, wobei $(\frac{dI}{dV_P}) \hat{=} + 1$ T und $(\frac{dI}{dV_{AP}}) \hat{=} - 1$ T entspricht. Daraus resultiert die in **Abbildungen 49a** errechnete spinasymmetrische Karte. Diese bestätigt eine Veränderung der differentiellen Leitfähigkeit der nicht geschalteten Inseln in **Abbildungen 49b** durch eine von Null verschiedene Wertveränderung. Als Referenz dient das in schwarz dargestellte Profil der Cu(111)-Oberfläche, die keine Veränderung in den magnetischen Eigenschaften zeigt. Genauso zeigt **Abbildungen 49c** das die geschalteten Inseln sich an die Cu(111)-Referenz (ebenfalls in schwarz) anlehnen.

Abbildungen 50a zeigt einen Ausschnitt aus der Spinasymmetrie-Karte an einer der Co-Inseln mit zwei möglichst zentral adsorbierten Fc-Py²-Fc-Molekülen. Das in **Abbildungen 50b** dargestellte Asymmetrie Profil zeigt an den Stellen der Ferrocene eine negative Spinpolarisation, die entgegengesetzt zu jener der Co-Inseln ist. Dies ist ein eindeutiger Nachweis für die Bildung eines molekularen Hybridmagneten in den Ferrocenen. Für das im Zentrum befindliche Pyren zeigt sich jedoch keine Spinpolarisation

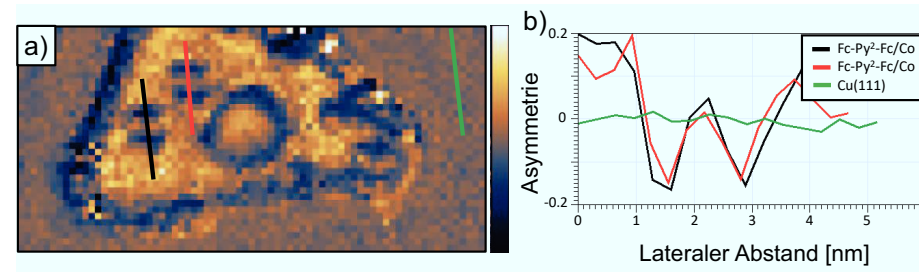


Abbildung 50: (a) Fokussierter Ausschnitt auf die Fc-Py²-Fc-Moleküle aus der berechneten spinasymmetrischen Karte. (b) Asymmetrie Profile der zwei Fc-Py²-Fc-Moleküle mit Cu(111) Referenz (spinasymmetrische Karte bei -500 mV). Im Zentrum des Moleküls ist eine Polarisierung $P \approx 0$ festzustellen, während hingegen an den Stellen der Ferrocene die Polarisierung invertiert ist.

bei -500 mV. Zwar konnte für diese Energie keine Spinpolarisation des oberen Pyrens festgestellt werden, jedoch besteht durchaus die Möglichkeit, dass bei anderen Energien eine Spinpolarisation vorliegt.

7.4 Zusammenfassung

Innerhalb dieses Kapitels wurde das Fc-Py²-Fc Doppeldecker-Molekül mittels (SP-)STM und STS auf ferromagnetischen Co-Nanoinseln auf Cu(111) untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass eine erfolgreiche Deposition intakter Doppeldecker-Moleküle erreicht wurde. Aufgrund der kommensurablen Adsorption des Moleküls entlang der Hauptkristallachsen beider Oberflächen, zeigen sich drei Adsorptionspositionen des Fc-Py²-Fc-Moleküls entlang der Hauptkristallachsen der Oberflächen. Für die Adsorption auf der Cu(111)-Oberfläche erscheinen die Fc-Py²-Fc-Moleküle als Stäbchen ohne auffällige Merkmale. Auf den Co-Nanoinseln erscheinen alle gemessenen Fc-Py²-Fc-Moleküle ebenfalls als Stäbchen mit einer Vertiefung an der Stelle des Pyrens, die auf die Chemisorption mit der Co-Oberfläche zurückzuführen ist.

Im Laufe der Messungen zeigte sich schon bei geringen Spannungen eine hohe Instabilität, welche zu einer Modifikation des Doppeldecker-Moleküls führte. Hohe Ströme >100 pA oder Spannungen oberhalb ± 1.5 V führen zu starken Molekül-Spitzen-Wechselwirkungen, die die zuvor intakten Moleküle auf der Co-Oberfläche einseitig strukturell modifizieren oder gar gänzlich zerstören. Das Molekül lässt sich somit auch bewusst modifizieren. Bei der Modifikation handelt es sich um eine Abspaltung eines der oberen Cp-Ringe der Ferrocene mit Pyren, welche in Übereinstimmung zu den Beobachtungen von Zhong et al. steht [117]. Deshalb sind sowohl STS-Spektren als auch STM-Messungen nur in einem eingeschränkten Spannungsbereich durchgeführt worden,

da das Molekül sonst modifiziert worden wäre. Demnach sind aufgrund der großen HOMO-LUMO-Energielücke des Fc-Py²-Fc-Moleküls in Gasphase von ≈ 3 eV, vornehmlich Zustände des unteren Teils des Fc-Py²-Fc-Moleküls adressiert worden, weshalb Informationen zum oberen Teil des Moleküls nur eingeschränkt gewonnen werden konnten. Die gezeigten STS-Spektren weisen für adsorbierte Fc-Py²-Fc-Moleküle auf Cu(111) auf eine Physisorption hin, da neben dem unterdrückten Cu(111)-Oberflächenzustand keine signifikanten Veränderungen, die durch das adsorbierte Molekül induziert werden könnten, zu beobachten sind. Für Fc-Py²-Fc/Co hingegen zeigt sich ein stark verbreiteter Peak (≈ 640 mV) in den unbesetzten Zuständen, welcher gegenüber der reinen Co-Oberfläche stark verschoben ist und den *d*-Zustand auf Co unterdrückt. Dies weist möglicherweise auf eine starke Hybridisierung des unteren Teils des Doppeldecker-Moleküls hin. Zu Vergleichszwecken wurde das Fc-Py-Fc-Molekül, welches sich durch das Fehlen des oberen Pyrens von dem Fc-Py²-Fc-Molekül unterscheidet, herangezogen. Es konnte festgestellt werden, dass die beobachtete Vertiefung im Zentrum des Fc-Py²-Fc-Moleküls durch die starke Hybridisierung hervorgerufen, wodurch die lokale Leitfähigkeit verringert wird. Die magnetischen Daten zum Fc-Py²-Fc-Molekül zeigen anhand der spinabhängigen Asymmetriekarte, dass die Ferrocen-Anteile des Moleküls bei -500 mV eine invertierte Spinpolarisation gegenüber den Co-Inseln aufweisen und somit einen molekularen Hybridmagneten ausbilden. Diese Beobachtungen decken sich mit den theoretischen Berechnungen von Atodiresei et al. zur vorhergesagten Spininversion eines auf einem aromatischen Molekül-basierten molekularen Hybridmagneten [32]. Im Zentrum des Moleküls, an der Stelle des oberen Pyrens, zeigt sich jedoch keine Spinpolarisation. Demzufolge ist es durchaus möglich, dass durch die starke Hybridisierung des unteren Pyrens im Doppeldecker-Molekül, kein direkter Überlapp der beiden π -Systeme beider Pyrene mehr stattfindet.

Abbildungen 51 zeigt eine sehr stark vereinfachte Illustration, welche lediglich zur vereinfachten Vorstellung der zuvor formulierten Annahme dient. Die Illustration zeigt in **(a)** einen Überlapp zwischen den beiden ausgedehnten π -Systemen der Pyrene, weil der Pyren-Pyren-Abstand von 3.321 Å kleiner ist als der van-der-Waals-Abstand (3.4 Å). Durch die starke Hybridisierung des unteren Pyrens mit der ferromagnetischen Oberfläche, wird das π -System soweit verändert, wie in **(b)** zu sehen ist, dass kein Überlapp mehr zwischen den π -Systemen der Pyrene besteht. Daraus folgt zwar ein induziertes magnetisches Moment in den Hybriden, bestehend aus dem unteren Pyren und den direkt darunterliegenden Ferromagnetischen Atomen, jedoch bleibt das obere Pyren unbeeinträchtigt, weshalb keine effektive Spinpolarisation nachgewiesen werden konnte. Trotzdem besteht immer noch die Chance, dass eine Spinpolarisation des oberen Pyrens besteht, da die gezeigte Spinasymmetrie des Fc-Py²-Fc-Moleküls lediglich bei -500 mV

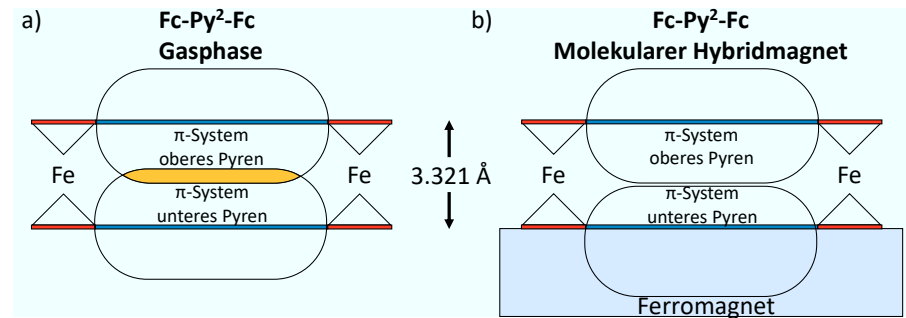


Abbildung 51: Stark vereinfachte Illustration der Seitenansicht eines Fc-Py²-Fc-Moleküls zur Veranschaulichung der Überlappung (gelb) der π -Systeme beider Pyrene (Pyrene: blau, Ferrocene: rot) innerhalb des Doppeldecker-Moleküls. (a) In der Gasphase zeigt sich mit einem Pyren-Pyren-Abstand von $3.321 \text{ \AA}$ ein kleiner Überlapp der π -Orbitale. (b) Die starke Hybridisierung zwischen dem unteren Teil des Doppeldecker-Moleküls mit der ferromagnetischen Oberfläche führt zu einer Entkopplung beider π -Systeme.

aufgezeichnet wurde. Diese gewählte Spannung erlaubt eine besonders gute Detektion der Spinpolarisation der Co-Nanoinseln, muss jedoch keine gut gewählte Spannung zur Detektion der Hybridzustände sein. Eine größere Bandbreite von verschiedenen Spannungen würde einen besseren Aufschluss über die magnetischen Eigenschaften des oberen Pyrens vermitteln. Auch hätten DFT-Berechnungen einen weitreichenderen Einblick zu Lage der Hybridzustände und den spinpolarisierten Zuständen des oberen Pyrens gegeben, welche eine zielgerichtete Messung der Hybridzustände erlaubt hätte und zu Vergleichszwecken herangezogen werden können. Solche Rechnungen könnten auch das Modell der hybridisierungs-induzierten Entkopplung der beiden Pyrene (**Abbildungen 51**) bestätigen oder verwerfen. Aufgrund der vielen Komplikationen bei der chemischen Synthese der Fc-Py²-Fc-Moleküle und der limitierten Zeit konnten nur wenige spinpolarisierte Messdaten aufgezeichnet werden.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Die ursprüngliche Motivation für die vorliegende Doktorarbeit war zu überprüfen, ob und wie der theoretisch vorgeschlagene Spinfiltereffekt an einem einzelnen Doppeldecker-molekül experimentell nachgewiesen werden kann. Dazu bedurfte es eines speziell desig-nierten Moleküls, in dem zwei π -Systeme so dicht gestapelt sind, dass ihr Abstand geringer als der van-der-Waals-Abstand ist und es somit zu einer direkten $\pi - \pi$ -Wechselwirkung kommt. Der zunächst von der Chemiegruppe um Prof. Paul Kögerler verfolgte Ansatz zielte darauf ab zwei HBC Moleküle zu einem Doppeldeckermoleküle zu verlinken. Des-halb wurde in dieser Arbeit HBC Moleküle als wesentlicher Baustein des angestrebten Doppeldeckermoleküls untersucht. Leider konnten HBC-Doppeldeckermoleküle trotz intensiven Bemühungen nicht realisiert werden. Stattdessen gelang Marvin Metzelaars (Doktorand in der Arbeitsgruppe Kögerler) die Synthese den Pyren-basierten Fc-Py²-Fc-Doppeldeckers. Dieses Molekül zeichnet sich durch zwei verbrückte, übereinander gestapelte Pyren-Moleküle aus, die durch zwei Ferrocene, in einem geringeren Abstand als der van-der-Waals-Abstand von 3.4 Å fixiert werden. Somit weist es gemäß Gaspha-senberechnungen den notwendigen Überlapp der beiden π -Systeme der Pyrensegmente auf und erfüllt alle primären Anforderungen als möglicher molekularer Spinfilter. Leider stand dieses Molekül aber erst am Ende des zweiten Jahres der Doktorarbeit für die STM Untersuchungen zur Verfügung. Während der Synthese ausreichender Mengen des Fc-Py²-Fc und deren Aufreinigung wurden Vorstudien an Pyren adsorbiert auf Au(111) und Fe/W(110) durchgeführt, um bei der späteren Charakterisierung von möglichen Fragmentierungen eine genauere Identifikation zu ermöglichen. Obwohl Pyren schon bei Raumtemperatur sublimiert, konnte eine geeignete Verdampfungsprozedur gefunden werden, die es ermöglicht, saubere und intakte Filme von Pyrenlagen herzustellen. Die kommensurable, rautenförmige Einheitszelle der molekularen Überstruktur spiegelt die Symmetrie des Fe(110)-Gitters wider und bestätigt damit die Chemisorption auf dem Substrat.

Bevor hier auf die Ergebnisse am Fc-Py²-Fc-Molekül eingegangen wird, ist es interes-sant STS-Spektren der beiden untersuchten Moleküle – HBC und Pyren – mit Spektren von TPT Molekülen aus der Literatur zu vergleichen, um Schlussfolgerungen bezüglich der Abhängigkeit der Molekül-Co-Hybridisierung von der Größe des involvierten π -Systems zu ziehen. In **Abbildung 52** sind neben den aus dieser Arbeit hervorgegangenen STS-Spektren des HBC- **(c)** und des Fc-Py²-Fc-Moleküls **(d)** zusätzlich STS-Daten des TPT-Moleküls **(a)** und dazugehörige DFT-Berechnungen **(b)** aus der Dissertation von Taner Esat [121] dargestellt. Der Vergleich zeigt für alle molekülbezogenen Spektren einen sehr ähnlichen Verlauf. Dies lässt sich durch die Aromatizität aller gezeigten Moleküle begrün-den. Während das TPT vier isolierte π -Systeme beinhaltet, verfügen die anderen beiden

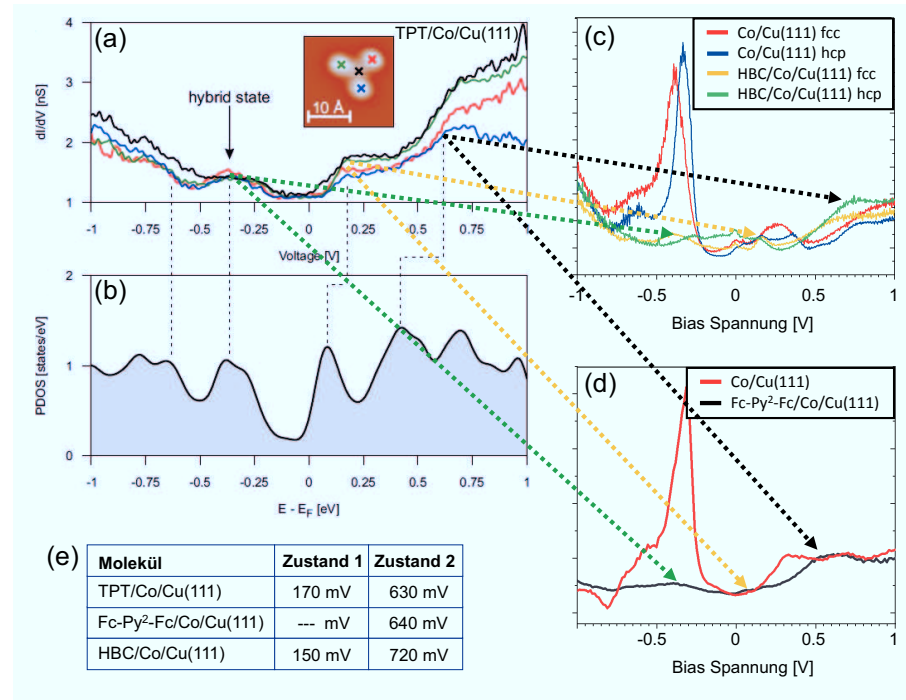


Abbildung 52: (a) STS-Spektren von TPT adsorbiert auf Co/Cu(111) mit dazugehörigen DFT-Berechnungen der PDOS (b) entnommen aus der Dissertation von Taner Esat [121]. (c) zeigt die in dieser Arbeit selbst gemessenen STS-Spektren des HBC- und des (d) Fc-Py²-Fc-Moleküls. (e) Tabelle mit Werten der markierten Zustände aus den Spektren.

Moleküle über jeweils ein ausgedehnteres π -System. In allen drei Fällen sind die Moleküle auf der Co/Cu(111)-Oberfläche chemisorbiert und weisen eine starke Hybridisierung auf. Durch die in **Abbildung 52b** gezeigten spektroskopischen DFT-Berechnungen können die Zustände bei den experimentell bestimmten STS-Spektren dem TPT Molekül zugeordnet werden. Die zwei markierten unbesetzten Zustände in **Abbildung 52a** können einem schärferen Zustand bei ≈ 170 mV und einem verbreiterten Zustand bei ≈ 630 mV zugeordnet werden (Tabelle in **Abbildung 52e**). Im Vergleich zum STS-Spektrum der HBC-Molekül ein schärferer Zustand bei ≈ 150 mV und verbreiteter bei ≈ 720 mV. Eine Ursache für diese Verschiebung liegt möglicherweise in der unterschiedlichen der Größe des beteiligten π -Systems. Das π -System des HBC-Moleküls ist im Gegensatz zu jenen des TPT-Moleküls weitaus ausgedehnter. Wird zudem das STS-Spektrum des Fc-Py²-Fc-Moleküls in **Abbildung 52d** hinzugenommen, ist auch dort ein stark verbreiteter Peak bei ≈ 640 mV zu verzeichnen, jedoch keiner, der näher beim Fermi-Niveau liegt. Dies könnte durch eine erhöhte Tunnelbarriere begründet sein, da der Doppeldecker im

Gegensatz zu den beiden flachen Molekülen, dreidimensional ist und das obere Pyren als eine erhöhte Tunnelbarriere fungiert. Dadurch ist der Zustand nicht (oder nur sehr schwach) detektierbar. Die Lage des stark verbreiterten Peaks jedoch weist eine große Ähnlichkeit mit dem Peak des TPT-Moleküls auf. Da TPT gegenüber Pyren über drei isolierte Benzolringe und einen sie trennenden C_3N_3 -Ring verfügt, und Pyren über vier zusammenhängende Benzolringe, ist eine nur schwache Verschiebung der Zustände, wie sie beobachtet wurde, plausibel. Zudem tragen die drei zentralen Stickstoffe des TPT-Moleküls sicherlich zur energetischen Lage der Peaks bei. Nichtsdestotrotz ist mit der Lage der Peaks verglichen zum HBC-Molekül ein Trend in Abhängigkeit von der Größe involvierten π -Systems zu erkennen. Ebenso ist in allen drei Spektren der Co d -Zustand stark unterdrückt und gemäß den DFT-Berechnungen in [121] einem Hybridzustand zuzuschreiben. Demzufolge ist auch eine größere Energielücke zwischen dem unterdrückten d -Zustand von Co und dem stark verbreiterten Molekülzustand bei > 600 mV in Abhängigkeit der Größe des π -Systems zu beobachten. Somit scheint die Größe des π -Systems bei der Hybridisierung auch die Aufspaltung zwischen den bindenden und den antibindenden Hybridorbitalen zu beeinflussen, was sich auch aus der Anzahl der bei der Bindung zur Verfügung stehenden π -Elektronen ableiten lässt. Systematische weitere Experimente und DFT-Rechnungen könnten diesen Zusammenhang bekräftigen. Auf Basis dieser Informationen würden sich zukünftige Moleküle optimaler designen lassen und könnten im Anschluss bei der Fragestellung zur Stabilität des induzierten magnetischen Moments eine genauere Aussage liefern.

Das Fc-Py²-Fc-Molekül wurde erfolgreich auf dem Co/Cu(111)-System deponiert. Das Molekül erscheint in Topografiebildern als Stäbchen mit oberflächenabhängigen Merkmalen. Die im Bereich des Pyrens beobachtete, zentrale Vertiefung bei der Adsorption auf der Co-Oberfläche weist auf starke Hybridisierungseffekte des unteren Molekülteils mit dem Substrat hin, was unter Zuhilfenahme eines Vergleichsmoleküls (Fc-Py-Fc) bestätigt werden konnte. Die hohe Instabilität des Fc-Py²-Fc-Moleküls im elektrischen Feld der Spitze erlaubten topografische sowie spektroskopische Aufnahmen nur bei moderaten Tunnelparametern. Schon Tunnelströme > 100 pA oder Spannungen $> \pm 1.5$ V führen zu einer starken Wechselwirkung zwischen dem Molekül und der STM-Spitze, die an einem Ferrocen zur Abspaltung eines des oberen Cp-Rings gemeinsam mit dem oberen Pyren führt. Dies konnte durch Vergleiche mit dem Fc-Py-Fc-Molekül bestätigt werden. Weitere Instabilitäten, die während den Messungen zu Komplikationen führten, sind möglicherweise auf submonolage Bedeckungen der Co-Inseln mit Wasserstoff zurückzuführen, welche eine spinpolarisierte Abbildung deutlich erschwerte. Die Anwendung einer in-situ Methode zur Desorption von Wasserstoff von den Co-Inseln nach Sicot et al. [108] erlaubte es dennoch Fc-Py²-Fc-Moleküle auf sauberen Co-Inseln zu untersuchen. Neben

detaillierten topografischen und spektroskopischen Messungen gelang es insbesondere auch spinpolarisierte Bilder und dI/dV -Karten aufzunehmen. Intakte, nicht modifizierte Fc-Py²-Fc-Moleküle zeigen bei -500 mV über den Ferrocenen eine Spinpolarisation, die jener des Co-Substrates entgegengesetzt ist. Somit konnte gezeigt werden, dass sich an diesen Stellen molekulare Hybridmagnete ausbilden. Im Zentrum des Moleküls über den Pyrensegmenten konnte bei -500 mV keine Spinpolarisation nachgewiesen werden. Es ist durchaus denkbar, dass das π -System des unteren Pyrens durch die starke Hybridisierung mit dem Co-Atomen des Substrats soweit zum Substrat hin verschoben wird, dass kein effektiver Überlapp zwischen den π -Systemen der Pyrene mehr stattfindet und somit keine Spinpolarisation im oberen Pyren induziert wird. Die Einschränkung, die sich aus der Instabilität des Moleküls gegenüber höheren Tunnelspannungen und -strömen ergab, ließ eine Adressierung eventuell vorhandener Hybridzustände, welche dem oberen Pyren zuzuordnen wären, nicht zu. Es ist also durchaus möglich, dass spinpolarisierte Hybridzustände bei anderen Spannungen trotzdem auftreten. Ohne theoretische Vorhersage, z. B. aus DFT Rechnungen, über die energetische Position der Hybridorbitale und in Anbetracht der Empfindlichkeit der Moleküle gegenüber höheren Tunnelspannungen und -strömen ist die Suche nach diesen Zuständen mittels spinpolarisierter STS extrem zeitaufwändig bis unmöglich, weil der Parameterraum groß ist und nur mit sehr kleinen Tunnelströmen gemessen werden könnte, die aber sehr lange Messzeiten erfordern. Die vorliegenden Messungen weisen auf den vorher nicht in Betracht gezogenen Effekt hin, dass die sorgfältig designte intramolekulare $\pi - \pi$ -Wechselwirkung durch die Chemisorption unterdrückt wird. Trotzdem kann derzeit nicht ausgeschlossen werden, dass das Fc-Py²-Fc-Molekül chemisorbiert auf Co(111) eine Realisierung eines Einzelmolekül-Spinfilters darstellt.

Literatur

1. Binasch, G., Grünberg, P., Saurenbach, F. & Zinn, W. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Physical Review B* **39**, 4828 (1989).
2. Baibich, M. N., Broto, J. M., Fert, A., Van Dau, F. N., Petroff, F., Etienne, P., Creuzet, G., Friederich, A. & Chazelas, J. Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices. *Physical Review Letters* **61**, 2472 (1988).
3. Bogani, L. & Wernsdorfer, W. in *Nanoscience And Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals* 194–201 (2010).
4. Brede, J., Atodiresei, N., Kuck, S., Lazić, P., Caciuc, V., Morikawa, Y., Hoffmann, G., Blügel, S. & Wiesendanger, R. Spin- and Energy-Dependent Tunneling through a Single Molecule with Intramolecular Spatial Resolution. *Physical Review Letters* **105**, 047204 (2010).
5. Raman, K. V., Kamerbeek, A. M., Mukherjee, A., Atodiresei, N., Sen, T. K., Lazić, P., Caciuc, V., Michel, R., Stalke, D. & Mandal, S. K. Interface-engineered templates for molecular spin memory devices. *Nature* **493**, 509 (2013).
6. Callsen, M., Caciuc, V., Kiselev, N., Atodiresei, N. & Blügel, S. Magnetic Hardening Induced by Nonmagnetic Organic Molecules. *Physical Review Letters* **111**, 106805 (2013).
7. Atodiresei, N., Brede, J., Lazić, P., Caciuc, V., Hoffmann, G., Wiesendanger, R. & Blügel, S. Design of the Local Spin Polarization at the Organic-Ferromagnetic Interface. *Physical Review Letters* **105**, 066601 (2010).
8. Atodiresei, N., Caciuc, V., Lazić, P. & Blügel, S. Engineering the magnetic properties of hybrid organic-ferromagnetic interfaces by molecular chemical functionalization. *Physical Review B* **84**, 172402 (2011).
9. Brede, J., Atodiresei, N., Caciuc, V., Bazarnik, M., Al-Zubi, A., Blügel, S. & Wiesendanger, R. Long-range magnetic coupling between nanoscale organic–metal hybrids mediated by a nanoskymion lattice. *Nature Nanotechnology* **9**, 1018 (2014).
10. Heß, V., Friedrich, R., Matthes, F., Caciuc, V., Atodiresei, N., Bürgler, D. E., Blügel, S. & Schneider, C. M. Magnetic subunits within a single molecule–surface hybrid. *New Journal of Physics* **19**, 053016 (2017).
11. Friedrich, R., Caciuc, V., Kiselev, N. S., Atodiresei, N. & Blügel, S. Chemically functionalized magnetic exchange interactions of hybrid organic-ferromagnetic metal interfaces. *Physical Review B* **91**, 115432 (2015).

12. Baibich, M. N., Broto, J. M., Fert, A., Van Dau, F. N., Petroff, F., Etienne, P., Creuzet, G., Friederich, A. & Chazelas, J. Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices. *Physical Review Letters* **61**, 2472 (1988).
13. Binasch, G., Grünberg, P., Saurenbach, F. & Zinn, W. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Physical Review B* **39**, 4828 (1989).
14. Sanvito, S. Molecular spintronics. *Chemical Society Reviews* **40**, 3336–3355 (2011).
15. Ishikawa, N., Sugita, M., Ishikawa, T., Koshihara, S.-y. & Kaizu, Y. Mononuclear lanthanide complexes with a long magnetization relaxation time at high temperatures: A new category of magnets at the single-molecular level. *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 11265–11271 (2004).
16. Guo, F.-S., Day, B. M., Chen, Y.-C., Tong, M.-L., Mansikkamäki, A. & Layfield, R. A. Magnetic hysteresis up to 80 kelvin in a dysprosium metallocene single-molecule magnet. *Science* **362**, 1400–1403 (2018).
17. Branzoli, F., Carretta, P., Filibian, M., Zoppellaro, G., Graf, M. J., Galan-Mascaros, J. R., Fuhr, O., Brink, S. & Ruben, M. Spin dynamics in the negatively charged terbium (III) bis-phthalocyaninato complex. *Journal of the American Chemical Society* **131**, 4387–4396 (2009).
18. Goodwin, C. A., Ortu, F., Reta, D., Chilton, N. F. & Mills, D. P. Molecular magnetic hysteresis at 60 kelvin in dysprosocenium. *Nature* **548**, 439 (2017).
19. Esat, T., Friedrich, R., Matthes, F., Caciuc, V., Atodiresei, N., Blügel, S., Bürgler, D. E., Tautz, F. S. & Schneider, C. M. Quantum interference effects in molecular spin hybrids. *Physical Review B* **95**, 094409 (2017).
20. Djeghloul, F., Gruber, M., Urbain, E., Xenioti, D., Joly, L., Boukari, S., Arabski, J., Bulou, H., Scheurer, F., Bertran, F. *u. a.* High spin polarization at ferromagnetic metal–organic interfaces: a generic property. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **7**, 2310–2315 (2016).
21. Scheybal, A., Ramsvik, T., Bertschinger, R., Putero, M., Nolting, F. & Jung, T. Induced magnetic ordering in a molecular monolayer. *Chemical Physics Letters* **411**, 214–220 (2005).
22. Wende, H., Bernien, M., Luo, J., Sorg, C., Ponpandian, N., Kurde, J., Miguel, J., Piantek, M., Xu, X., Eckhold, P. *u. a.* Substrate-induced magnetic ordering and switching of iron porphyrin molecules. *Nature Materials* **6**, 516 (2007).

23. Bernien, M., Miguel, J., Weis, C., Ali, M. E., Kurde, J., Krumme, B., Panchmatia, P. M., Sanyal, B., Piantek, M., Srivastava, P. *u. a.* Tailoring the nature of magnetic coupling of Fe-porphyrin molecules to ferromagnetic substrates. *Physical Review Letters* **102**, 047202 (2009).
24. Annese, E., Fujii, J., Vobornik, I., Panaccione, G. & Rossi, G. Control of the magnetism of cobalt phthalocyanine by a ferromagnetic substrate. *Physical Review B* **84**, 174443 (2011).
25. Lazić, P., Caciuc, V., Atodiresei, N., Callsen, M. & Bluegel, S. First-principles insights into the electronic and magnetic structure of hybrid organic-metal interfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter* **26**, 263001 (2014).
26. Pauling, L. The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. *Journal of the American Chemical Society* **53**, 1367–1400 (1931).
27. Bingel, W. A. & Lüttke, W. Hybridorbitale und ihre Anwendungen in der Strukturchemie. *Angewandte Chemie* **93**, 944–956 (1981).
28. Von Schleyer, P. R. & Jiao, H. What is aromaticity? *Pure and Applied Chemistry* **68**, 209–218 (1996).
29. Galbiati, M., Tatay, S., Barraud, C., Dediu, A. V., Petroff, F., Mattana, R. & Seneor, P. Spinterface: Crafting spintronics at the molecular scale. *MRS Bulletin* **39**, 602–607 (2014).
30. Neaton, J. B., Hybertsen, M. S. & Louie, S. G. Renormalization of molecular electronic levels at metal-molecule interfaces. *Physical Review Letters* **97**, 216405 (2006).
31. Perrin, M. L., Verzijl, C. J., Martin, C. A., Shaikh, A. J., Eelkema, R., Van Esch, J. H., Van Ruitenbeek, J. M., Thijssen, J. M., Van Der Zant, H. S. & Dulić, D. Large tunable image-charge effects in single-molecule junctions. *Nature Nanotechnology* **8**, 282 (2013).
32. Atodiresei, N., Caciuc, V. & Lazić, P. A Short Review on the Magnetic Effects Occurring at Organic Ferromagnetic Interfaces Formed between Benzene-Like Molecules and Graphene with Ferromagnetic Surfaces. *Zeitschrift für Naturforschung A* **69**, 360–370 (2014).
33. Friedrich, R., Caciuc, V., Atodiresei, N. & Blügel, S. Molecular induced skyhook effect for magnetic interlayer softening. *Physical Review B* **92**, 195407 (2015).
34. Ouazi, S., Wedekind, S., Rodary, G., Oka, H., Sander, D. & Kirschner, J. Magnetization Reversal of Individual Co Nanoislands. *Physical Review Letters* **108**, 107206 (2012).

35. Moodera, J. S., Santos, T. S. & Nagahama, T. The phenomena of spin-filter tunnelling. *Journal of Physics: Condensed Matter* **19**, 165202 (2007).
36. Tedrow, P. M. & Meservey, R. Spin-dependent tunneling into ferromagnetic nickel. *Physical Review Letters* **26**, 192 (1971).
37. Tedrow, P. & Meservey, R. Spin polarization of electrons tunneling from films of Fe, Co, Ni, and Gd. *Physical Review B* **7**, 318 (1973).
38. Meservey, R. & Tedrow, P. Spin-polarized electron tunneling. *Physics Reports* **238**, 173–243 (1994).
39. Santos, T. S. & Moodera, J. S. Observation of spin filtering with a ferromagnetic EuO tunnel barrier. *Physical Review B* **69**, 241203 (2004).
40. Simmons, J. G. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film. *Journal of Applied Physics* **34**, 1793–1803 (1963).
41. Moodera, J., Meservey, R. & Hao, X. Variation of the electron-spin polarization in EuSe tunnel junctions from zero to near 100% in a magnetic field. *Physical Review Letters* **70**, 853 (1993).
42. Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C. & Weibel, E. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Physical Review Letters* **49**, 57 (1982).
43. Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C. & Weibel, E. Tunneling through a controllable vacuum gap. *Applied Physics Letters* **40**, 178–180 (1982).
44. Bardeen, J. Tunnelling from a many-particle point of view. *Physical Review Letters* **6**, 57 (1961).
45. Giaever, I. Energy gap in superconductors measured by electron tunneling. *Physical Review Letters* **5**, 147 (1960).
46. Tersoff, J. & Hamann, D. Theory and application for the scanning tunneling microscope. *Physical Review Letters* **50**, 1998 (1983).
47. Tersoff, J. & Hamann, D. Theory of the scanning tunneling microscope. *Physical Review B* **31**, 805 (1985).
48. Chen, C. J. Tunneling matrix elements in three-dimensional space: The derivative rule and the sum rule. *Physical Review B* **42**, 8841 (1990).
49. Ukraintsev, V. A. Data evaluation technique for electron-tunneling spectroscopy. *Physical Review B* **53**, 11176 (1996).
50. Hamers, R. Atomic-resolution surface spectroscopy with the scanning tunneling microscope. *Annual Review of Physical Chemistry* **40**, 531–559 (1989).

51. Julliere, M. Tunneling between ferromagnetic films. *Physics Letters A* **54**, 225–226 (1975).
52. Slonczewski, J. C. Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier. *Physical Review B* **39**, 6995 (1989).
53. Wortmann, D., Heinze, S., Kurz, P., Bihlmayer, G. & Blügel, S. Resolving complex atomic-scale spin structures by spin-polarized scanning tunneling microscopy. *Physical Review Letters* **86**, 4132 (2001).
54. Roebuck, J. & Osterberg, H. The Joule-Thomson effect in helium. *Physical Review* **43**, 60 (1933).
55. Ekvall, I., Wahlström, E., Claesson, D., Olin, H. & Olsson, E. Preparation and characterization of electrochemically etched W tips for STM. *Measurement Science and Technology* **10**, 11 (1999).
56. Ibe, J., Bey Jr, P., Brandow, S., Brizzolara, R., Burnham, N., DiLella, D., Lee, K., Marrian, C. & Colton, R. On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **8**, 3570–3575 (1990).
57. Koltun, R., Herrmann, M., Güntherodt, G. & Brabers, V. Enhanced atomic-scale contrast on Fe₃O₄ (100) observed with an Fe STM tip. *Applied Physics A* **73**, 49–53 (2001).
58. Cavallini, M. & Biscarini, F. Electrochemically etched nickel tips for spin polarized scanning tunneling microscopy. *Review of Scientific Instruments* **71**, 4457–4460 (2000).
59. Wiesendanger, R., Bürgler, D., Tarrach, G., Schaub, T., Hartmann, U., Güntherodt, H.-J., Shvets, I. & Coey, J. Recent advances in scanning tunneling microscopy involving magnetic probes and samples. *Applied Physics A* **53**, 349–355 (1991).
60. Li Bassi, A., Casari, C. S., Cattaneo, D., Donati, F., Foglio, S., Passoni, M., Bottani, C. E., Biagioni, P., Brambilla, A., Finazzi, M. *u. a.* Bulk Cr tips for scanning tunneling microscopy and spin-polarized scanning tunneling microscopy. *Applied Physics Letters* **91**, 173120 (2007).
61. Schlenhoff, A., Krause, S., Herzog, G. & Wiesendanger, R. Bulk Cr tips with full spatial magnetic sensitivity for spin-polarized scanning tunneling microscopy. *Applied Physics Letters* **97**, 083104 (2010).
62. Berbil-Bautista, L., Krause, S., Bode, M. & Wiesendanger, R. Spin-polarized scanning tunneling microscopy and spectroscopy of ferromagnetic Dy (0001)/W (110) films. *Physical Review B* **76**, 064411 (2007).

63. Donati, F., Fratesi, G., Ning, L., Brambilla, A., Trioni, M., Bassi, A. L., Casari, C. S. & Passoni, M. Electronic and magnetic properties of bulk Cr tips for scanning tunneling spectroscopy. *Physical Review B* **87**, 235431 (2013).
64. Corbetta, M., Ouazi, S., Borme, J., Nahas, Y., Donati, F., Oka, H., Wedekind, S., Sander, D. & Kirschner, J. Magnetic response and spin polarization of bulk Cr tips for in-field spin-polarized scanning tunneling microscopy. *Japanese Journal of Applied Physics* **51**, 030208 (2012).
65. Schleicher, S., Borca, B., Rawson, J., Matthes, F., Bürgler, D. E., Kögerler, P. & Schneider, C. M. Ultra-High Vacuum Deposition of Pyrene Molecules on Metal Surfaces. *Physica Status Solidi (b)* **255**, 1800235 (2018).
66. For Biotechnology Information, N. C. *MolView Compound Database*; CID=31423 <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/31423>.
67. Doering, M., Rust, H.-P., Briner, B. & Bradshaw, A. Imaging benzene on nickel and copper {110} surfaces with low temperature STM:: the adsorption site. *Surface Science* **410**, L736–L740 (1998).
68. Iacovita, C., Rastei, M., Heinrich, B., Brumme, T., Kortus, J., Limot, L. & Bucher, J. Visualizing the spin of individual cobalt-phthalocyanine molecules. *Physical Review Letters* **101**, 116602 (2008).
69. Fahrenndorf, S., Atodiresei, N., Besson, C., Caciuc, V., Matthes, F., Blügel, S., Kögerler, P., Bürgler, D. E. & Schneider, C. M. Accessing 4f-states in single-molecule spintronics. *Nature Communications* **4**, 2425 (2013).
70. Scheybal, A., Ramsvik, T., Bertschinger, R., Putero, M., Nolting, F. & Jung, T. Induced magnetic ordering in a molecular monolayer. *Chemical Physics Letters* **411**, 214–220 (2005).
71. Fahrenndorf, S., Matthes, F., Bürgler, D. E., Schneider, C. M., Atodiresei, N., Caciuc, V., Blügel, S., Besson, C. & Kögerler, P. Structural integrity of single bis(phthalocyaninato)-neodymium (III) molecules on metal surfaces with different reactivity. *Spin* **4**, 1440007 (2014).
72. Tanaka, H. & Kawai, T. Scanning tunneling microscopy imaging and manipulation of DNA oligomer adsorbed on Cu (111) surfaces by a pulse injection method. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* **15**, 602–604 (1997).
73. Tanaka, H. & Kawai, T. Partial sequencing of a single DNA molecule with a scanning tunnelling microscope. *Nature Nanotechnology* **4**, 518 (2009).

74. O'Shea, J. N., Taylor, J. B., Swarbrick, J. C., Magnano, G., Mayor, L. C. & Schulte, K. Electrospray deposition of carbon nanotubes in vacuum. *Nanotechnology* **18**, 035707 (2007).
75. Hinaut, A., Meier, T., Pawlak, R., Feund, S., Jöhr, R., Kawai, S., Glatzel, T., Decurtins, S., Müllen, K., Narita, A. *u. a.* Electrospray deposition of structurally complex molecules revealed by atomic force microscopy. *Nanoscale* **10**, 1337–1344 (2018).
76. Rauschenbach, S., Stadler, F. L., Lunedei, E., Malinowski, N., Koltsov, S., Costantini, G. & Kern, K. Electrospray ion beam deposition of clusters and biomolecules. *Small* **2**, 540–547 (2006).
77. Rauschenbach, S., Ternes, M., Harnau, L. & Kern, K. Mass spectrometry as a preparative tool for the surface science of large molecules. *Annual Review of Analytical Chemistry* **9**, 473–498 (2016).
78. Wang, D., Wan, L.-J., Xu, Q.-M., Wang, C. & Bai, C.-L. Adlayer structures of pyrene and perylene on Cu (1 1 1): an in situ STM study. *Surface Science* **478**, L320–L326 (2001).
79. Pham, T. A., Song, F., Nguyen, M.-T. & Stöhr, M. Self-assembly of pyrene derivatives on Au (111): substituent effects on intermolecular interactions. *Chemical Communications* **50**, 14089–14092 (2014).
80. Barth, J. V., Brune, H., Ertl, G. & Behm, R. J. Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects. *Physical Review B* **42**, 9307–9318 (1990).
81. Van Hove, M., Koestner, R., Stair, P., Bibérian, J.-P., Kesmodel, L. L., Bartoš, I. & Somorjai, G. The surface reconstructions of the (100) crystal faces of iridium, platinum and gold: I. Experimental observations and possible structural models. *Surface Science* **103**, 189–217 (1981).
82. Kaiser, W. & Jaklevic, R. Direct observation of an ordered step surface reconstruction on Au (111) by scanning tunneling microscopy. *Surface Science Letters* **182**, L227–L233 (1987).
83. Reinert, F. & Nicolay, G. Influence of the herringbone reconstruction on the surface electronic structure of Au (111). *Applied Physics A* **78**, 817–821 (2004).
84. Bode, M., Krause, S., Berbil-Bautista, L., Heinze, S. & Wiesendanger, R. On the preparation and electronic properties of clean W (1 1 0) surfaces. *Surface Science* **601**, 3308–3314 (2007).

85. Bode, M., Pascal, R. & Wiesendanger, R. STM study of carbon-induced reconstructions on W (110): strong evidence for a surface lattice deformation. *Surface Science* **344**, 185–191 (1995).
86. Bethge, H., Heuer, D., Jensen, C., Reshöft, K. & Köhler, U. Misfit-related effects in the epitaxial growth of iron on W (110). *Surface Science* **331**, 878–884 (1995).
87. Pietzsch, O., Kubetzka, A., Bode, M. & Wiesendanger, R. Real-space observation of dipolar antiferromagnetism in magnetic nanowires by spin-polarized scanning tunneling spectroscopy. *Physical Review Letters* **84**, 5212 (2000).
88. Gradmann, U. & Waller, G. Periodic lattice distortions in epitaxial films of Fe (110) on W (110). *Surface Science* **116**, 539–548 (1982).
89. Meyerheim, H. L., Sander, D., Popescu, R., Kirschner, J., Steadman, P. & Ferrer, S. Surface structure and stress in Fe monolayers on W(110). *Physical Review B* **64**, 045414 (2001).
90. MolView. *MolView Compound Database* <http://molview.org/?cid=136001>.
91. Clar, E., Ironside, C. & Zander, M. 28. The electronic interaction between benzenoid rings in condensed aromatic hydrocarbons. 1: 12-2: 3-4: 5-6: 7-8: 9-10: 11-hexabenzocoronene, 1: 2-3: 4-5: 6-10: 11-tetrabenzanthanthrene, and 4: 5-6: 7-11: 12-13: 14-tetrabenzoperopyrene. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 142–147 (1959).
92. Rabe, A., Memmel, N., Steltenpohl, A. & Fauster, T. Room-temperature instability of Co/Cu (111). *Physical Review Letters* **73**, 2728 (1994).
93. Esat, T. *Tailoring Molecular Magnetism* Dissertation (RWTH Aachen University, 2017).
94. Heinrich, B., Iacovita, C., Rastei, M., Limot, L., Ignatiev, P., Stepanyuk, V. & Bucher, J. A spin-selective approach for surface states at Co nanoislands. *The European Physical Journal B* **75**, 49–56 (2010).
95. Pietzsch, O., Kubetzka, A., Bode, M. & Wiesendanger, R. Spin-Polarized Scanning Tunneling Spectroscopy of Nanoscale Cobalt Islands on Cu(111). *Physical Review Letters* **92**, 057202 (2004).
96. Diekhöner, L., Schneider, M. A., Baranov, A. N., Stepanyuk, V. S., Bruno, P. & Kern, K. Surface States of Cobalt Nanoislands on Cu(111). *Physical Review Letters* **90**, 236801 (2003).
97. Rastei, M. V., Heinrich, B., Limot, L., Ignatiev, P. A., Stepanyuk, V. S., Bruno, P. & Bucher, J. P. Size-Dependent Surface States of Strained Cobalt Nanoislands on Cu(111). *Physical Review Letters* **99**, 246102 (2007).

98. Negulyaev, N. N., Stepanyuk, V. S., Bruno, P., Diekhöner, L., Wahl, P. & Kern, K. Bilayer growth of nanoscale Co islands on Cu(111). *Physical Review B* **77**, 125437 (2008).
99. Oka, H., Ignatiev, P., Wedekind, S., Rodary, G., Niebergall, L., Stepanyuk, V., Sander, D. & Kirschner, J. Spin-dependent quantum interference within a single magnetic nanostructure. *Science* **327**, 843–846 (2010).
100. De la Figuera, J., Prieto, J. E., Ocal, C. & Miranda, R. Scanning-tunneling-microscopy study of the growth of cobalt on Cu(111). *Physical Review B* **47**, 13043–13046 (1993).
101. Pedersen, M., Bönicke, I., Lægsgaard, E., Stensgaard, I., Ruban, A., Nørskov, J. K. & Besenbacher, F. Growth of Co on Cu (111): subsurface growth of trilayer Co islands. *Surface Science* **387**, 86–101 (1997).
102. Hörmandinger, G. Imaging of the Cu (111) surface state in scanning tunneling microscopy. *Physical Review B* **49**, 13897 (1994).
103. Crommie, M., Lutz, C. & Eigler, D. Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas. *Nature* **363**, 524 (1993).
104. Niebergall, L., Stepanyuk, V. S., Berakdar, J. & Bruno, P. Controlling the Spin Polarization of Nanostructures on Magnetic Substrates. *Physical Review Letters* **96**, 127204 (2006).
105. Rodary, G., Wedekind, S., Sander, D. & Kirschner, J. Magnetic hysteresis loop of single Co nano-islands. *Japanese Journal of Applied Physics* **47**, 9013 (2008).
106. Sicot, M., Kurnosikov, O., Adam, O., Swagten, H. & Koopmans, B. STM-induced desorption of hydrogen from Co nanoislands. *Physical Review B* **77**, 035417 (2008).
107. Lewis, E. A., Le, D., Murphy, C. J., Jewell, A. D., Mattera, M. F., Liriano, M. L., Rahman, T. S. & Sykes, E. C. H. Dissociative hydrogen adsorption on close-packed cobalt nanoparticle surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 25868–25873 (2012).
108. Sicot, M., Kurnosikov, O., Swagten, H. & Koopmans, B. Hydrogen superstructures on Co nanoislands and Cu (111). *Surface Science* **602**, 3667–3673 (2008).
109. Pradella, T. *HBC and HBC-F6 on Cu and Co: Substrate Hybridization and Intermolecular Interaction* Masterarbeit (Universität zu Köln, 2018).
110. Gross, L., Moresco, F., Ruffieux, P., Gourdon, A., Joachim, C. & Rieder, K.-H. Tailoring molecular self-organization by chemical synthesis: Hexaphenylbenzene, hexa-peri-hexabenzocoronene, and derivatives on Cu (111). *Physical Review B* **71**, 165428 (2005).

111. Wagner, C., Kasemann, D., Golnik, C., Forker, R., Esslinger, M., Müllen, K. & Fritz, T. Repulsion between molecules on a metal: Monolayers and submonolayers of hexa-peri-hexabenzocoronene on Au (111). *Physical Review B* **81**, 035423 (2010).
112. Li, S., Yu, A., Toledo, F., Han, Z., Wang, H., He, H., Wu, R., Ho, W. *u. a.* Rotational and vibrational excitations of a hydrogen molecule trapped within a nanocavity of tunable dimension. *Physical Review Letters* **111**, 146102 (2013).
113. Gupta, J., Lutz, C., Heinrich, A. & Eigler, D. Strongly coverage-dependent excitations of adsorbed molecular hydrogen. *Physical Review B* **71**, 115416 (2005).
114. Heinrich, B., Limot, L., Rastei, M., Iacovita, C., Bucher, J., Djimbi, D. M., Massobrio, C. & Boero, M. Dispersion and localization of electronic states at a ferrocene/Cu (111) interface. *Physical Review Letters* **107**, 216801 (2011).
115. Crawford, A. G., Dwyer, A. D., Liu, Z., Steffen, A., Beeby, A., Pålsson, L.-O., Tozer, D. J. & Marder, T. B. Experimental and theoretical studies of the photophysical properties of 2-and 2, 7-functionalized pyrene derivatives. *Journal of the American Chemical Society* **133**, 13349–13362 (2011).
116. Sangtarash, S., Huang, C., Sadeghi, H., Sorohhov, G., Hauser, J., Wandlowski, T., Hong, W., Decurtins, S., Liu, S.-X. & Lambert, C. J. Searching the hearts of graphene-like molecules for simplicity, sensitivity, and logic. *Journal of the American Chemical Society* **137**, 11425–11431 (2015).
117. Zhong, D., Franke, J., Blomker, T., Erker, G., Chi, L. & Fuchs, H. Manipulating surface diffusion ability of single molecules by scanning tunneling microscopy. *Nano Letters* **9**, 132–136 (2008).
118. Lin, J.-L., Petrovykh, D., Kirakosian, A., Rauscher, H., Himpsel, F. & Dowben, P. A. Self-assembled Fe nanowires using organometallic chemical vapor deposition and CaF₂ masks on stepped Si (111). *Applied Physics Letters* **78**, 829–831 (2001).
119. Hahlin, A., Dunn, J. H., Karis, O., Pouloupoulos, P., Nünthel, R., Lindner, J. & Arvanitis, D. Ultrathin Co films on flat and vicinal Cu (111) surfaces: per atom determination of orbital and spin moments. *Journal of Physics: Condensed Matter* **15**, S573 (2003).
120. Haase, J. & Kuhr, H.-J. Reconstruction and relaxation of the oxygen-covered Cu (111) surface: A sexafs study. *Surface Science* **203**, L695–L699 (1988).
121. Esat, T. *Tailoring Molecular Magnetism* Dissertation (RWTH Aachen University, 2016).

Persönliche Danksagung

Diese Stelle ist an die Personen, die mich während meiner dreieinhalbjährigen Promotion am Peter Grünberg Institut 6 des Forschungszentrums Jülich begleitet haben, ein großer Dank gerichtet.

Als erstes möchte ich meinem Doktorvater **PD Dr. Daniel E. Bürgler** meinen Dank aussprechen. Du hast mir ermöglicht die Herausforderungen einer Promotion zu bewältigen, was ohne deine Unterstützung nicht möglich gewesen wäre.

Vielen Dank auch an Herrn **Prof. Dr. Claus M. Schneider**, der mir als Institutsdirektor die Möglichkeiten meiner Konferenzbesuche ermöglicht hat und immer einen Ratschlag zu wissenschaftlichen Fragestellungen hatte.

Herrn **Prof Dr. Thomas Michely**, der sich bereit erklärte die Rolle des Zweitgutachters zu übernehmen.

Ein großer Dank ist an **Marvin Metzelaars** und **Dr. Jeff Rawson** gerichtet für die Bereitstellung der in dieser Arbeit behandelten Moleküle.

Vielen Dank an **Dr. Frank Matthes** der während der Jahre ebenfalls für Ratschläge zur Verfügung stand und im Labor jederzeit eine helfende Hand war.

Dr. Bogdana Borca und **Takuma Hattori** möchte ich für die gemeinsame Zusammenarbeit und lehrreiche Zeit während den Arbeiten am JT-STM danken.

Thomas Jansen, Heinz Pfeifer, Arndt Bremen und **Bernd Küpper** die durch ihre hilfsbereite Art immer ein offenes Ohr zu technischen Fragenstellungen hatten.

Ein besonderer Dank gilt meinen tollen Kollegen **Thomas Pradella, Tim Flatten** und **Samuel Königshofen** für die große Unterstützung und den vielen tollen Gesprächen, die den Laboralltag humorvoll unterlegten.

Den größten Dank möchte ich meine Familie aussprechen. Ohne die riesige Unterstützung und den Rückhalt meiner Mutter, meines Vaters, meiner Schwester und Katrin hätte die Arbeit nicht verfasst werden können. Leider ist es meinem Vater nicht mehr möglich gewesen diese Arbeit selber in Augenschein zu nehmen, da er während der

Promotion verstorben ist. Du warst mein Mentor und mein Berater und hast mir immer deine größtmögliche Unterstützung gegeben. Danke, dass es Euch gibt.

Band / Volume 194

Construction and analysis of a spatially organized cortical network model

J. Senk (2019), 245 pp

ISBN: 978-3-95806-390-7

Band / Volume 195

**Large-scale Investigations of Non-trivial Magnetic Textures
in Chiral Magnets with Density Functional Theory**

M. Bornemann (2019), 143 pp

ISBN: 978-3-95806-394-5

Band / Volume 196

Neutron scattering

Experimental Manuals of the JCNS Laboratory Course held at
Forschungszentrum Jülich and at the Heinz-Maier-Leibnitz Zentrum Garching
edited by T. Brückel, S. Förster, G. Roth, and R. Zorn (2019),
ca 150 pp

ISBN: 978-3-95806-406-5

Band / Volume 197

Topological transport in non-Abelian spin textures from first principles

P. M. Buhl (2019), vii, 158 pp

ISBN: 978-3-95806-408-9

Band / Volume 198

**Shortcut to the carbon-efficient microbial production of chemical building
blocks from lignocellulose-derived D-xylose**

C. Brüsseler (2019), X, 62 pp

ISBN: 978-3-95806-409-6

Band / Volume 199

**Regulation and assembly of the cytochrome *bc*₁-*aa*₃ supercomplex
in *Corynebacterium glutamicum***

C.-F. Davoudi (2019), 135 pp

ISBN: 978-3-95806-416-4

Band / Volume 200

**Variability and compensation in Alzheimer's disease across different
neuronal network scales**

C. Bachmann (2019), xvi, 165 pp

ISBN: 978-3-95806-420-1

Band / Volume 201

**Crystal structures and vibrational properties of chalcogenides:
the role of temperature and pressure**

M. G. Herrmann (2019), xi, 156 pp

ISBN: 978-3-95806-421-8

Band / Volume 202

Current-induced magnetization switching in a model epitaxial Fe/Au bilayer

P. Gospodarič (2019), vi, 120, XXXVIII pp
ISBN: 978-3-95806-423-2

Band / Volume 203

Network architecture and heme-responsive gene regulation of the two-component systems HrrSA and ChrSA

M. Keppel (2019), IV, 169 pp
ISBN: 978-3-95806-427-0

Band / Volume 204

Spin-orbitronics at the nanoscale: From analytical models to real materials

J. Bouaziz (2019), 228 pp
ISBN: 978-3-95806-429-4

Band / Volume 205

Advanced methods for atomic scale spin simulations and application to localized magnetic states

G. P. Müller (2019), xx, 194 pp
ISBN: 978-3-95806-432-4

Band / Volume 206

Different growth modes of molecular adsorbate systems and 2D materials investigated by low-energy electron microscopy

J. E. Felter (2019), vi, 114, XXXIV pp
ISBN: 978-3-95806-434-8

Band / Volume 207

NADPH-related studies performed with a SoxR-based biosensor in *Escherichia coli*

A. Spielmann (2019), IV, 73 pp
ISBN: 978-3-95806-438-6

Band / Volume 208

Chemisorption aromatischer Moleküle auf Übergangsmetalloberflächen: Bildung molekularer Hybridmagnete

S. Schleicher (2019), 109 pp
ISBN: 978-3-95806-442-3

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter
<http://www.zb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Schlüsseltechnologien / Key Technologies
Band / Volume 208
ISBN 978-3-95806-442-3