

# Anwendung und Weiterentwicklung der winkelaufgelösten Photoemission an Molekül-Metall-Grenzflächen: Geometrische Struktur von Bilagenschichten und Kondoeffekt

Dissertation

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades der  
Julius-Maximilians-Universität Würzburg



vorgelegt von

**Manuel Grimm**

aus Nürnberg

Würzburg, 2019



Eingereicht am: 19.12.2019

bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Priv. Doz. Dr. Achim Schöll
2. Gutachter: Prof. Dr. Matthias Bode
3. Gutachter:  
der Dissertation

Vorsitzende(r): Prof. Dr. Ralph Claessen

1. Prüfer: Priv. Doz. Dr. Achim Schöll
2. Prüfer: Prof. Dr. Matthias Bode
3. Prüfer: Prof. Dr. Giorgio Sangiovanni  
im Promotionskolloquium

Tag des Promotionskolloquiums: 21.09.2020

Doktorurkunde ausgehändigt am:





# Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden organische Dünnschichten und deren Grenzflächen an Metallen mittels Photoemissionsspektroskopie untersucht. Hierbei wurden, unter Einstrahlung von Photonen mit einer Energie von zumeist 20-50 eV Elektronen des Valenzbandes des zu untersuchenden Probensystems ausgelöst, und in Abhängigkeit der kinetischen Energie und des Austrittswinkels bzw. Impulses charakterisiert. Eine wesentliche Aufgabe dieser Arbeit war es, die technische Entwicklung experimenteller Apparaturen des letzten Jahrzehnts dazu zu verwenden, um mit möglichst großer energetischer Auflösung bereits etablierte aber dennoch vielversprechende Systeme erneut zu untersuchen.

Im ersten Hauptabschnitt wurden hierzu Einzel- und Doppelschichten bestehend aus Pentacenmolekülen mittels Molekularstrahlepitaxie auf einer Ag(110)-Oberfläche abgeschieden. Eine anschließende Untersuchung der emittierten Photoelektronen mittels Impulsmikroskopie, wodurch man in der Lage ist, die Photoelektronen des gesamten oberen Halbraumes gleichzeitig zu detektieren, ergab eine Verkippung der Moleküle der ersten und zweiten Lage der Doppelschichten. Im Vergleich hierzu liegen die Moleküle der Einzelschicht flach auf dem Substrat auf. Der Übergang von der Einzel- zur Doppelschicht erwirkt demnach eine Verkippung der Moleküle der ersten Lage, welche aufgrund der direkten Wechselwirkung mit dem Substrat nicht zu erwarten war. Im weiteren Verlauf dieses Abschnittes konnten unter Verwendung eines hemisphärischen Analysators mit hoher Energieauflösung weitere Feinheiten des Valenzbandspektrums, wie z.B. ein ungewöhnlicher Kurvenverlauf des Intensitätsmaximums des zweiten besetzten Molekülorbitals der ersten (unteren) Pentacenlage ausgemacht werden.

Im zweiten Hauptabschnitt wurde eine energetisch schmale Resonanz, welche in der Literatur mit dem Kondoeffekt in Verbindung gebracht wird, im Valenzbandspektrum zweier unterschiedlicher Metall-Phthalocyaninmoleküle (Nickel- und Kupfer-Phthalocyanin) auf den drei Oberflächen Ag(100), Ag(110) und Ag(111) adsorbiert und auf ihre Temperaturabhängigkeit im Bereich von 20-300 Kelvin untersucht. Hierbei ergab sich neben der Feststellung des Vorhandenseins des Maximums auf allen drei Silber-Oberflächen ein energetischer Versatz dieses Maximums durch Abkühlen der Probe im Falle der Substrate Ag(100) und Ag(110), welcher in der vorliegenden Größenordnung von bis zu 100 meV

ungewöhnlich für bisherige bekannte Kondosysteme ist. Auf Ag(111) konnte kein signifikanter Versatz im Rahmen der Messungenauigkeit festgestellt werden. Im weiteren Verlauf wurden auch von diesen Probensystemen Messungen mittels Impulsmikroskopie durchgeführt, welche in den dadurch erhaltenen Impulskarten geringe Anomalien aufwiesen. Insgesamt kann das vorliegende Verhalten dieser Systeme bis zum Abschluss dieser Arbeit nicht endgültig erklärt werden. Die für organische Systeme höchst ungewöhnliche Theorie der Ausbildung eines Kondogitters, in welcher die Wechselwirkung einzelner Störstellen zur Ausbildung eines elektronenartigen Bandes führt, wäre jedoch zunächst in der Lage, ein derartiges Verhalten, wenn auch nicht in dem hier gezeigten Ausmaß, teilweise zu erklären.

---

# Abstract

In this dissertation organic thin films and their interfaces to metals are investigated by photoemission spectroscopy. Electrons of the valence band of the sample system to be investigated are excited under irradiation of photons with an energy in the order of 20-50 eV, and characterized as a function of the kinetic energy and the exit angle or momentum. An essential task of this work was to use the technical development of state-of-the-art experimental apparatuses of the last decade in order to investigate already established but nevertheless promising systems with the highest possible energetic resolution.

In the first main section, single and double layers consisting of pentacene were deposited by molecular beam epitaxy on an Ag(110) surface. A subsequent examination of the emitted photoelectrons by momentum microscopy, which enables the simultaneous measurement of the entire upper half-space, revealed a tilting of the molecules of the first and second layers of the double layers. In comparison, the molecules of the single layer lie flat on the substrate. Therefore, the transition from the single to the double layer causes a tilting of the molecules of the first layer, which was not to be expected due to the direct interaction with the substrate. In the further course of this section, using a hemispherical analyzer with high energy resolution, further small energetic features of the valence band spectrum could be detected, e.g. an unusual shape of the intensity of the second occupied orbital of the first (bottom) pentacene layer.

In the second main section, an energetically narrow resonance, which is associated with the Kondo effect in the literature, was investigated in the valence band spectrum of two different metal phthalocyanine molecules (nickel and copper) adsorbed on the three surfaces Ag(100), Ag(110) and Ag(111) for their temperature dependence in the range of 20-300 Kelvin. Besides the determination of the occurrence of the maximum on all three silver surfaces, an energetic shift of this maximum resulted from cooling the sample on the substrates Ag(100) and Ag(110), which in the present order of magnitude of approx. 100 meV is unusual for the previously known Kondo systems. On Ag(111) no significant shift could be found within the uncertainty of the measurement. In the further course, measurements of these sample systems were also carried out using a momentum microscope, which showed minor anomalies in the resulting momentum maps. Overall,

the presented behaviour of these systems could not be explained within the frame of this dissertation. However, the theory of the formation of a Kondo lattice, in which the interaction of individual impurities leads to the formation of an electron-like band, which is highly unusual for organic systems, might be able to partially explain such a behaviour, even if not to the extent shown here.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzzusammenfassung</b>	<b>e</b>
<b>Abstract</b>	<b>g</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Physikalische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1. Der Photoemissionsprozess . . . . .	5
2.2. Winkelaufgelöste Photoemission / Impulsmikroskopie . . . . .	11
2.3. Einführung in Vielteilcheneffekte / Kondoeffekt . . . . .	18
<b>3. Experimentelle Grundlagen</b>	<b>27</b>
3.1. Beschreibung der verwendeten Messaufbauten . . . . .	27
3.1.1. Lichtquellen . . . . .	27
3.1.2. Labor in Würzburg: SES200 . . . . .	29
3.1.3. NanoESCA bei Elettra . . . . .	33
3.1.4. Impulsmikroskop am MPI Halle . . . . .	34
3.2. Probenpräparation . . . . .	34
3.3. Strukturanalyse organischer Dünnschichten . . . . .	36
<b>4. Untersuchung der Struktur von Bilagenschichten mittels des Orbitaltomographie-Ansatzes: Pentacen auf Ag(110)</b>	<b>39</b>
4.1. Einführung in das Modellsystem . . . . .	39
4.2. Molekulare Orientierung der ersten beiden Lagen . . . . .	42
4.3. Weitere Besonderheiten im Bilagensystem . . . . .	56
4.3.1. Feinstruktur des HOMO der ersten Lage . . . . .	56
4.3.2. Winkelaufgelöste Analyse molekularer Schwingungen . . . . .	60
4.4. Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	62
<b>5. Systematische Analyse des Kondoeffekts an Molekül-Metall-Grenzflächen: Metall-Phthalocyanin auf Ag-Oberflächen</b>	<b>65</b>
5.1. Einführung in das Themengebiet . . . . .	65
5.2. Vorstellung des Probensystems . . . . .	70
5.3. Winkelintegrierte Valenzbandspektren . . . . .	76

5.4. Winkelaufgelöste Valenzbandspektren . . . . .	108
5.5. Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	118
<b>6. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>121</b>
<b>A. Pen/Ag(110): Identifizierung der Maxima im Valenzbandspektrum</b>	<b>125</b>
<b>B. Pen/Ag(110) - 40 eV Anregungsenergie</b>	<b>127</b>
<b>C. NiPc/Ag(100) - Impulsmikroskopie am Synchrotron Elettra</b>	<b>129</b>
<b>Danksagung</b>	<b>135</b>
<b>Eigene Publikationen</b>	<b>137</b>





# 1. Einleitung

Auflösung spielt in der Physik und insbesondere in der Photoemissionsspektroskopie (PES) schon immer eine sehr wichtige Rolle. Hierbei ist neben der lateralen Auflösung im Ortsraum besonders die Winkelauflösung und die Energieauflösung zu erwähnen. Bereits in den Anfängen der 1960er Jahre konnten z.B. C. Nording, E. Sokolowski und K. Siegbahn in [1] zeigen, dass durch eine verbesserte Energieauflösung des Spektrometers die atomaren Energielevel mit bis dahin unerreichter Genauigkeit bestimmt werden konnten. Damals lag die Energieauflösung der verwendeten Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS: engl. X-ray PES) bei etwa  $\Delta E = 1$  eV. Im Jahre 1981 wurde Kai Siegbahn zusammen mit zwei Kollegen, welche für die Entwicklung der Laser-Spektroskopie geehrt wurden, für seinen Anteil an der Entwicklung der hochauflösenden Elektronenspektroskopie mit dem Physik Nobelpreis ausgezeichnet. Circa drei Jahrzehnte später zeigte sich die winkelaufgelöste-PES (ARPES: engl. angular resolved PES) als besonders hilfreiche Messmethode, um bei Hochtemperatursupraleitern dispersive elektronische Merkmale [2–4] nachzuweisen, welche sich später als supraleitende Energielücke der d-wellenartigen Supraleiter herausstellte [5]. Hierbei wurden Energieauflösungen der Größenordnung  $\Delta E = 30$  meV erreicht. Im letzten Jahrzehnt konnte durch intensive Forschungsarbeiten eine weitere Verbesserung der Energieauflösung um eine Größenordnung erreicht werden. Dies zeigte sich besonders faszinierend in Yokoya *et al.* [6], welche Experimente an Ni-Borocarbiden mit einer Energieauflösung von  $\Delta E = 2,0$  meV durchführten. Es sei hierbei erwähnt, dass bei ARPES-Experimenten bei gleichzeitig benötigter hoher Winkelauflösung die Energieauflösung in Form eines Kompromisses nicht am Maximum betrieben werden kann und deshalb zumeist in einem Bereich von  $\Delta E = 5 - 20$  meV in heutigen Experimenten eingestellt wird [7].

Diese Entwicklung der letzten Jahrzehnte legt den Grundstein der hier vorliegenden Arbeit, welche es sich zur Aufgabe macht, bereits erforschte Probensysteme im Lichte der verbesserten experimentellen Winkel- und Energieauflösung erneut zu untersuchen. Hierbei liegt der Fokus auf der Untersuchung molekularer Dünnschichten adsorbiert auf Edelmetalloberflächen mittels PES im Valenzbandbereich. In diesem Zusammenhang stellte sich zum einen die Frage, ob man anhand der verbesserten Winkelauflösung Aussagen über die geometrische Struktur der Molekülschicht treffen kann. Zum anderen sollte es mög-

lich sein, durch die verbesserte Energieauflösung feine Strukturen im Valenzbandspektrum aufzuspüren, oder bereits bekannte energetische Strukturen auf zusätzliche Feinheiten zu untersuchen.

Hierzu wird der Leser zunächst in Kap.2 in der für das Verständnis dieser Arbeit benötigten Ausführlichkeit in die physikalischen Grundlagen eingeführt. Den Grundstein legt hierfür zunächst die Theorie des Photoemissionsprozesses zusammen mit einem Einblick in die winkelaufgelöste Photoemission. Diese wurde in der hier präsentierten Arbeit hauptsächlich mittels Impulsmikroskopie durchgeführt, wobei die dabei auftretenden Besonderheiten vorgestellt werden. Den Abschluss dieses Kapitels liefert eine Einführung in ein Teilgebiet der Festkörperphysik, in welchem Vielteilcheneffekte eine besondere Rolle spielen.

Im nächsten Kapitel (Kap.3) werden dem Leser die für diese Arbeit zur Datengewinnung verwendeten Messplätze mit ihren jeweiligen Besonderheiten vorgestellt. Nach einer Darlegung der zum Einsatz kommenden Anregungsquellen, werden die Aufbauten der drei Labore: Universität Würzburg, Synchrotron Elettra und Max-Planck-Institut Halle erläutert. Im Anschluss daran folgt die Beschreibung des Probenherstellungsprozesses und einer Methodik, mit der die geometrische Strukturanalyse organischer Dünnschichten durchgeführt werden kann.

In Kap.4, welches einen der beiden Hauptteile dieser Arbeit darstellt, wird in das Modellsystem Pentacen auf einer (110)-Silberkristalloberfläche eingeführt. Pentacen tritt in der aktuellen Literatur in einer Vielzahl von unterschiedlichen geometrischen Strukturen auf, welche sich je nach Substrat und Schichtdicke ausbilden. Das vorliegende Kapitel geht hierbei insbesondere auf die molekulare Orientierung im Bilagensystem ein. Im weiteren Verlauf folgt eine mögliche Erklärung der vorliegenden Feinstruktur, welche aufgrund der bereits oben erwähnten hochauflösenden Messtechnik festgestellt werden konnte. Den Abschluss dieses Themengebietes macht eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse inklusive Diskussion.

Der zweite Hauptteil an wissenschaftlichen Ergebnissen der vorliegenden Arbeit wird in Kap.5 erläutert. Auch hier wird der Leser zu Beginn in das hierfür verwendete Probensystem bestehend aus Metall-Phthalocyaninen auf unterschiedlichen Silberkristalloberflächen eingeführt. Anschließend folgt die Präsentation der winkelintegrierten Valenzbandspektren. Hierbei konnte im Zuge dieser Arbeit ein auf der Energieskala energetisch schmales Intensitätsmaximum ausgemacht werden, welches in Abhängigkeit der Proben temperatur einen ungewöhnlichen Versatz in der Bindungsenergie vorweist. Im weiteren Verlauf wird versucht, dieses Phänomen durch bestehende theoretische Modelle zu beschreiben und die Ursache des Auftretens zu erforschen. Hierfür werden schließlich neben den winkelintegrierten Datensätzen auch winkelaufgelöste Valenzbandspektren in der Form soge-

nanter Impulskarten präsentiert und versucht mit deren Hilfe die auftretenden Fragen zu beantworten. Auch dieses Kapitel endet mit einer zusammenfassenden Diskussion der wichtigsten Ergebnisse.

Den Abschluss dieser Arbeit macht schließlich eine kapitelübergreifende Darstellung der wichtigsten Erkenntnisse, wobei gleichzeitig auf die ungeklärten Fragen und Ungeheimheiten zwischen Experiment und aktueller theoretischer Modelle hingewiesen wird. Insbesondere das Themengebiet der Vielteilcheneffekte in den hier zum Einsatz gekommenen organischen Probensystemen stellt hierbei eine besondere Herausforderung dar.



## 2. Physikalische Grundlagen

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Untersuchung von molekularen Dünnschichten in der Größenordnung von einer Monolage (ML) adsorbiert auf Edelmetalloberflächen mittels Ultraviolett Photoemissionsspektroskopie (UPS). Hierbei liegt der Fokus zum einen auf der geometrischen Struktur der Moleküle und deren Anordnung. Zum anderen geht es um elektronische Strukturen, welche aufgrund von Vielteilchenwechselwirkungen als schmale Maxima in den Valenzbandspektren erscheinen. Die zum Verständnis dieser Thematik nötigen physikalischen Grundlagen sollen in dem nun folgenden Kapitel dargelegt werden. Hierzu wird zunächst die Theorie der zur Untersuchung der Probensysteme verwendeten Messtechnik der PES in Anlehnung an [8] und eine spezielle Art der PES, die Impulsmikroskopie, vorgestellt. Abschließend folgt eine kurze Einführung in Vielteilcheneffekte und deren Ursprung.

### 2.1. Der Photoemissionsprozess

Die Geschichte des Photoemissionsprozesses geht zurück auf das Jahr 1887, in dem Heinrich Hertz und Wilhelm Hallwachs die ersten Experimente über die Wechselwirkung von Licht mit Materie berichteten [9, 10]. Hierbei stellten sie fest, dass negativ geladene Gegenstände durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht entladen werden können, was jedoch bei positiver Aufladung nicht gelang. Da das zugrunde liegende Elektron, mit seiner inhärenten Eigenschaft der negativen Ladung jedoch zu dieser Zeit noch unbekannt war, stellte dieses Resultat die Forschergemeinschaft vor ein Rätsel. Im Jahre 1905 gelang es schließlich Albert Einstein diesen Sachverhalt durch den äußeren Photoeffekt zu erklären [11], wofür er den Nobelpreis des Jahres 1921 verliehen bekam. Er fand dabei einen linearen Zusammenhang zwischen der Energie der eintreffenden Photonen  $h\nu$  und der maximalen kinetischen Energie der herausgelösten Elektronen  $E_{\text{kin}}^{\text{max}}$  heraus. Eine historische Entwicklung der Photoemission kann in [12] nachgelesen werden. Die dazugehörige fundamentale Formel des Photoeffektes lautet:

$$E_{\text{kin}}^{\text{max}} = h\nu - \Phi_0. \quad (2.1)$$

Die auftretende Konstante  $\Phi_0$  beschreibt dabei eine Materialkonstante der Oberfläche und ist heutzutage als Austrittsarbeit bekannt. Diese zusätzliche Energie ist nötig, um Elektronen vom Ferminiveau bis zum Vakuumlevel anzuheben, damit sie die Probe verlassen können. Heutzutage wird Photoemissionsspektroskopie im Prinzip immer noch genauso wie vor über 100 Jahren durchgeführt. Als Lichtquelle kommen in den meisten Laboren Gasentladungslampen und Röntgenröhren zum Einsatz, welche in erster Näherung monochromatisiertes Licht aussenden. Die durch den photoelektrischen Effekt ausgelösten Photoelektronen werden in einem Halbkugelanalysator auf ihre kinetische Energie und den Austrittswinkel aus der Probe untersucht. Die konstante Energie der eintreffenden Photonen macht es möglich, durch Variation der detektierten kinetischen Energie, gezielt Zustände bei bestimmter Bindungsenergie  $E_{\text{Bin}}$ , z.B. der des ausgewählten Molekülorbitals, zu detektieren. Hierbei gilt

$$E_{\text{kin}} = h\nu - \Phi_0 - E_{\text{Bin}}. \quad (2.2)$$

Die exakte theoretische Beschreibung des Photoemissionsprozesses ist aufgrund der Vielzahl beteiligter Teilchen des Probensystems für viele Systeme nicht exakt lösbar. Es zeigte sich jedoch, dass bereits Berechnungen mittels Störungstheorie in erster Ordnung ein sehr gutes Ergebnis liefern, was als Fermis Goldene Regel bekannt ist [13]. Sie beschreibt die Anregung eines Systems im Grundzustand  $\Psi_i$  durch einen Störoperator  $H_{\text{PE}}$  in den angeregten Endzustand  $\Psi_f = \Psi_{\vec{k},s}$ , welcher sich aus dem ausgelösten Photoelektron mit Impuls  $\vec{k}$  und kinetischer Energie  $E_{\text{kin}} = \hbar^2 \vec{k}^2 / 2m_e$  und dem zurückbleibenden (N-1) Elektronensystem zusammensetzt. Für den Photoelektronenstrom  $J_{\vec{k}}$  gilt folgender Zusammenhang [8]

$$J_{\vec{k}}(h\nu) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_s \left| \langle \Psi_{\vec{k},s} | H_{\text{PE}} | \Psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_{\text{kin}} - E_s - h\nu). \quad (2.3)$$

Der Summationsindex  $s$  läuft hierbei über alle möglichen Anregungen des Endzustandes inklusive der Erzeugung von Plasmonen, Phononen, Elektron-Lochpaaren und Mehrfachanregungen. Die Deltafunktion sorgt für die Energieerhaltung des Gesamtsystems, wobei  $E_s$  die Differenz des N-Teilchen Grundzustandes und des (N-1)-Teilchen Endzustandes ist. Um nun den Photoemissionsoperator näher zu beschreiben, kann man als Ausgangspunkt zunächst den Operator eines einzelnen Elektrons ohne Beachtung des Spins im Vektorpotenzial  $\vec{A}$  des Lichtfeldes durch die Transformation des Impulses  $\vec{p} \rightarrow \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}$  betrachten und nach Ausführung des Quadrates in einen Operator des ungestörten Sys-

tems  $H_0$  und den gesuchten Photoemissionsoperator  $H_{\text{PE}}$  aufteilen, welche folgende Form besitzen:

$$H = \frac{1}{2m_e} \left[ \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right]^2 + eV(\vec{r}) \quad (2.4)$$

$$= \frac{p^2}{2m_e} + eV(r) - \frac{e}{2m_e c} (\vec{A} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A}) + \frac{e^2}{2m_e c^2} A^2 \quad (2.5)$$

$$= H_0 + H_{\text{PE}} \quad (2.6)$$

Um nun  $H_{\text{PE}}$  weiter zu vereinfachen, wird der quadratische Term in  $\vec{A}$  vernachlässigt, da dieser nur für sehr hohe Intensitäten einen nennenswerten Beitrag liefert. Diese Intensitäten werden durch herkömmliche Gasentladungslampen eines Labors gewöhnlich nicht erreicht. Bei der Verwendung von Laser- beziehungsweise Synchrotronstrahlung ist jedoch zu überprüfen, ob die hier beschriebene Näherung noch angewendet werden kann, was für die präsentierten Ergebnisse dieser Arbeit aufgrund einer sehr hohen Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation im Rahmen der vorhandenen Ungenauigkeit zu bejahen ist. Außerdem können für den Fall des Vertauschens von  $\vec{A}$  und  $\vec{p}$ , was in der verwendeten Dipolnäherung aufgrund von  $\text{div} \vec{A} = 0$  vorliegt, die beiden übrigbleibenden Summanden des  $H_{\text{PE}}$  zusammengefasst werden, wodurch letztlich gilt:

$$H_{\text{PE}} = -\frac{e}{m_e c} (\vec{A} \cdot \vec{p}). \quad (2.7)$$

Nachdem nun die Näherung des Operators im Übergangsmatrixelement von Gl. 2.3 durchgeführt wurde, müssen die beteiligten Zustände näher betrachtet werden. Eine bei der Berechnung von Spektren sehr hilfreiche Annahme ist, dass das ausgelöste Photoelektron auf seinem Weg zum Detektor nicht mehr mit dem zurückbleibenden (N-1) Elektronensystem wechselwirkt und somit von diesem entkoppelt ist. Dies wird als *sudden approximation* bezeichnet [14] und trifft umso besser zu, je größer  $E_{\text{kin}}$  der ausgelösten Elektronen ist, da hierdurch die effektive Verweildauer im Potenzial des (N-1) Systems verkürzt wird. Damit lässt sich der Endzustand umschreiben zu

$$|\Psi_{\vec{k},s}\rangle = |\vec{k}; N-1, s\rangle \xrightarrow{S.A.} c_{\vec{k},s}^\dagger |N-1, s\rangle, \quad (2.8)$$

mit dem Erzeugeroperator für das Photoelektron  $c_{\vec{k},s}^\dagger$ . Fasst man nun die aufgeführten Näherungen zusammen, kann das Matrixelement aus Gl. 2.3 unter Verwendung des Antisymmetrieoperators  $C$  umgeschrieben werden zu

$$\langle \Psi_{\vec{k},s} | H_{\text{PE}} | \Psi_i \rangle \propto \langle C[\Phi_{\vec{k},E_{\text{kin}}} \cdot \Psi_{f,s}(N-1)] | \vec{A} \cdot \vec{p} | \Psi_i(N) \rangle. \quad (2.9)$$

Hierbei ist  $\Phi_{\vec{k}, E_{\text{kin}}}$  die Wellenfunktion des Photoelektrons, welches durch  $c_{\vec{k}, s}^\dagger$  erzeugt wurde. Die Überlappung des ursprünglichen (N)-Elektronensystem des Anfangszustandes  $|\Psi_i(N)\rangle$  mit dem nach der Anregung resultierenden (N-1)-Elektronensystem des Endzustandes  $|\Psi_{f,s}(N-1)\rangle$  kann als Dysonorbital

$$|d_s\rangle = \sqrt{N} \langle \Psi_{f,s}(N-1) | \Psi_i(N) \rangle \quad (2.10)$$

zusammengefasst werden [15]. Diese Dysonorbitale können heutzutage durch Ausführen des Überlappintegrals in der Regel exakt berechnet werden, was in [16, 17] in Bezug zur PES und zur Berechnung von Molekülorbitalen näher erläutert wird. Da jedoch die Rechendauer stark von der exakten Form der beteiligten Wellenfunktionen abhängig ist, werden auch hier zumeist Näherungen wie Slater-Determinanten verwendet. Hierbei sei darauf hingewiesen, dass bei der Ausführung des Überlappintegrals von Gl. 2.10 des (N)- mit dem (N-1)-Elektronensystems ein effektiver Einteilchenzustand übrig bleibt. Da jedoch, wie auch der Index s des Dysonorbitals anzeigt, für jeden der unendlichen Anregungszustände des (N-1)-Systems ein Dysonorbital zugeordnet werden kann, beinhalten diese quasi Einteilchenzustände trotzdem sämtliche Informationen des Vielteilchenzustandes des Ausgangssystems [16]. Nichtsdestotrotz lässt sich letztlich das Matrixelement aus Gl. 2.3 unter Verwendung des Dysonorbitals umformen zu

$$\langle \Psi_{\vec{k}, s} | H_{\text{PE}} | \Psi_i \rangle \propto \langle \Phi_{\vec{k}, E_{\text{kin}}} | \vec{A} \cdot \vec{p} | d_s \rangle. \quad (2.11)$$

Geht man nun davon aus, dass sämtliche Relaxationsprozesse des (N-1) Systems nach dem Auslösen des Photoelektrons vernachlässigbar sind, so gilt  $\Psi_i(N-1) = \Psi_f(N-1)$ , was als *frozen orbital approximation* bekannt ist. Hierdurch lässt sich das Dysonorbital weiter vereinfachen, da lediglich das Orbital des Grundzustandes  $\phi_i$ , aus welchem das Photoelektron ausgelöst wird, einen Beitrag im Überlappintegral liefert [18]. Somit kann das Dysonorbital aus Gl. 2.11 ersetzt werden und das resultierende Matrixelement ergibt sich im reinen Einteilchenbild zu [17]

$$\langle \Psi_{\vec{k}, s} | H_{\text{PE}} | \Psi_i \rangle \propto \langle \Phi_{\vec{k}, E_{\text{kin}}} | \vec{A} \cdot \vec{p} | \phi_i \rangle. \quad (2.12)$$

Bis hierher wurden also unter Beachtung der erwähnten Näherungen sowohl der Photoemissionsoperator  $H_{\text{PE}}$  als auch der Anfangszustand  $\Psi_i = \phi_i$  in eine zur Simulation der gemessenen Photoemissionsdaten benötigte Form gebracht. Was noch bleibt, ist die Betrachtung des Endzustandes  $\Phi_{\vec{k}, E_{\text{kin}}}$ . Hierzu ist die *independent-atomic-center approximation* (IAC) ein erprobtes Mittel, welches bereits 1978 von Warren Grobman zur Berechnung der winkelaufgelösten Photoemission von Molekülen vorgestellt wurde [19]. Hierbei geht man einen Schritt zurück und zerlegt das zu untersuchende Orbital in seine atomaren

Bestandteile und betrachtet diese als unabhängige, aber kohärente Emittter der Photoelektronen. Mittels des LCAO-Ansatzes (*linear combination of atomic orbitals*) ergibt sich der Ausgangszustand folglich zu

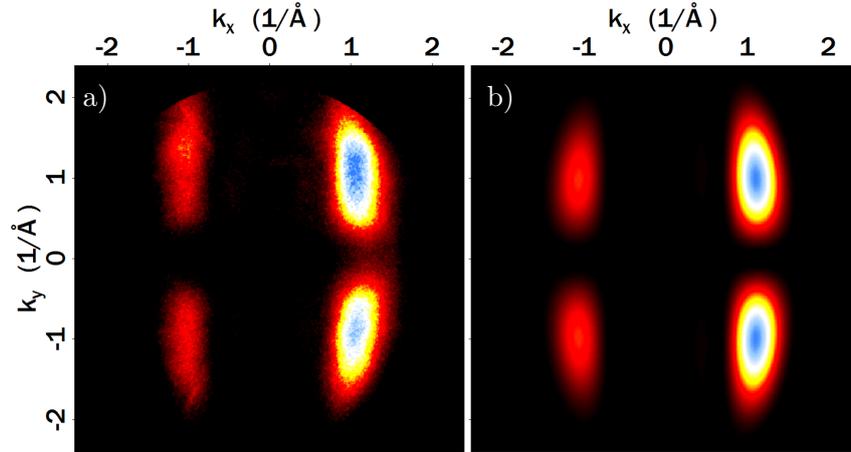
$$\Psi_{i,a} = \sum_n C_{n,a} R_{n,a}(r) Y_{n,a}(\vec{r}). \quad (2.13)$$

Hierbei läuft die Summe über alle  $n$  atomaren Orbitale lokalisiert am Atom  $a$ , welche mit  $C_{n,a}$  gewichtet zum Aufbau des Molekülorbitals beitragen.  $R_{n,a}$  steht für den Radialanteil, welcher in den in Kap. 4 präsentierten Rechnungen mittels Gaußfunktionen unter Verwendung des *Gaussian09*-Softwarepaketes zusammengesetzt wurde [20] und  $Y_{n,a}$  steht für den Winkelanteil, welcher mittels Kugelflächenfunktionen den einzelnen atomaren Orbitalen zugeordnet wird. Der verwendete Endzustand der Form

$$\Psi_{f,a} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (-1)^l j_l(kr) Y_{l,m}(\hat{r}) Y_{l,m}^*(\hat{k}) \times D_a(k) \delta_a^l(k) e^{-i\vec{k}\vec{R}_a} \quad (2.14)$$

setzt sich aus einer Reihenentwicklung in ebene Wellen zusammen. Diese ebenen Wellen werden vom Ort eines jeden Atoms ausgesandt und umfassen sphärische Besselfunktionen  $j_l$  und Kugelflächenfunktionen  $Y_{l,m}(\hat{r}) Y_{l,m}^*(\hat{k})$ . Des Weiteren werden auftretende inelastische Prozesse  $D_a$  beim Weg des Elektrons vom Atomorbital ins Vakuum, Phasenverschiebungen  $\delta_a^l$  aufgrund des Potentials des ausgehenden Atoms und Gangunterschiede  $e^{-i\vec{k}\vec{R}_a}$  aufgrund der Position des Atoms im Abstand zum Detektor in die Berechnung mit einbezogen. Diese Form des IAC-Ansatzes wurde in Kap. 4 zur Berechnung der Impulskarten von Pentacen/Ag(110) verwendet, woraus das HOMO (*highest occupied molecular orbital*) der Monolage in Abb. 2.1 als Beispiel der sehr guten Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation entnommen wurde. Wäre man im Gegensatz zum hier verwendeten Pentacen an der Simulation von Photoemissionsprozessen von Molekülen bestehend aus Atomen mit größerer Kernladungszahl interessiert, so müsste zusätzlich ein Faktor für Streuprozesse der Photoelektronen hinzugefügt werden. Da dieser Effekt jedoch für das hier verwendete Probensystem aufgrund der beteiligten Atome mit niedriger Kernladungszahl keinen merklichen Einfluss zeigt, konnte darauf verzichtet werden.

Puschnig *et al.* konnten in [21] sogar zeigen, dass sich der Endzustand unter gewissen Voraussetzungen durch eine ebene Welle beschreiben lässt, was von Gadzuk *et al.* bereits im Jahre 1974 diskutiert wurde [22]. Die benötigten Voraussetzungen sind: Die das Molekülorbital aufbauenden Atomorbitale benötigen den gleichen chemischen und orbitalen Charakter wie das Molekülorbital selbst, was für  $\pi$ -konjugierte Moleküle aufgebaut aus atomaren  $p_z$ -Orbitalen gegeben ist. Des Weiteren müssen Streuungen der Photoelektronen vernachlässigbar sein, was für Atome mit niedriger Kernladungszahl zutrifft. Und



**Abb. 2.1.:** Beispiel einer Impulskarte des HOMO einer ML Pentacen/Ag(110). a) Darstellung der korrigierten und skalierten Messdaten b) Darstellung der Simulation des Experimentes mittels IAC-Ansatz. Für weitere Details siehe Kap. 4.

zuletzt muss der Winkel zwischen dem Polarisationsvektor  $\vec{A}$  des einfallenden Lichtes und die Richtung der emittierten Photoelektronen  $\vec{k}$  ausreichend klein sein. Unter diesen Voraussetzungen vereinfacht sich Gl. 2.3 sehr deutlich und die Intensitätsverteilung der Photoelektronen im  $k$ -Raum, was in dieser Arbeit als Impulskarte bezeichnet wird, ist direkt proportional zum Betragsquadrat der Fouriertransformierten des Ausgangsorbitales  $\tilde{\phi}_i$

$$J_{\vec{k}}(h\nu) \propto \left| \vec{A} \cdot \vec{k} \right|^2 \cdot \left| \tilde{\phi}_i \right|^2. \quad (2.15)$$

Der Vorfaktor  $\left| \vec{A} \cdot \vec{k} \right|^2$  stellt hierbei eine Intensitätsmodulation der Impulskarte dar, welche rein auf die Geometrie des Messaufbaus zurückzuführen ist und z.B. in Abb. 2.1 anhand der links/rechts-Asymmetrie der gemessenen Impulskarte ersichtlich ist.

Inwiefern nun für das jeweilige Molekül der Endzustand mittels ebener Welle oder durch eine zu Gl. 2.14 ähnliche Form des IAC genähert werden kann, muss von Fall zu Fall individuell entschieden werden. Grundsätzlich kann jedoch festgehalten werden, dass je besser die oben erwähnten Voraussetzungen erfüllt sind, desto besser kann der ebene Welle Ansatz den Endzustand beschreiben, wodurch eine höhere Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment zu erwarten ist. Kann das Experiment den obigen Voraussetzungen jedoch nicht ausreichend entsprechen und treten womöglich zusätzlich Streueffekte der Photoelektronen auf, sollte die IAC-Methode verwendet werden. Eine Gegenüberstellung beider Methoden in Bezug zu Photoemission an molekularen Systemen kann in [23] gefunden werden.

Die für diese Arbeit (siehe Kap. 4) gewählte Näherung des Endzustandes ist die des IAC, da mögliche Effekte der Elektronenstreuung insbesondere im Bilagensystem ausgeschlossen werden sollten. Die hierfür präsentierten Simulationen wurden dankenswerter Weise von Christian Metzger durchgeführt und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt, wobei für eine ausführlichere Betrachtung auf die Dissertation von Herrn Metzger selbst verwiesen wird.

Da nun die theoretischen Grundlagen der Photoemission gelegt sind, wird im nächsten Unterkapitel vorgestellt, wie man experimentell in der Lage ist, Photoelektronen zu detektieren.

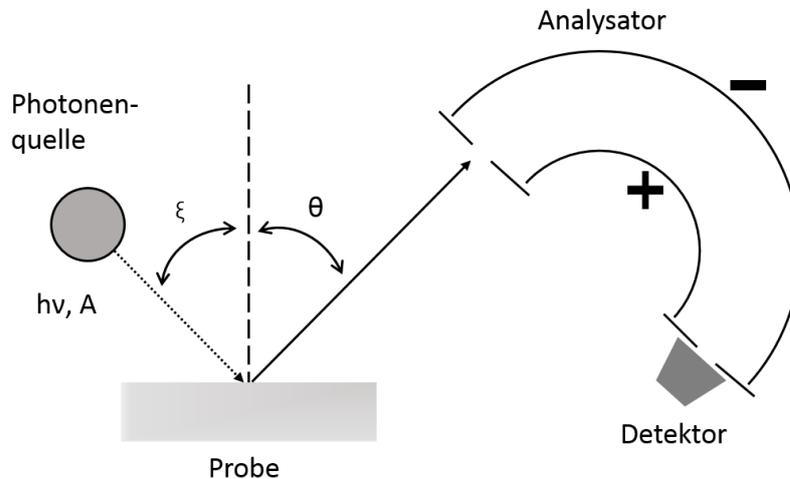
## 2.2. Winkelaufgelöste Photoemission / Impulsmikroskopie

Strahlt man Licht einer bekannten Energie  $h\nu$  auf eine Probe, so kann mittels Gl. 2.2 durch Selektion einer gewissen kinetischen Energie der Photoelektronen eine bestimmte Bindungsenergie (z.B. die eines Molekülorbitals) zur Untersuchung ausgewählt werden. Dies geschieht üblicherweise durch einen Halbkugelanalysator (kurz HSA *hemispherical analyzer*), welcher durch zwei elektrostatisch geladene Platten nur für Elektronen in einem schmalen energetischen Fenster um eine gewisse kinetische Energie, die sogenannte Passenergie  $E_{\text{pas}}$ , durchlässig ist. Die Größe des Fensters beträgt als groben Anhaltspunkt ca. 10% der Passenergie. Ein Linsensystem, welches zwischen Probe und dem Eintrittsspalt in den HSA angebracht ist, beschleunigt hierfür die gewählten Photoelektronen, sodass deren kinetische Energie mit der der eingestellten Passenergie übereinstimmt. Ein schematischer Aufbau eines Spektrometers ist in Abb. 2.2 dargestellt. Neben ihrer kinetischen Energie werden Photoelektronen in der winkelaufgelösten Photoemission (*angle resolved photoemission spectroscopy* ARPES) zusätzlich auch nach ihren Austrittswinkel unterschieden. Hierbei differenziert man zwischen dem Azimutalwinkel  $\phi$  und dem Polarwinkel  $\theta$ , welche über folgenden Zusammenhang in den Elektronenimpuls  $\vec{k}$  umgerechnet werden können [24, 25]:

$$k_x = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_{\text{kin}}} \sin \theta \cdot \cos \phi \quad (2.16)$$

$$k_y = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_{\text{kin}}} \sin \theta \cdot \sin \phi \quad (2.17)$$

$$k_z = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (E_{\text{kin}} \cos^2 \theta + V_0)} \quad (2.18)$$

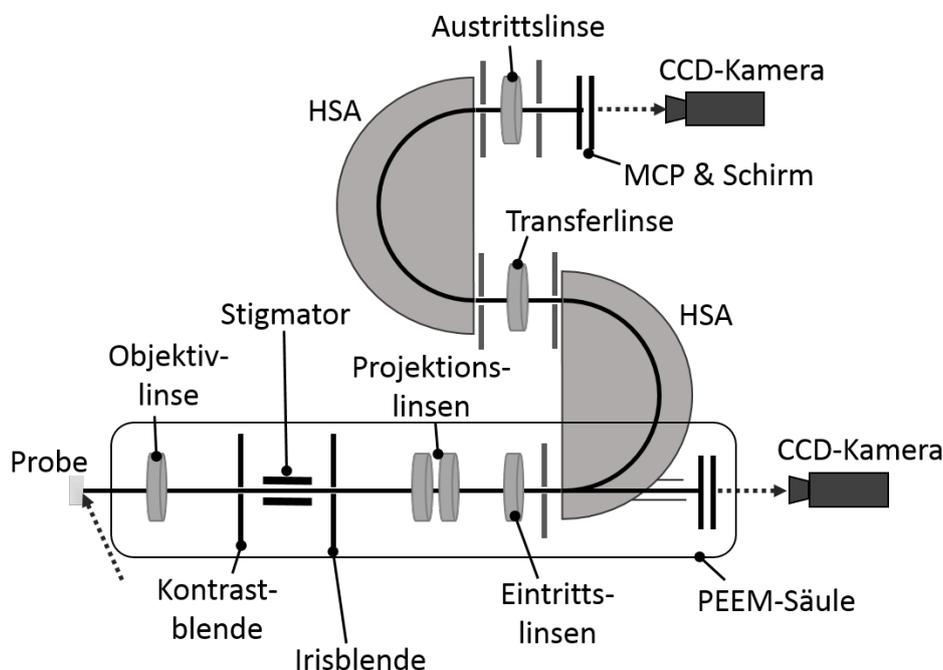


**Abb. 2.2.:** Schematische Darstellung der Messgeometrie des Photoemissionsprozesses inklusive Halbkugelanalysator zur Detektion von Photoelektronen. Eine Photonenquelle löst mittels hochenergetischem Licht Elektronen aus einer Probe aus, welche von einem Analysator je nach vorliegendem Austrittswinkel und kinetischer Energie selektiert und von einem Detektor gezählt werden. Adaptiert nach [8].

Hierbei bleiben die Parallelkomponenten  $k_x$  und  $k_y$  beim Übergang vom Festkörper ins Vakuum erhalten. Die senkrechte Komponente  $k_z$  hingegen bleibt aufgrund der Potentialstufe an der Oberfläche nicht erhalten, was jedoch durch Einführung eines zusätzlichen Parameters  $V_0$ , welcher als inneres Potenzial bezeichnet wird, näherungsweise berücksichtigt werden kann. Um nun die Austrittswinkel der Elektronen messen zu können, befindet sich vor dem Eintritt in die Halbkugel der sogenannte variable Eintrittsspalt, mit Breiten von 0,2 – 4,0 mm und einer Länge von 30 mm. Dieser besitzt in azimuthaler Richtung eine gewisse Akzeptanz von z.B.  $\pm 7^\circ$  im Falle des *SES-200* Analysators des Würzburger Labors [26]. Hierdurch werden Elektronen, welche unter gleichem Azimutalwinkel die Probe verlassen, am Detektor auf dieselbe Stelle fokussiert. Um Variation des Polarwinkels zu erzeugen, muss die Probe entlang dieses Winkels gedreht werden, was üblicherweise anhand eines Manipulators erreicht werden kann.

Ergebnisse in Form von ARPES-Messungen, die mit dem oben beschriebenen Verfahren durchgeführt wurden, werden im Rahmen dieser Dissertationsschrift nicht vorgestellt. Da ebenfalls verwendete Messaufbauten für die Akquirierung von winkelaufgelösten Messdaten besser geeignet waren, lag der Fokus im Würzburger Labor, welches mit einem derartigen HSA ausgestattet ist, auf der Gewinnung von winkelintegrierten Spektren. In diesem sogenannten Transmissionsmodus werden in Azimutalrichtung alle Elektronen aufintegriert und in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie dargestellt, was in Kap. 5.3

zur Verwendung kam. Alle in dieser Arbeit präsentierten ARPES-Daten wurden an einem Impulsmikroskop durchgeführt, dessen Funktionsweise nun im folgenden Abschnitt vorgestellt wird.



**Abb. 2.3.:** Schematische Darstellung eines Impulsmikroskops, welches sich aus einer PEEM-Säule, zwei um  $180^\circ$  gegeneinander verdrehte HSA und einem Detektionssystem zusammensetzt. Ein großer Vorteil eines Impulsmikroskopes ist die simultane Detektion aller Elektronen des oberen Halbraumes. Erstellt in Anlehnung an [27].

Die beiden in dieser Arbeit verwendeten Impulsmikroskope funktionieren grundsätzlich nach dem gleichen Prinzip, weshalb auf Unterschiede erst im Kap. 3.1 bei der Vorstellung der jeweiligen Messaufbauten eingegangen wird. Das Impulsmikroskop (k-PEEM) besteht aus einer Photoelektronenemissionsmikroskopie (PEEM)-Säule und einem *imaging double energy analyzer* (IDEA), was einem System aus zwei um  $180^\circ$  verdrehten HSA mit dazwischen liegender Transferlinse entspricht. Das Gesamtsystem der PEEM-Säule fungiert hierbei als Eintrittslinse für den Analysator. Die Energieselektion der Elektronen funktioniert analog zu einem einzelnen HSA, wobei die für diese Art der Analysatoren typische Dispersion aufgrund des sogenannten  $\alpha^2$ -Faktors [28] nach Durchlaufen einer Halbkugel ihr Maximum erreicht und sich nach weiteren  $180^\circ$  theoretisch wieder kompensiert haben sollte [27, 29]. Aus diesem Grund kann in einem k-PEEM durch Verwendung zweier HSA die sphärische Aberration stark gemindert werden. Nach dem Austritt der Photoelektronen aus der zweiten Halbkugel fokussiert eine weitere Linse (Austrittslinse) die Elektronen auf den Detektor, welcher aus einer *multi channel plate* (MCP) zur Signalverstärkung und

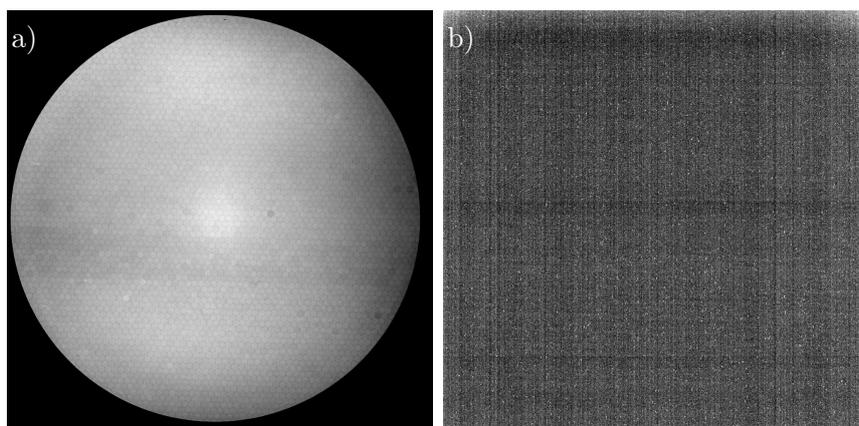
einer darauffolgenden CCD-Kamera (*charge coupled device*) zur Digitalisierung der Zählraten besteht. Ein schematischer Aufbau ist in Abb. 2.3 gezeigt. Prinzipiell sind derartige Impulsmikroskope in der Lage zwischen Messungen im Orts- und Impulsraum durch Ansteuerung verschiedener Linsen zu wechseln. Da im hier vorliegenden Fall lediglich im Impulsraum gemessen wurde, wird für weitere Details bezüglich der Ortsraummessung auf die entsprechende Literatur verwiesen [27, 29]. Der große Vorteil dieser Art der Photoemission beruht im Prinzip auf der ersten Linse, welche direkt über der Probe in einem Abstand von  $d = 4$  mm angebracht ist. Zwischen dieser sogenannten Objektivlinse und der Probe wird eine Hochspannung zwischen 20 kV und 35 kV angelegt (Werte des Impulsmikroskops aus Halle), wodurch alle Elektronen, welche die Probe verlassen, in Richtung des Detektors beschleunigt und damit gemessen werden [30]. Anders als in herkömmlichen HSA wird hierbei jedoch nicht der Austrittswinkel der Elektronen gemessen, welcher mittels Gl. 2.18 in den Impuls umgerechnet werden kann. Im Impulsmikroskop liegt hingegen ein durch das Linsensystem abgebildetes reziprokes Bild des Objektes mit linearer Skalierung des parallelen Impulses ( $k_x$  und  $k_y$ ) in der hinteren Fokalebene der Objektivlinse vor [31]. Diese Linearität in  $k_{\parallel}$  bleibt bei der weiteren Abbildung auf den Eintrittsspalt und bei der Energiefilterung erhalten. Da auf diese Weise direkt der parallele Impuls aller Elektronen des oberen Halbraumes linear in Abhängigkeit der kinetischen Energie detektiert werden kann, wird dieses System auch als Impulsmikroskop bezeichnet. Somit können Impulskarten, und damit auch die Intensitätsverteilung der molekularen Orbitale in  $k_{\parallel}$ , wie beispielsweise in Abb. 2.1 auf der linken Seite gezeigt, mit nur wenigen Sekunden Integrationszeit aufgenommen werden. Um jedoch die in dieser Arbeit gezeigten Impulskarten zu erhalten, muss sowohl die trotz der beiden HSA auftretende Dispersion beseitigt als auch die Skalierung der  $k_{x,y}$ -Achsen durchgeführt werden, was im nächsten Abschnitt beschrieben wird.

Nach erfolgreich durchgeführter Messung liegen die Rohdaten in einem dreidimensionalen Datensatz  $I$  (Nr. der Detektorzeile, Nr. der Detektorspalte, Nr. der Impulskarte) vor. Um nun die aufbereiteten Impulskarten, wie sie in dieser Arbeit präsentiert werden, zu erhalten, müssen die nun folgenden Schritte durchgeführt werden.

■ Korrektur der Detektorinhomogenitäten: Ein guter Detektor, bestehend aus MCP und CCD-Kamera, zeichnet sich grundsätzlich durch eine möglichst homogene Antwortfunktion aus gekoppelt mit der Eigenschaft, selbst eine geringe Anzahl an Photoelektronen bei niedrigem Rauschniveau festzustellen. Da hierbei jedoch unter anderem aufgrund des Herstellungsprozesses sowie Alterungserscheinungen (z.B. Überbeleuchtung der MCP) Inhomogenitäten auftreten, wird versucht dies bestmöglich zu korrigieren. Hierzu wurden an beiden Impulsmikroskopen jeweils zwei Referenzbilder aufgenommen. Zum einen das

*Hellfeld*, welches durch großflächige Beleuchtung mittels Quecksilberdampflampe einer möglichst homogenen Probe im Ortsraummodus des Mikroskops erzeugt wurde. Und zum anderen das *Dunkelfeld*, welches, wie der Name bereits erschließen lässt, ohne Anregung der Probe lediglich das Rauschen des Detektors aufzeichnet. Abb. 2.4 zeigt beide Messungen des Impulsmikroskops aus Halle. Im Hellfeld können in dieser Darstellung die einzelnen Kanäle der MCP anhand der Wabenstruktur erkannt werden, wobei die Helligkeit, und somit die lokale Antwortfunktion, deutlich variiert. Um nun die Korrektur durchzuführen, muss das Dunkelfeld zunächst von den Rohdaten abgezogen werden und das Resultat anschließend durch das Hellfeld geteilt/normiert werden.

■ Korrektur der Dispersion in  $y$ -Richtung: Wie bei der Einführung des Impulsmikroskops bereits erwähnt, werden zur Reduktion der bauartbedingten Dispersion eines HSA zwei um  $180^\circ$  verdrehte HSA verwendet. Trotz dieses Aufwandes weisen die Daten eine in erster Näherung quadratische Abhängigkeit der kinetischen Energie vom Auftreffpunkt am Detektor in  $y$ -Richtung auf. Dies hat zur Folge, dass bei konstanter kinetischer Energie gemessene Impulskarten eine Intensitätsverteilung der Photoelektronen mit unterschiedlicher Bindungsenergie vorweisen. Eine Dispersion in  $x$ -Richtung konnte im Rahmen der Messgenauigkeit nicht festgestellt werden, weshalb es hier keine Korrektur benötigt. Dies hat den Vorteil, dass man durch Integration des Datensatzes in  $x$ -Richtung die Statistik erhöhen kann, ohne die vorliegende Auflösung wesentlich zu reduzieren. Der sich daraus ergebende zweidimensionale Datensatz  $I(\text{Nr. der Detektorspalte, Nr. der Impulskarte})$  ist in Abb. 2.5 für das Beispiel einer Bilage Pentacen/Ag(110) gezeigt, wobei die Dispersion am deutlichsten durch den Intensitätsunterschied an der Fermikante ersichtlich ist. Um

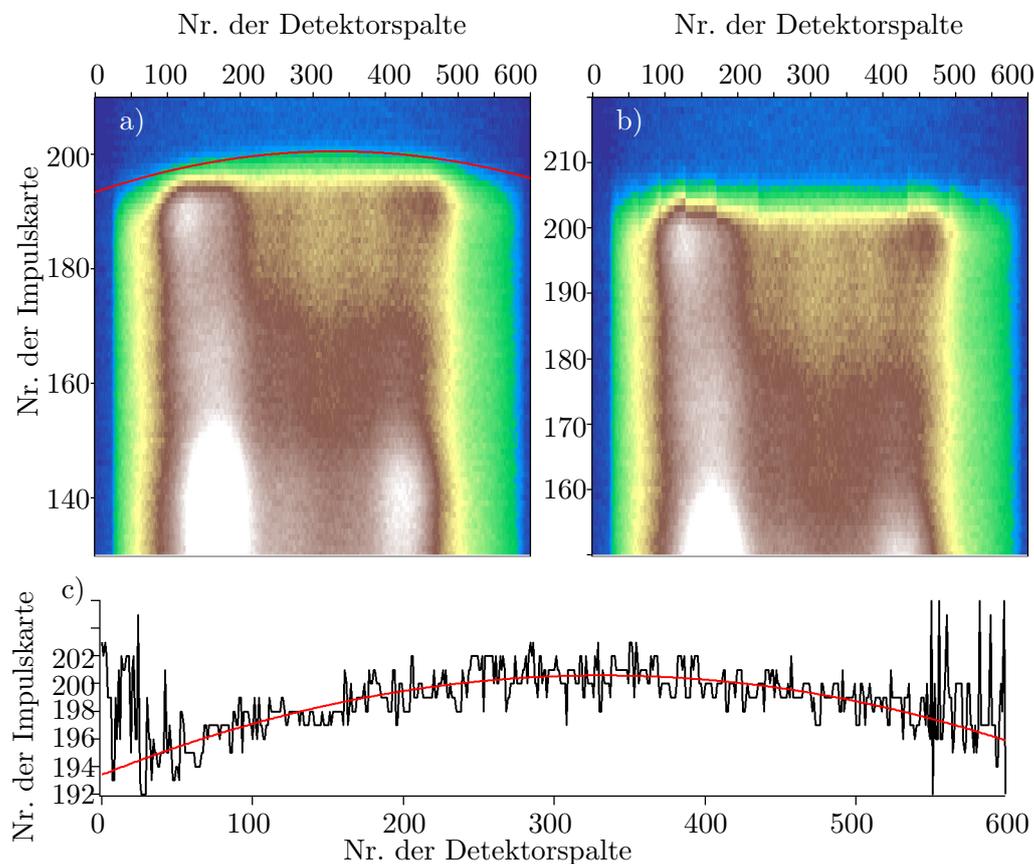


**Abb. 2.4.:** Exemplarische Darstellung der a) Hell- und b) Dunkelfeldmessung des Impulsmikroskops am MPI Halle, welche zur Korrektur der Detektorinhomogenitäten verwendet wurden. Hierzu wird zunächst die Dunkelfeldmessung vom Datensatz subtrahiert und das Resultat im Anschluss durch die Hellfeldmessung geteilt.

diesen Abbildungsfehler zu korrigieren, muss nun in jeder EDC (*energy distribution curve*) die Position der Fermikante bestimmt werden, was mittels Kurvenanpassung einer Fermifunktion möglich wäre. Da dies jedoch aufgrund von molekularen Zuständen direkt an der Fermikante nicht immer gut funktionierte (vgl. Kap. 5), wurde die Position der Fermikante anhand des Nulldurchgangs der Krümmung des Kurvenverlaufs bestimmt. Hierzu wurde der Datensatz zweimal differenziert und der Wechsel des Vorzeichens im Bereich der Fermikante auffindig gemacht. Die sich so ergebende Position ist in Abb. 2.5c) zusammen mit der an diese Daten angepassten Parabelfunktion gezeigt. Das verstärkte Rauschen der bestimmten Position der Fermikante am linken und rechten Rand stammt von der geringeren Anzahl an Datenpunkten aufgrund der Integration des kreisförmigen Signals (vgl. Hellfeldmessung in Abb. 2.4). Da nun die Position der Fermikante in Abhängigkeit der  $y$ -Richtung bekannt ist, kann diese bei allen EDC der gesamten Impulskarte an die gleiche Position geschoben werden. Hierdurch wurde die aufgrund des Abbildungsfehler der HSA auftretende Dispersion bereinigt, was in Abb. 2.5b) gezeigt ist.

■ Skalierung der Impulskarten: Nach erfolgter Hell-/Dunkelfeldbereinigung und Korrektur der Dispersion liegt der dreidimensionale Datensatz  $I$  (Nr. der Detektorzeile, Nr. der Detektorspalte, Nr. der Impulskarte) als Funktion der Detektorzeile/-spalte und der Nummer der Impulskarte vor. Dieser muss nun in die gewünschte Form  $I(E_{\text{kin}}, k_x, k_y)$  gebracht werden. Ist das Impulsmikroskop korrekt justiert und die Linsensysteme richtig eingestellt, ist die Skalierung des Detektors der Zeilen und Spalten linear in  $k_x$  und  $k_y$ . Was fehlt ist also der Umrechnungsfaktor von Pixel  $\leftrightarrow \text{\AA}^{-1}$ . Hierfür wurden in dieser Arbeit zwei Methoden verwendet. Zum einen können markante Punkte des Substrates verwendet werden, deren Abstand berechnet werden kann oder bereits in der Literatur zu finden ist. Hierfür bot sich beispielsweise der Tamm-Zustand am  $Y$ -Punkt des Ag(110)-Substrates an, welcher in Messungen des sauberen Substrates und auch bei Teilbedeckung mit Molekülen an der Fermikante sichtbar war. Solange die Einstellungen des Linsensystems unverändert blieben, änderte sich auch die Skalierung der  $k_x$ -/ $k_y$ -Achse nicht und konnte übernommen werden.

Liegen keine markanten Punkte im zu skalierenden System vor, oder sind deren Abstände nicht bekannt, kann zur Skalierung auch die Aufzeichnung des sogenannten Photoemissionshorizontes (PEH) verwendet werden. Diesen erhält man durch Messen von Impulskarten mit konstanter Anregungsenergie  $h\nu$  in Abhängigkeit der kinetischen Energie bei  $E_{\text{kin}} = 0 \text{ eV}$  beginnend. Da die Dispersionsrelation eines freien Elektrons mit  $E_{\text{kin}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$  bekannt ist, besteht bereits eine Verknüpfung der Energie  $E_{\text{kin}}$  mit dem Impuls  $k_{\text{ges}}$ . Dieser teilt sich auf in einen Parallelanteil  $k_{\parallel}$  und einen Anteil senkrecht zur Oberfläche  $k_{\perp}$ . Da nun aber gerade der Vorteil eines Impulsmikroskopes darin liegt, al-



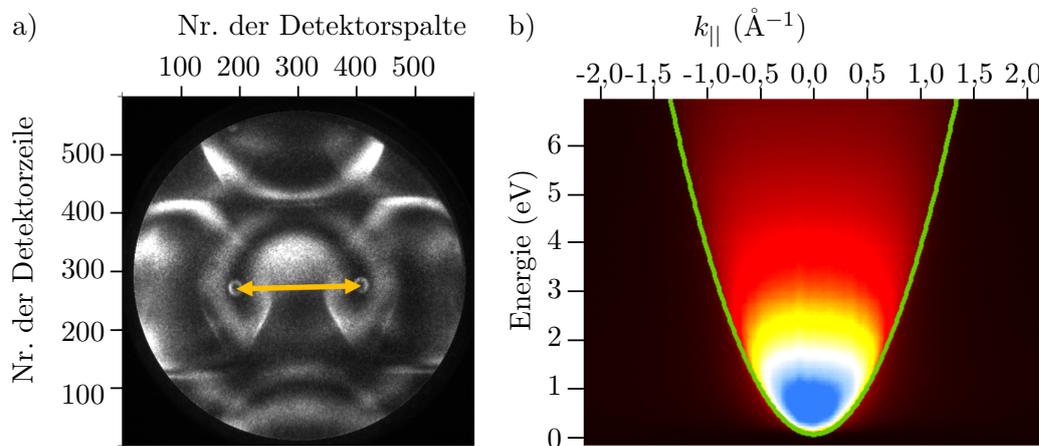
**Abb. 2.5.:** Korrektur der energetischen Aberration am Beispiel eines Datensatzes von Pentacen/Ag(110) gemessen am NanoESCA Impulsmikroskop. Dargestellt ist ein in  $k_x$ -Richtung aufsummierter 3D-Photoemissionsdatensatz  $I(E_{\text{kin}}, k_x, k_y)$ , bei welchem die x-Achse der Detektorspalte und somit der  $k_y$ -Richtung des 3D-Datensatzes entspricht. Entlang der y-Achse verläuft die Nr. der gemessenen Impulskarte, was somit der kinetischen Energie der detektierten Photoelektronen des 3D-Datensatzes entspricht. Aufgrund der energetischen Aberration ist die Fermienergie nicht bei konstanter Energie/Nr. der Impulskarte, was durch die angepasste rote Parabel dargestellt ist. Diese stellt die eigentliche Fermienergie dar und wurde anhand des Nulldurchgangs der zweiten Ableitung bestimmt. In b) ist der korrigierte Verlauf von a) dargestellt, welcher nun eine gerade Fermikante besitzt. In c) ist in schwarz der Nulldurchgang der Krümmung einer jeden Detektorspalte gezeigt inklusive der daran angepassten Parabel, was der Fermikante entspricht.

le Elektronen des oberen Halbraumes zu detektieren, besitzen Elektronen am Rand des PEH einen verschwindenden Impulsanteil in  $k_{\perp}$  und die gesamte kinetische Energie wird in den Parallelimpuls  $k_{\parallel}$  umgewandelt. Somit kann durch Anpassen einer Parabel an den PEH der gesuchte Umrechnungsfaktor zwischen Pixel und  $\text{\AA}^{-1}$  anhand der Krümmung bestimmt werden. Gleichzeitig gibt der Scheitelpunkt der Parabel mit dem in der Messung gewählten Abstand von  $E_{\text{kin}}$  zwischen zweier Impulskarten die Skalierung der Energieachse an. Anstelle des Scheitelpunktes kann hierfür jedoch auch die Position der Fermikante verwendet werden.

In Abb. 2.6 ist für beide Methoden jeweils ein Beispiel aufgeführt. Nachdem nun die Theorie des Photoemissionsprozesses selbst und die Korrektur der Rohdaten derartiger Messungen eingeführt wurden, geht es im letzten Teil dieses Abschnittes um die Theorie von Vielteilcheneffekten, welche insbesondere zum Verständnis der in Kap. 5 gezeigten Messungen beitragen soll.

### 2.3. Einführung in Vielteilcheneffekte / Kondoeffekt

Transportmessungen in den 1930er Jahren an geringfügig magnetisch verunreinigten Metallen (z.B. 0,1% Fe in Cu [32]) zeigten ein für die damalige Zeit unverständliches Verhalten



**Abb. 2.6.:** Dargestellt sind zwei Möglichkeiten die gemessenen Impulskarten zu skalieren. a) Die Impulskarte zeigt den Oberflächenzustand einer sauberen Ag(110)-Oberfläche in unmittelbarer Nähe der Fermienergie. Durch den aus der Literatur bekannten Abstand von  $\Gamma Y$  kann durch den Abstand der Oberflächenzustände (gelber Pfeil) von  $2 \cdot \Gamma Y = 2 \cdot 0,73 \text{\AA}^{-1}$  die Spalten- und Zeilenskala in  $\text{\AA}^{-1}$  umgerechnet werden. b) Anpassen einer Parabel an den Photoemissionshorizont, wodurch durch Annahme der Dispersion freier Elektronen eine  $k_{\parallel}$ -Skalierung durchgeführt werden kann.

des elektrischen Widerstandes, welcher unterhalb einer gewissen Temperatur mit  $-\ln(T)$  erneut zu steigen begann. Ein simples Widerstandsmodell bestehend aus Streuung der Leitungselektronen an statischen Störstellen und an Vibrationen des Kristallgitters (sog. Phononen) ist nicht in der Lage, diesen Anstieg zu reproduzieren. Da sich mit sinkender Temperatur die Anzahl der im Festkörper vorhandenen Phononen reduziert, geht folglich auch deren Beitrag zum elektrischen Widerstand (in diesem Falle  $\propto T^5$ ) zurück. Statische Störstellen sind nicht von der Temperatur abhängig und liefern somit einen konstanten Beitrag. Woher das erneute Ansteigen kommt, war für ca. 30 Jahre lang ein Rätsel der Wissenschaft, welches erst durch das Einbeziehen des Elektronenspins durch den japanischen Physiker Jun Kondo im Jahre 1964 gelöst werden konnte [33]. Hierzu fügte Kondo im Hamiltonoperator einen zusätzlichen Streuterm der Leitungselektronen am Spin der Störstelle in Form eines s-d Austauschmodells ein, welches zuvor von Zener [34], Kasuya [35] und Yosida [36] entwickelt worden war. Der Hamiltonoperator des Systems setzt sich folgendermaßen zusammen:

$$H = H_{Bloch} + H_K \quad \text{mit} \quad H_K = -J\vec{S} \cdot \vec{s}. \quad (2.19)$$

Hierbei bezeichnet  $H_{Bloch}$  die nicht wechselwirkenden Elektronen im Sinne des Blochmodells. Der wechselwirkende Teil  $H_K$  setzt sich zusammen aus dem Spin der Leitungselektronen  $\vec{s}$  und dem Spin der magnetischen Störstelle  $\vec{S}$ . Die Stärke der Wechselwirkung wird anhand der Kopplungskonstante  $J$  einbezogen, für welche ( $J < 0$ ) im hier betrachteten Fall gezeigt werden kann. Die daraus folgende antiferromagnetische Kopplung bedeutet, dass die Leitungselektronen in Form einer Ladungsträgerwolke das lokale Moment der Störstelle abschirmen. Anhand von Gleichung 2.19 in dritter Ordnung Störungstheorie konnte Kondo schließlich durch Einbeziehung der inneren Freiheitsgrade des Elektrons zeigen, dass sich der elektrische Widerstand für  $T \rightarrow 0$  wie  $-\ln(T)$  verhält und damit das Rätsel des erneuten Anstieges lösen.

Geht man nun von Kondo's Transportbild zu einem in Bezug auf die starken Korrelationseffekte besser nachvollziehbaren mikroskopischen Ansatz über, empfiehlt sich das Single-Impurity-Anderson-Modell (SIAM) [37]. Dessen einfachste Form wird auch als Molekulares-Modell bezeichnet und wird im Folgenden in Anlehnung an [38] vorgestellt. Das hierbei betrachtete System besteht aus zwei Orbitalen, in welche zwei Elektronen gebracht werden. Der Ligand (L) mit der Energie  $\epsilon_l$  stellt hierbei ein stark delocalisiertes Energielevel dar, in welchem die Wechselwirkung beider Elektronen vernachlässigbar ist. Das zweite Orbital wird in Bezug zu den stark lokalisierten atomaren f-Orbitalen F genannt mit einer Energie von  $\epsilon_f$ , wobei ( $\epsilon_f < \epsilon_l$ ) gilt. Für eine Zweifachbesetzung von F muss das System aufgrund der starken lokalen Coulombwechselwirkung eine energetische Strafe von  $U \gg (\Delta\epsilon)$  mit  $\Delta\epsilon = \epsilon_l - \epsilon_f$  bezahlen. Die Hybridisierung  $V$  zwischen beiden

Orbitalen wird als gering d.h.  $V \ll (\Delta\epsilon)$  angenommen. Eine schematische Darstellung dieses 2-Level Systems ist in Abb. 2.7 gezeigt.

Der dazugehörige Hamiltonoperator  $H_{Mol}$  lautet:

$$H_{Mol} = \epsilon_l \sum_{\sigma} l_{\sigma}^{\dagger} l_{\sigma} + \epsilon_f \sum_{\sigma} f_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} + V \sum_{\sigma} (l_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} + f_{\sigma}^{\dagger} l_{\sigma}) + U n_{\uparrow}^f n_{\downarrow}^f. \quad (2.20)$$

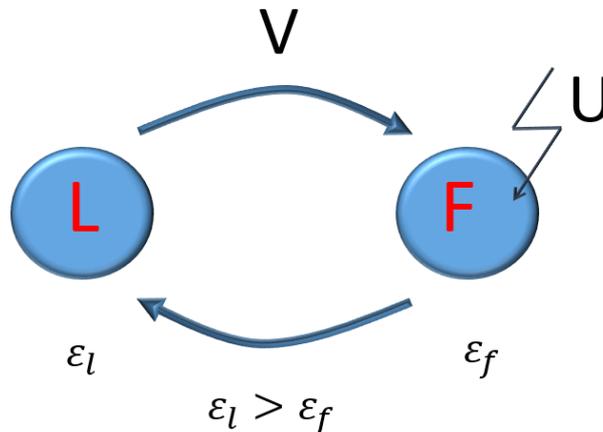
Die Operatoren  $l_{\sigma}^{\dagger}$  ( $l_{\sigma}$ ) und  $f_{\sigma}^{\dagger}$  ( $f_{\sigma}$ ) erzeugen (vernichten) hierbei ein Elektron mit Spin  $\sigma$  in L bzw. F, wobei deren Hintereinanderreihung  $n_{\sigma}^l = l_{\sigma}^{\dagger} l_{\sigma}$  den Besetzungszahloperator  $n$  des jeweiligen Orbitals und Spins ergibt. Ignoriert man zunächst die Hybridisierung ( $V = 0$ ), besitzt der Grundzustand des Systems eine Energie  $E_0 = \epsilon_l + \epsilon_f$ , wobei sich jeweils ein Elektron in L bzw. F befindet. Aufgrund der möglichen Spinkombinationen der beiden Elektronen ist dieser Zustand 4-fach entartet und setzt sich aus folgenden Eigenzuständen des Spins  $S$  zusammen:

$$|\Phi_{S=0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(f_{\uparrow}^{\dagger} l_{\downarrow}^{\dagger} - f_{\downarrow}^{\dagger} l_{\uparrow}^{\dagger}) |0\rangle, \quad (2.21)$$

$$|\Phi_{S=1}^1\rangle = f_{\uparrow}^{\dagger} l_{\uparrow}^{\dagger} |0\rangle, \quad (2.22)$$

$$|\Phi_{S=1}^0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(f_{\uparrow}^{\dagger} l_{\downarrow}^{\dagger} + f_{\downarrow}^{\dagger} l_{\uparrow}^{\dagger}) |0\rangle, \quad (2.23)$$

$$|\Phi_{S=1}^{-1}\rangle = f_{\downarrow}^{\dagger} l_{\downarrow}^{\dagger} |0\rangle. \quad (2.24)$$



**Abb. 2.7.:** Schematische Darstellung des Molekularen-Modells bestehend aus dem Liganden L mit der Energie  $\epsilon_l$ , dem stark lokalisierten F-Level mit der Energie  $\epsilon_f$ , auf welchem eine Doppelbesetzung zu einer Strafenergie von  $U$  führt. Außerdem ist die Wechselwirkung, was auch als Hüpfen zwischen beiden Level bezeichnet werden kann mit  $V$  eingezeichnet. Erstellt in Anlehnung an [38].

Im Limit  $U \rightarrow \infty$ , d.h. es ist keine Doppelbesetzung von F aufgrund der starken Coulombabstoßung erlaubt, hat das System einen angeregten Zustand der Form

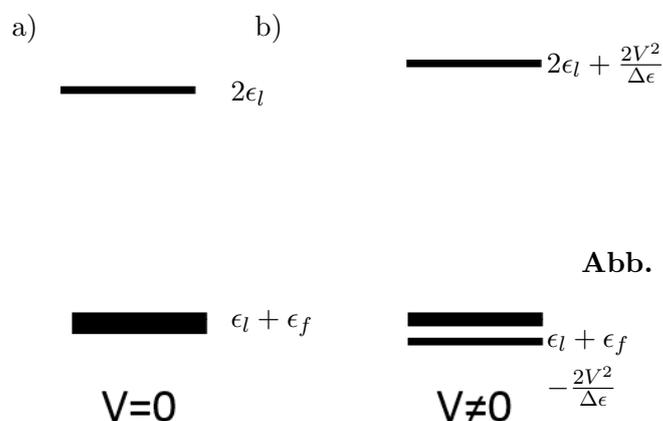
$$|\Phi_{ex}\rangle = l_{\uparrow}^{\dagger} l_{\downarrow}^{\dagger} |0\rangle. \quad (2.25)$$

Die entsprechende Energie ergibt sich folglich zu  $E_{ex} = 2\epsilon_l$ . Lässt man nun eine geringe Hybridisierung der Form  $0 \ll V \ll \Delta\epsilon$  zu, beginnen die beiden Singulett- Zustände  $|\Phi_{S=0}\rangle$  und  $|\Phi_{ex}\rangle$  miteinander zu wechselwirken. Die Folge ist eine energetische Absenkung des Singulett-Grundzustandes und eine Erhöhung des angeregten Zustandes, jeweils um den Wert  $2V^2/\Delta\epsilon$ . Es ergibt sich also

$$\tilde{E}_0 = E_0 - \frac{2V^2}{\Delta\epsilon} \quad \text{und} \quad \tilde{E}_{ex} = E_{ex} + \frac{2V^2}{\Delta\epsilon}. \quad (2.26)$$

Dieser Energiereduzierung des Systems kann eine charakteristische Temperatur  $T_K = \frac{2V^2}{k_B \Delta\epsilon}$  zugeordnet werden, welche als Kondotemperatur bezeichnet wird und maßgeblich für das vorherrschende physikalische Verhalten in Bezug zur vorliegenden Temperatur verantwortlich ist. Für  $T \ll T_K$  existieren ausgehend vom Grundzustand zwei mögliche Anregungen. Zum einen kann ein Elektron von F zu L hüpfen, wodurch der Ligand zweifach besetzt ist. Zum anderen ist eine niederenergetische Spin-Anregung vom Singulett- in den Triplettzustand möglich. Betrachtet man das System jedoch für  $T \gg T_K$ , so sind die Singulett-/Triplettzustände gleichermaßen besetzt, da die thermische Energie ausreichend ist, um deren Energieaufspaltung zu überwinden. Dadurch verhalten sich beide Orbitale wieder als ob sie effektiv nicht miteinander wechselwirken würden, analog zum Fall von  $V = 0$ . Eine schematische Darstellung der Energielevel der möglichen Zustände ohne a) und mit b) geringer Hybridisierung ist in Abb. 2.8 dargestellt.

Man kann zusammenfassend für dieses stark vereinfachte Modell bestehend aus zwei Orbitalen Folgendes festhalten: Zum einen bildet sich aufgrund von Hybridisierung zwischen L und F ein neuer Grundzustand aus, welcher kein magnetisches Moment vorweist



**Abb. 2.8:** Schematische Darstellung der Energieniveaus im molekularen Modell a) ohne Hybridisierung und b) mit Hybridisierung  $V$ . Erstellt in Anlehnung an [38].

(Singulett). Zum anderen existiert unterhalb von  $T_K$  eine niederenergetische Singulett-Triplett-Anregung, welche den Freiheitsgrad des Spins der Elektronen betrifft. Außerdem ist eine Anregung des F-Elektrons in den Liganden L der Größe  $\Delta\epsilon$  möglich, welche den Freiheitsgrad der Ladung des Elektrons anbelangt. Diese mögliche Trennung der beiden Anregungsarten in Spin und Ladung zusammen mit der Abspaltung des neuen Singulett-Grundzustandes sind wichtige charakteristische Merkmale stark korrelierter Elektronensysteme.

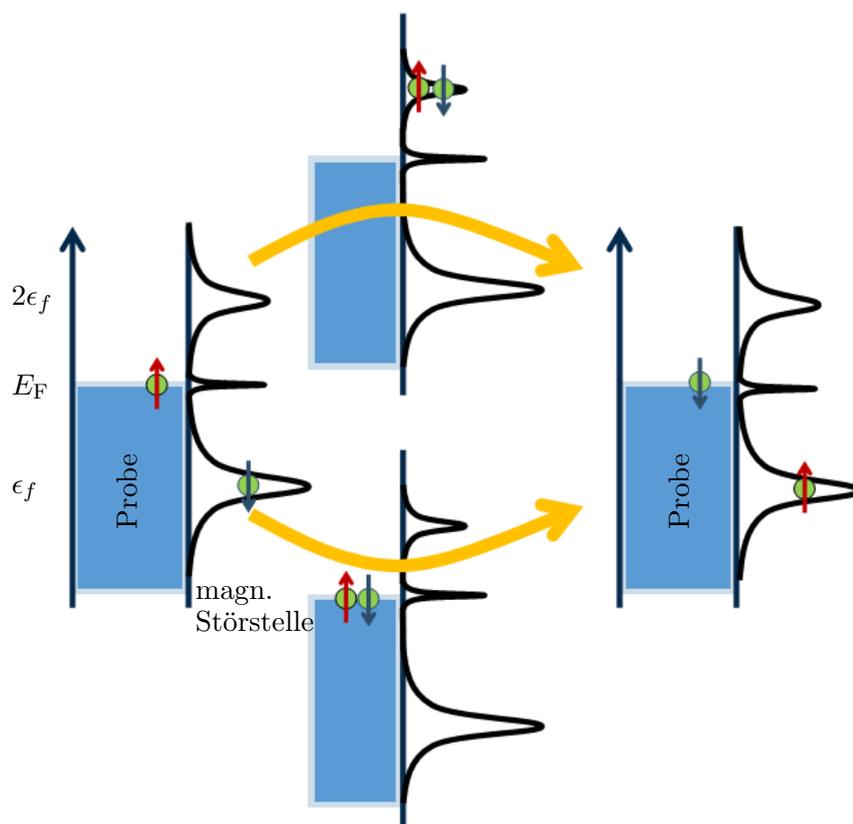
Die Einführung des SIAM anhand des Molekularen Modells sollte einen Einstieg in Korrelationseffekte von Vielteilchensystemen ermöglichen, bei dem man sich lediglich auf die wesentlichsten Eigenschaften beschränkt. Von hier aus ist es anschließend möglich, das Modellsystem nahezu beliebig kompliziert zu machen, um die Realität abzubilden. Ein erster Schritt in diese Richtung ist der eigentliche Anderson Hamiltonian selbst, welcher folgendermaßen dargestellt werden kann:

$$H_{\text{SIAM}} = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon(\vec{k}) c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} + \epsilon_f \sum_m n_m^f + \frac{U}{2} \sum_{m \neq m'} n_m^f n_{m'}^f + \sum_{\vec{k}m\sigma} [V_{m\sigma}(\vec{k}) f_m^\dagger c_{\vec{k}\sigma} + V_{m\sigma}^*(\vec{k}) c_{\vec{k}\sigma}^\dagger f_m]. \quad (2.27)$$

Im Unterschied zu Gl. 2.20 existiert hierbei eine  $\nu_f$ -fache Entartung des f-Orbitals und der zuvor angenommene Ligand L wird durch ein teilgefülltes Band dispergierender Valenzelektronen  $\epsilon(\vec{k})$  ersetzt. Analog zum Molekularen-Modell kommt es auch hier zur Ausbildung eines neuen Grundzustandes aufgrund von Hybridisierung. Der mikroskopische Prozess kann durch virtuelle Umkehr des f-Orbital-Spins erklärt werden. Hierbei wird es aufgrund von Heisenbergs Energie-Zeit-Unschärfe  $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2$  für kurze Zeit möglich, dass f-Orbital trotz  $\epsilon_f + U > E_F$  zweifach zu besetzen. Verlässt nach Ablauf der Zeitspanne  $\Delta t$  das Elektron das f-Orbital, welches zuvor bereits dort lokalisiert war, wurde effektiv der Spin umgekehrt. Analog ist ein Prozess möglich, bei dem das f-Orbital zunächst geleert wird und im Anschluss ein Valenzelektron mit entgegengesetztem Spin dieses wieder besetzt [39]. Beide Szenarien sind in Abb. 2.9 schematisch gezeigt.

Eine Überlagerung einer Vielzahl dieser virtuellen Spin-Umkehr Prozesse sorgt als Summe dafür, dass das magnetische Moment des eigentlich ungepaarten Spins des f-Orbitals unterhalb von  $T_K$  komplett abgeschirmt wird, was einer analogen Betrachtungsweise zu der oben eingeführten spin-abschirmenden Ladungsträgerwolke entspricht. Es sei jedoch besonders hervorgehoben, dass es sich im Gegensatz zum vereinfachten Molekularen Modell hier nicht um eine Wechselwirkung lediglich zweier Elektronen handelt. Der wahre Kondogrundzustand entsteht durch Wechselwirkung des f-Orbitalspins mit einer Vielzahl an Valenzelektronen nahe der Fermikante. Aus diesem Grund bezeichnet man dieses Verhalten auch als Vielteilcheneffekt/-physik. Das Auftreten derartiger Prozesse in der Nähe der

Fermikante kommt daher, dass sowohl besetzte als auch unbesetzte Valenzbandzustände benötigt werden, um die beiden oben beschriebenen Spin-Umkehrprozesse zu ermöglichen. Eine kohärente Überlagerung einer Vielzahl derartiger Spin-Umkehr Prozesse sorgt für die Ausbildung einer Resonanz in der Quasiteilchenzustandsdichte, welche Kondoresonanz oder Abrikosov-Suhl Resonanz genannt wird. Diese kann mittels hochauflösender PES des Valenzbandes anhand eines scharfen Intensitätsmaximums an der Fermikante nachgewiesen werden. Auf deren Eigenschaften und Abhängigkeiten wird im Folgenden kurz eingegangen.



**Abb. 2.9.:** Schematische Darstellung der Kondoabschirmung. Der Spin eines teilbesetzten f-Orbitals kann von einem Elektron des metallischen Substrates mit entgegengesetztem Spin durch einen der beiden Prozesse invertiert werden. Hierbei ist das f-Orbital im Rahmen der Unschärferelation entweder doppelt besetzt oder nicht besetzt während des Zwischenzustands. Diese Prozesse schirmen das magnetische Moment des f-Orbitals ab und formen die Kondoresonanz nahe  $E_F$ . Erstellt in Anlehnung an [39].

Mit Hilfe der Fermi-Flüssigkeits-Theorie konnten Nagaoka *et al.* in [40] die temperaturabhängige Halbwertsbreite  $\Gamma$  der als lorentzförmig angenäherten Kondoresonanz zu folgender Abhängigkeit bestimmen:

$$\Gamma = 2\sqrt{(\pi k_B T)^2 + 2(k_B T_K)^2}. \quad (2.28)$$

Dies bedeutet, dass bei bekannter Probertemperatur  $T$  ein direkter Zusammenhang zwischen der Halbwertsbreite der Kondoresonanz  $\Gamma$  und der Kondotemperatur  $T_K$  besteht, wobei  $k_B$  die Boltzmannkonstante ist. Außerdem wurde mittels Skalentheorie von Haldane in [41] eine Proportionalität der Kondotemperatur von den drei Parametern des SIAM  $U$ ,  $\epsilon_f$  und  $\Delta = \rho_0|V|^2$  festgestellt.  $\Delta$  stellt hierbei die energetische Breite des f-Orbitals dar, welches aufgrund der Hybridisierung  $V$  mit den Substratelektronen, wobei  $\rho_0$  deren Zustandsdichte am Fermi-Niveau angibt, verbreitert wird. Es gilt also:

$$T_K \propto \sqrt{U\Delta} \exp[\pi\epsilon_f(\epsilon_f + U)/(2\Delta U)]. \quad (2.29)$$

Diese Abhängigkeiten werden in Kap. 5 bei der Diskussion der Messergebnisse eine wichtige Rolle spielen.

Kommen wir noch einmal zurück zum SIAM-Hamiltonian in Gl. 2.27 und werfen einen genaueren Blick auf den vierten Summanden, welcher die Hüpfprozesse zwischen f-Orbital und Valenzband beschreibt. Die Hybridisierung  $V(\vec{k})$  ist hierbei explizit von  $\vec{k}$ , d.h. vom Impuls der Valenzelektronen nahe des Fermi-Niveaus abhängig. Dies liegt an der Dispersion des Valenzbandes, da das Hüpfen der Elektronen im Zuge der virtuellen Spin-Umklapp-Prozesse vom f-Orbital ins Valenzband oder umgekehrt nur an denjenigen Stellen im  $\vec{k}$ -Raum stattfinden kann, an denen auch ein Elektronenband d.h. freie oder besetzte Zustände vorhanden sind. Das f-Orbital hingegen ist aufgrund seiner starken Lokalisierung am Ort der Störstelle in  $\vec{k}$  völlig ausgeschmiert. Existieren mehrere dieser Störstellen im Probensystem, werden diese rein formal auf das Verhalten einer einzigen, mit anderen Störstellen nicht wechselwirkenden, magnetischen Verunreinigung reduziert. Deshalb wird dieses Modell von Anderson auch als *Single Impurity* (d.h. Einzelne Verunreinigung) bezeichnet. Anders sieht es hingegen aus, wenn man anstelle einer einzigen Störstelle einen geordneten Film dieser ungepaarten Elektronen erzeugt. In diesem Fall können die lokalisierten f-Elektronen über die, das magnetische Moment abschirmenden Valenzelektronen, in Wechselwirkung treten. Eine Überlappung der Wellenfunktionen der f-Elektronen selbst ist aufgrund der starken Lokalisierung nicht in ausreichendem Maße möglich. Bei dieser indirekten Wechselwirkung treten zwei konkurrierende Mechanismen auf:

Zum einen können die aufgrund der Abschirmung ausgerichteten Valenzelektronen auf ihrem Weg durch den Kristall am Ort der benachbarten Störstellen für eine bevorzug-

te Ausrichtung des Spins der f-Elektronen sorgen. Hierdurch entsteht eine Gesamtausrichtung der Spins des Systems in anti- oder ferromagnetischer Ordnung. Ausschlaggebend hierfür ist der Abstand der Störstellen untereinander. Diese Art des indirekten Austausches ist nach den Entdeckern und Weiterentwicklern der dazugehörigen Theorie Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida kurz als RKKY-Wechselwirkung benannt [35, 36, 42]. Der sich ausbildende Grundzustand bestehend aus weitreichender Wechselwirkung besitzt magnetischen Charakter.

Zum anderen ist es möglich, dass die, das magnetische Moment der f-Elektronen abschirmenden Ladungsträgerwolken, selbst im Sinne von Quasiteilchen mit Ladungsträgerwolken am benachbarten Gitterplatz beginnen in Wechselwirkung zu treten. Dies führt, ähnlich wie im Bloch-Modell für Valenzelektronen, zur Bildung von Quasiteilchen-Bändern, welche ebenfalls durch eine Bandlücke getrennt sind. Dieser neue Grundzustand beschränkt sich auf lokale Wechselwirkung und ist nicht magnetisch. Theoretisch geht man hierbei vom SIAM über in das sogenannte periodische Anderson Modell (PAM), welches durch folgenden effektiven Hamiltonoperator beschrieben wird [43–45]:

$$H_{\text{PAM}} = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}\sigma} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} + \epsilon_f \sum_{i\sigma} f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow}^f n_{i\downarrow}^f + \sum_{i\vec{k}\sigma} V_{\vec{k}} (c_{\vec{k}\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + H.c.) \quad (2.30)$$

Dieser ähnelt sehr stark dem Hamilton des SIAM in Gl. 2.27. Der Unterschied liegt darin, dass das Band an Valenzelektronen nun mit den f-Elektronen, welche auf den Gitterplätzen  $i$  lokalisiert sind, hybridisiert und nicht lediglich an einer einzelnen Störstelle.

Inwieweit diese Erweiterung des SIAM hin zum PAM für die hier betrachteten Proben-systeme eine Rolle spielt, wird in Kap. 5 diskutiert.



## 3. Experimentelle Grundlagen

Nach der Einführung in die physikalischen Grundlagen, welche ein besseres Verständnis der in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse ermöglichen sollte, geht es im nun folgenden Kapitel zunächst um die Vorstellung der zum Erheben der experimentellen Daten verwendeten Messaufbauten. Im zweiten Teil wird schließlich die Präparation der beiden untersuchten Probensysteme eingeführt und auf die Analyse molekularer Adsorptionsstrukturen eingegangen.

### 3.1. Beschreibung der verwendeten Messaufbauten

Die in dieser Arbeit präsentierten Messergebnisse entstanden neben dem heimischen Labor in Würzburg zusätzlich in zwei anderen Laboren, welche mit Impulsmikroskopen ausgestattet sind. Da aber der Aufbau der meisten Ultrahochvakuum (UHV)-Kammern für PES-Experimente grundsätzlich ähnlich ist, soll in dem hier folgenden Unterkapitel lediglich auf Besonderheiten, sowie Vor- und Nachteile der drei Labore eingegangen werden. Bevor es jedoch dazu kommt, werden zu Beginn die beiden verwendeten Photonenquellen vorgestellt.

#### 3.1.1. Lichtquellen

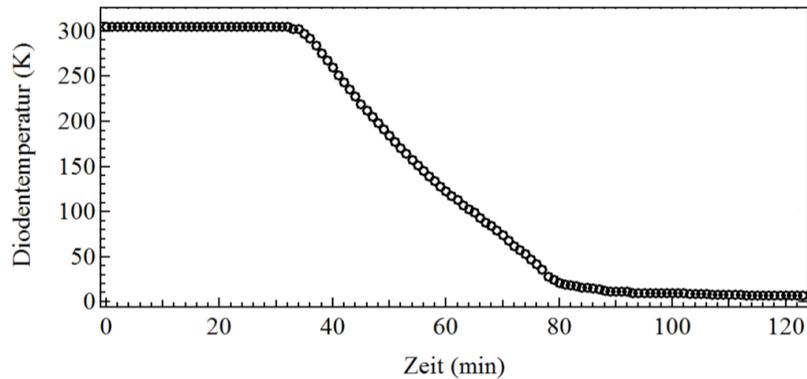
Ein grundlegender Bestandteil der Photoemissionsspektroskopie zur Untersuchung molekularer Festkörper ist die Photonenquelle. Hierbei ist eine beliebte Ausführungsform, welche häufig in Laboren zu finden ist eine Edelgasplasma-Entladungslampe. Bei den möglichen Spektrallinien stellt hierbei die Helium  $I_{\alpha}$ -Linie mit einer Photonenenergie von  $h\nu_{\text{HeI}} = 21,2 \text{ eV}$  eine zur Untersuchung von Valenzbandzuständen geeignete Anregungsenergie dar, welche auch in dieser Arbeit bei Messungen des Würzburger Labors und des Labors am Max-Planck-Institut in Halle genutzt wurde. An beiden Anlagen ist hierbei eine *Specs UVS 300*-Lampe verbaut, welche sich laut Herstellerangaben durch einen hohen Fluss, eine geringe Spotgröße, fokussierbar bis hin zu  $0,5 \text{ mm}$ , und einem einfachen Operationsmodus auszeichnet [46]. Diese Plasmalampe ist außerdem mit einem Monochromator kombinierbar, welcher die Photonen durch ein System aus zwei Spiegeln und einem Git-

ter monochromatisiert und aufgrund der auftretenden Reflexionen zudem mit mehr als 90% linear polarisiert [46]. Das Würzburger Labor ist mit diesem Monochromator ausgestattet, weshalb dort der Photonenfluss geringer ist als in Halle, Anregungen mit Helium  $\text{II}_\alpha$  aber dafür herausgefiltert werden. Außerdem sind die in Kap. 5.3 aufgeführten Messungen alle mit p-polarisiertem Licht durchgeführt, da hierbei der Wirkungsquerschnitt mit den zu untersuchenden  $\pi$ -Orbitalen größer ist als mit s-Polarisation und sich somit die Statistik erhöht. Eine weitere Möglichkeit, das Signal-zu-Rausch Verhältnis zu verbessern, kann durch Erhöhung des Emissionsstromes des Plasmas erreicht werden, welcher zwischen  $I_{\text{Emi}} = 1 \text{ A}$  und  $I_{\text{Emi}} = 3 \text{ A}$  am Netzgerät eingestellt werden kann. Hierbei steigt die Anzahl der auf der Probe ankommenden Photonen, wodurch auch mehr Photoelektronen ausgelöst werden. Der Nachteil eines maximalen Emissionsstromes ist jedoch die reduzierte Lebensdauer des Filaments der Heliumlampe, welches bei  $I_{\text{Emi}} = 1 \text{ A}$  ca. 60-70 Betriebsstunden verwendet werden kann, was sich bei größerem Strom deutlich verkürzt. Letztlich wurde die Wahl des Emissionsstromes je nach Messsituation entschieden. Bei den in Kap. 5.3 gezeigten Messungen während des Einkühlvorgangs, war es beispielsweise wichtig, aufgrund der sich ändernden Temperatur, eine möglichst hohe Statistik in möglichst kurzer Zeit zu erreichen. Aus diesem Grund wurden alle derartigen Messungen mit  $I_{\text{Emi}} = 3 \text{ A}$  durchgeführt. Auf der anderen Seite konnte z.B. bei Übersichtsmessungen bei RT, welche bis auf den normalen Strahlenschaden nicht zeitkritisch waren,  $I_{\text{Emi}} = 1 \text{ A}$  gewählt werden und bei zu geringer Statistik die Messung mehrfach durchgeführt und die Messdaten addiert werden.

Neben Anregungen mit der Heliumlampe wurden in dieser Arbeit auch Messungen am Synchrotron Elettra in Triest (Italien) an der NanoESCA Strahlführung durchgeführt. Hierbei werden Elektronen mit einer Energie von 2,0/2,4 GeV in einem Speicherring auf eine Kreisbahn gezwungen. Im Falle der NanoESCA Strahlführung sorgen zwei *Apple II type* Undulatoren für die Erzeugung von Photonen mit einer variablen Energie zwischen 20 eV und 1000 eV. Hierbei kann zwischen linearer (s- und p-Polarisation) und zirkularer Polarisation gewählt werden. Für die hier gezeigten Messungen aus Kap. 4 wurden Photonenenergien von  $h\nu = 30 \text{ eV}$ ,  $40 \text{ eV}$  und  $50 \text{ eV}$  verwendet, wobei auch hier p-Polarisation ausgewählt wurde, welche jedoch über einen Umweg erzeugt wurde. Hierzu verwendet man beide Undulatoren in entgegengesetzter zirkularer Polarisation, was als Endresultat Photonen mit linearer Polarisation liefert. Der Vorteil dieses Umweges ist jedoch ein höherer Photonenfluss und das Herausfiltern höherer Undulatorordnungen, welche von einer Blende im Strahlrohr abgeschnitten werden, im Gegensatz zum Betrieb beider Undulatoren in Phase mit direkter p-Polarisation. Mittels fokussierender Spiegel beträgt die auf der Probe bestrahlte effektive Fläche lediglich  $7 \times 10 \mu\text{m}$  [47], wodurch aufgrund der extrem hohen Photonendichte während der Messung besonders auf Alterungseffekte der Probe durch Strahlenschaden zu achten ist, worauf in Kap. 3.1.3 nochmals eingegangen wird.

### 3.1.2. Labor in Würzburg: SES200

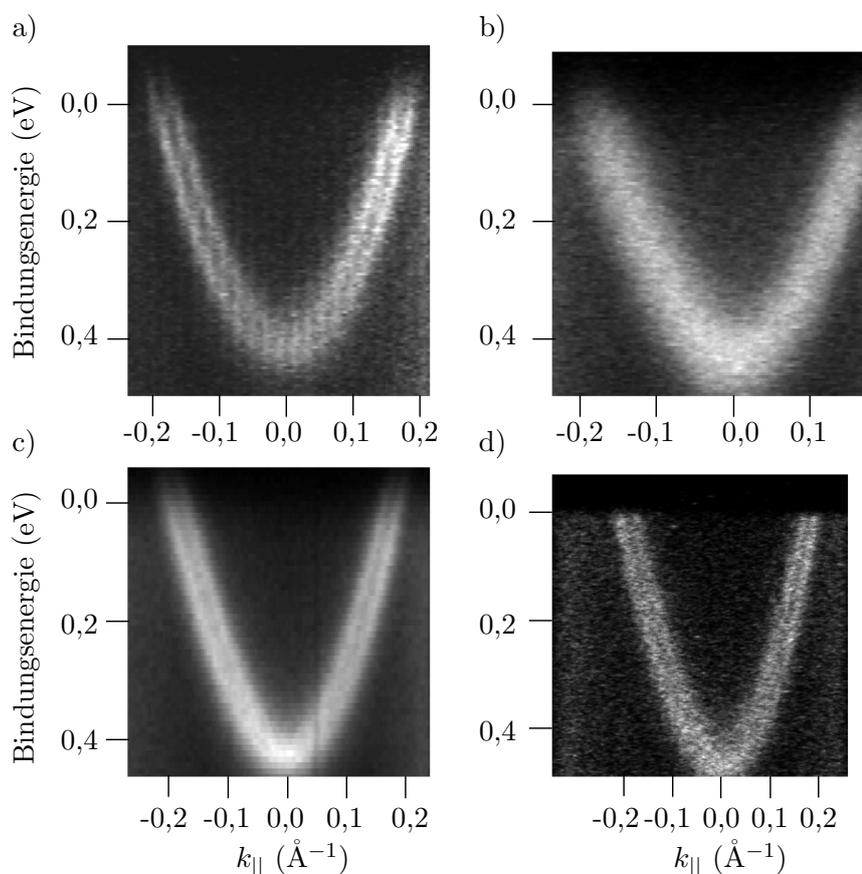
Zu Beginn dieser Arbeit bestand das Ziel, mehr über molekulare Dünnschichten auf Edelmetalloberflächen zu erfahren. Insbesondere lag der Fokus hierbei auf Systemen mit Anzeichen für Vielteilcheneffekte. Eines dieser Anzeichen wurde in Kap. 2.3 bereits unter der Bezeichnung Kondoresonanz eingeführt. Diese zeigt sich in der PES bei ausreichend geringer Proben temperatur ( $T < T_K$ ) durch eine energetisch schmale Struktur im Valenzbandspektrum. Um diese schmalen Intensitätsmaxima genauer untersuchen zu können wurde der dafür vorgesehene Messplatz zu Beginn daraufhin optimiert. Im Zuge dessen wurde das Probenhaltersystem, welches zuvor nicht auf das Kühlen der Probe ausgelegt war, angepasst, um eine möglichst gute Ankopplung der Probe an den im Manipulator vorhandenen Kryostaten zu erreichen. In Abb. 3.1 ist eine Einkühlkurve dargestellt, welche die Temperatur einer am Probenkopf angebrachten Diode in Abhängigkeit der Kühlzeit angibt. Es zeigt sich, dass erst ca. 35 min nach Kühlbeginn mit flüssigem Helium eine Temperaturänderung an der Diode erkennbar ist, da zunächst die Leitungen und der Kryostat selbst gekühlt werden müssen. Daraufhin verläuft die Kurve nahezu linear für 45 min und sättigt schließlich bei  $T \approx 7$  K. Diese ca. 45 min des Abkühlens des Probenkopfes werden in Kap. 5.3 für die temperaturabhängigen Messungen verwendet. Um den Unterschied zwischen Diodentemperatur am Probenkopf und wirklicher Proben temperatur abschätzen zu können, wurde die Diode in einem gesonderten Einkühlvorgang am eigentlichen Platz der Probe montiert. Hierbei ergab sich ein Wert von  $T_{\text{Probe}} = 20$  K bei gesättigter Kühlung, was ca. 7 K am Probenkopf entspricht. Neben diesem Offset ist zusätzlich ein gewisser zeitlicher Versatz zu beachten, bis sich die Probe an die Temperatur des Probenkopfes angepasst hat. Eine Angabe der exakten Proben temperatur während des Experimentes ist folglich nicht möglich, weshalb in dieser Arbeit, soweit nicht anders erwähnt, immer die von der Diode am Probenkopf angezeigte Temperatur angegeben wird. Da jedoch zwischen Diodenplatz und Probenplatz lediglich wenige Zentimeter Kupferblock liegen, kann durch die Messung der Diodentemperatur die Proben temperatur abgeschätzt werden. Insbesondere kann aus dem nahezu linearen Temperaturverlauf an der Diode eine ebenfalls nahezu lineare Temperaturabnahme der Probe angenommen werden. Um neben den Messungen während des Einkühlvorgangs auch in der Lage zu sein Experimente bei konstanter Temperatur oberhalb der Basistemperatur und unterhalb der Raumtemperatur durchführen zu können, wurde versucht über ein Nadelventil den Heliumfluss zu Regeln. Da dies jedoch nicht zu der erhofften verlässlichen Einstellbarkeit der Temperatur führte, wurde ein zusätzliches Heizfilament am Probenkopf angebracht. Mit diesem war es möglich, bei voller Kühlleistung durch Gegenheizen eine stabile Temperatur im Bereich von 20 K bis 120 K einzustellen. Hierdurch gelang es, die Proben temperatur oberhalb der Basistemperatur konstant einzustellen, um Messungen mit längerer Integrationszeit pro



**Abb. 3.1.:** Temperatur der Diode am Probenkopf des Manipulators in Abhängigkeit der Dauer des Kühlens mittels flüssigem Helium. Der Verlauf kann grob in drei Abschnitte eingeteilt werden: Kühlen der Zuleitung bis zum Probenkopf, nahezu lineares Kühlen des Probenkopfes mit anschließender Sättigung bei der Basistemperatur.

Messpunkt und somit verbesserter Statistik durchzuführen. Temperaturen oberhalb von 120 K konnten nicht konstant gehalten werden. Möglich wäre, dass das Gegenheizen in diesem Bereich den Helium-Kühlkreislauf zu stark beeinflusste, wodurch keine konstante Temperatur erreicht werden konnte.

Neben der Proben temperatur wurde ebenfalls versucht, eine möglichst hohe energetische Auflösung zu erreichen, um die Anzeichen der Vielteilcheneffekte überhaupt feststellen zu können. Hierzu wurde im Verlauf der Dissertation ein technisches Upgrade durchgeführt, da die Antwortfunktion des Detektionssystems (MCP, Fluoreszenzschirm und Kamera) aufgrund von Alterungserscheinungen massiv inhomogen war. In diesem Zusammenhang wurden die MCP, die Kamera, der Messrechner und einige Spannungskarten der Versorgung des Analysators erneuert. Die Veränderungen wurden anhand des Oberflächenzustandes (*SS surface state*) eines Au(111)-Kristalls festgehalten, was in Abb. 3.2 gezeigt ist. Hierbei sei erwähnt, dass der Fokus auf der Optimierung des Aufbaus lag und nicht auf einer besonders deutlichen Messung des SS, weshalb weder die Präparation der Oberfläche optimiert wurde noch die Integrationszeit für gute Statistik ausreichend lang war. Wichtig war jedoch, dass das spinabhängige Aufspalten der beiden Parabeläste aufgrund des Rashba-Effekts erkennbar war, wodurch ein oberes Limit für die Auflösung angegeben werden kann, da die Aufspaltung der Parabeläste am Fermi-niveau gleich  $0,025 \text{ \AA}^{-1} \approx 0,6^\circ$  beträgt [30, 48, 49]. Nach erfolgter Kalibrierung und Optimierung des Analysators wurde die Auflösung der unterschiedlichen Messmodi und Passenergien anhand der Messung der Fermikante des polykristallinen Probenkopfes aus Kupfer bei  $T = 7 \text{ K}$  durchgeführt. Anschließend wurden die Daten durch eine Fermifunktion mit thermischer Verbreiterung von 20 K angepasst, welche durch Faltung mit einer Gaußkurve auf die benötigte experimentelle Breite gebracht wurde. Die Auflösung ergibt sich dadurch



**Abb. 3.2.:** Optimierung der Auflösung (Energie und Winkel) des SES200-Analysators nach dem Hardware-Upgrade im Würzburger Labor mit Überprüfung der Qualität anhand des Au(111) Oberflächenzustandes (SS). a) Messung des SS vor dem Upgrade gemessen bei RT. Die vertikale Streifenbildung basiert auf Alterungserscheinungen des Detektionssystems, insbesondere der Kamera. b) Messung des SS nach Upgrade ohne Optimierung ebenfalls bei RT gemessen. c) Messung des SS nach dem Upgrade bei RT und d) bei  $T = 20 \pm 5$  K

aus der Halbwertsbreite der verwendeten Gaußfunktion und ist in Tabelle 3.1 zusammen mit der relativen Zählrate (normiert auf den Maximalwert von 0,003 Zählereignisse pro Kanal und Sekunde) angegeben. Da aufgrund des auftretenden Strahlenschadens und der Temperaturänderung während des Einkühlvorgangs neben der Auflösung die dazugehörige Zählrate einen wichtigen Faktor darstellt, wurde als Kompromiss für die in Kap. 5.3 gezeigten Messungen eine Auflösung von 34 meV bei einer relativen Zählrate von 50% gewählt, was durch den Eintrittsspalt AS7 im Transmissionsmodus bei einer Passenergie von 10 eV erreicht wurde.

Insgesamt war es mit diesem Messaufbau möglich, im Rahmen der benötigten Zählrate hochaufgelöste Spektren bei variabler und tiefer Temperatur zu messen. Um nun zusätzlich Informationen über die Winkelabhängigkeit zu erhalten, wurden für diese Messungen

Eintrittsspalt	Länge x Breite in mm <sup>2</sup>	Messmodus und Passenergie in eV	normierte, relative Zählrate in %	Auflösung in meV
AS9	30x4,0	Angular 20	100	269,0
AS9	30x4,0	Angular 10	36	98,0
AS9	30x4,0	Angular 5	32	54,8
AS9	30x4,0	Angular 2	14	27,1
AS8	30x2,5	Angular 20	68	136,0
AS8	30x2,5	Angular 10	21	72,0
AS8	30x2,5	Angular 5	20	42,7
AS8	30x2,5	Angular 2	9	23,7
AS7	30x1,5	Angular 20	67	83,3
AS7	30x1,5	Angular 10	21	43,3
AS7	30x1,5	Angular 5	19	28,8
AS7	30x1,5	Angular 2	7	11,6
AS6	25x0,8	Angular 20	14	54,5
AS6	25x0,8	Angular 10	3	31,8
AS6	25x0,8	Angular 5	2	20,7
AS6	25x0,8	Angular 2	1	9,8
AS5	25x0,5	Angular 20	5	55,6
AS5	25x0,5	Angular 10	2	12,4
AS2	30x0,5	Angular 20	15	45,2
AS2	30x0,5	Angular 10	4	20,7
AS7	30x1,5	Transmission 20	86	66,7
AS7	30x1,5	Transmission 10	47	34,1
AS7	30x1,5	Transmission 5	7	26,3
AS7	30x1,5	Transmission 2	3	10,0
AS6	25x0,8	Transmission 20	13	55,4
AS6	25x0,8	Transmission 10	10	28,5
AS5	25x0,5	Transmission 20	9	43,7
AS5	25x0,5	Transmission 10	7	27,8
AS2	30x0,5	Transmission 20	10	42,8
AS2	30x0,5	Transmission 10	8	19,9

**Tabelle 3.1.:** Tabelle der Auflösung des Würzburger Analysators in Abhängigkeit der Schlitzgröße, des Messmodus und der Passenergie. Bestimmt durch Messung der Fermikante eines polykristallinen Kupferblocks bei  $T = 7$  K.

externe Labore aufgesucht, deren besondere Eigenschaften im nächsten Abschnitt kurz vorgestellt werden.

### 3.1.3. NanoESCA bei Elettra

Nachdem die Erzeugung von Photonen und die Funktionsweise des NanoESCA-Impulsmikroskops am Synchrotron Elettra in Triest bereits eingeführt wurden, werden hier lediglich die für diese Arbeit wichtigen Eigenschaften des Messaufbaus erläutert. Der große Vorteil dieser Anlage liegt in der Kombination des Impulsmikroskops mit Synchrotronstrahlung. Hierdurch lässt sich die Winkelinformation der Photoelektronen des gesamten oberen Halbraums mit variabel einstellbarer Anregungsenergie in sehr kurzer Zeit aufzeichnen. Was mit herkömmlichen Analysatoren mehrere Tage bei konstanter Anregungsenergie dauerte, kann mit dem NanoESCA innerhalb weniger Stunden in hoher Qualität in Abhängigkeit der Photonenenergie gemessen werden. Genau aus diesem Grund eignete sich diese Anlage perfekt, um die in Kap. 4 präsentierten Messungen der Bilagenschicht Pentacen auf Ag(110) zu untersuchen. Hierbei konnte eine Energieauflösung von 70 meV bei einer Proben temperatur von 140 K durch Kühlen mittels flüssigem Stickstoff erreicht werden. Aufgrund der hohen Photonendichte musste allerdings besonders auf Strahlenschaden geachtet werden, der sich innerhalb von wenigen Sekunden durch eine Reduktion der molekularen Intensität und dem Verschwinden der Struktur in  $k_{||}$  auszeichnete. Die Lösung dieses Problems war es, die Probe während der Messung parallel zur Probenoberfläche mit einer Geschwindigkeit von 1  $\mu\text{m/s}$  zu Rastern. Dies war möglich, da die Probe im Mikroskop auf einem Hexapot gelagert ist, welcher Bewegungen in alle drei Raumrichtungen erlaubt. Außerdem konnte die Probe verkippt werden, was besonders wichtig für die möglichst parallele Ausrichtung der Probenoberfläche unter der PEEM-Säule ist, welche die Qualität der Messung massiv beeinflusst. Somit konnten selbst bei länger andauernden Messungen stets Photoelektronen von noch unbestrahlten Stellen des Kristalls gemessen werden. Nachteil dieses Rasterns ist allerdings, dass bei nicht exakt ausgerichteter Probe, die Kristalloberfläche während der Messung langsam aus dem Fokus läuft. Zusätzlich kam es vor, dass kleinste Kratzer im Kristall, über die gerastert wurde, für eine unbrauchbare Messung sorgten.

Insgesamt war es mit diesem Aufbau möglich, Messungen der Impulsverteilung von Molekülorbitalen bei variabler Anregungsenergie zu messen, wobei eine Auflösung bei  $T = 140 \text{ K}$  von 70 meV erreicht wurde.

### 3.1.4. Impulsmikroskop am MPI Halle

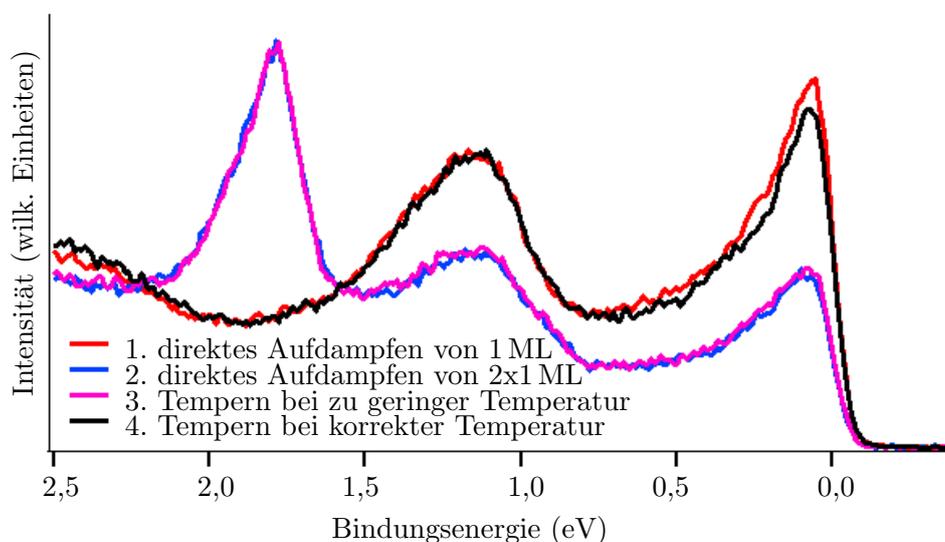
Neben dem NanoESCA am Synchrotron Elettra wurden ebenfalls Messungen an einem Impulsmikroskop des Max-Planck-Instituts für Mikrostrukturphysik in Halle durchgeführt. Der grundsätzliche Aufbau und die Funktionsweise beider Impulsmikroskope ist hierbei ähnlich, wobei es auch an dieser Anlage ganz speziell für die hier vorgestellten Messungen Vorteile gibt. Wie bereits erwähnt, ist die Photonenquelle dieser Anlage die gleiche Heliumplasma-Entladungslampe wie im Würzburger Labor, jedoch ohne Monochromator. Dies hat den Vorteil, dass dadurch der Photonenfluss deutlich höher ist als im Würzburger Labor, wodurch sich die Statistik deutlich erhöht. Jedoch treten dadurch auch weitere unerwünschte Anregungen mit höheren Photonenenergien neben der He-I $\alpha$  Linie auf, welche z.B. durch die He-II $\alpha$  mit  $h\nu_{\text{HeII}} = 40,8 \text{ eV}$  ausgelöst werden. Analog zum NanoESCA befindet sich auch hier die Probe auf einem Hexapod. Da der Durchmesser des fokussierten Photonenstrahls der Helium-Lampe jedoch deutlich größer ist als der Strahl des Synchrotrons, kann die Probe während der Messung nicht gerastert werden, sondern lediglich zwischen zwei Messungen auf einen anderen Auftreffpunkt der Photonen verfahren werden. Insgesamt existierten bei den verwendeten Einkristallgrößen drei unabhängige Probenpositionen. Auch hier war es möglich die Probe zu kühlen, was mittels flüssigem Helium bis zu einer Probentemperatur von 20 K möglich war. Für die Auflösung wurde aufgrund der benötigten Statistik ein Setup mit 65 meV gewählt.

Insgesamt war es mit diesem Aufbau möglich, Messungen der Impulsverteilung von Molekülorbitalen mittels Helium-Lampe zu messen, wobei eine Auflösung bei  $T = 20 \text{ K}$  von 65 meV gewählt wurde. Prinzipiell wäre es sogar möglich gewesen, die Auflösung bis auf 20 meV zu reduzieren, was jedoch aufgrund der daraus resultierenden geringeren Statistik für die in dieser Arbeit angedachten Auswertungen nicht angewendet wurde.

## 3.2. Probenpräparation

Nachdem nun die drei verwendeten Messaufbauten mit ihren jeweiligen Eigenschaften vorgestellt wurden, folgt im Anschluss eine Einführung in die Herstellung der Proben-systeme. Vor der Präparation des Festkörpersystems bestehend aus Ag-Kristall und darauf abgeschiedenen organischen Molekülen (Metallphthalocyanine (MePc) oder Pentacen (Pen)), gilt es zunächst eine gereinigte Kristalloberfläche zu erzeugen. Hierzu erwies sich ein Beschuss des jeweiligen Ag-Kristalls mit Ar $^+$  Ionen der Energie  $E \approx 700 \text{ eV}$  in mehreren Zyklen von ca. 30 Minuten Dauer als sehr effizientes Mittel. Bei erfolgreicher Durchführung ist das Resultat eine aufgeraute, jedoch von Fremdatomen wie Kohlenstoff und Sauerstoff gereinigte Silberoberfläche. Ein anschließendes Erhitzen des Ag-Kristalls

auf  $T \approx 530^\circ\text{C}$  für 5 Minuten verleiht den Silberatomen ausreichend thermische Energie, um die entstandene Rauheit auszuheilen und die gewünschte energetische Ruhelage der Atome und somit die Kristallstruktur wiederherzustellen. Der Erfolg dieser Prozedur kann mittels Niederenergetischer Elektronen Beugung (engl.: Low-Energy Electron Diffraction)(LEED) überprüft werden, wobei die Größe der Reflexpunkte ein Maß der Terrassengröße darstellt. Außerdem kann anhand der Röntgenphotoemissionsspektroskopie (engl.: X-ray Photoemission Spectroscopy) (XPS) das Auftreten des Rumpfflevelsignals der möglichen Fremdatome überprüft werden. Anschließend gilt es das gereinigte Substrat mittels Molekularstrahlepitaxie (engl.: Molecular Beam Epitaxy) (MBE) mit der gewünschten Anzahl an Moleküllagen zu bedampfen. Hierzu werden die Moleküle, welche bei Sigma-Aldrich mit einer Reinheit von 99% gekauft wurden, in einem an diesem Lehrstuhl selbstgebauten Verdampfer mittels Heizfilament auf Sublimationstemperatur gebracht. Die Eichung der Aufdampftrate, welche unter anderem von der Verdampfer-temperatur und dem Abstand zwischen Tiegel und Substrat abhängig ist, kann mittels charakteristischer LEED-Signatur, Dämpfung der Ag-Rumpfniveaus in XPS-Spektren oder wie in diesem Fall ebenfalls möglich mittels Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) durchgeführt werden. Es ist zu erwähnen, dass man zum einen zur Präparation einer ML entweder direkt die gewünschte Menge aufdampfen kann (direktes Aufdampfen). Zum anderen ist es auch möglich, eine unbekannte Anzahl an Lagen  $\geq 1$  auf dem Kristall zu adsorbieren. Anschließend können durch gezieltes Heizen alle Lagen bis auf die erste wieder desorbiert werden. Dieser Vorgang des Abheizens wird im Allgemeinen als "Tempern" bezeichnet (getemperte ML) und hängt damit zusammen, dass die Wechselwirkung einer Molekül-Molekül Grenzfläche für die hier gezeigten Molekül-Substrat-Kombinationen geringer ist als die zwischen Molekül und Substrat selbst. Ein Beispiel hierfür ist in Abb. 3.3 für die Präparation von Pentacen/Ag(110) anhand des Valenzbandspektrums gezeigt. Hierbei wurde zunächst nach erfolgter Eichung des Verdampfers eine ML erzeugt, was der roten Messung entspricht. Auf die Ursache der unterschiedlichen Maxima wird in Kap. 4.2 ausführlich eingegangen. Nach erfolgter Messung wurde erneut die gleiche Menge an Molekülen aufgedampft, wodurch die Schichtdicke nun die einer BL ist, was anhand des hinzugekommenen dritten Maximums in der blauen Messung ersichtlich wird. Ein anschließendes Tempern bei zu geringer Temperatur  $T_1 = 100^\circ\text{C}$  hat hierbei keinen Einfluss auf die Schichtdicke (vgl. magenta-farbenes Spektrum). Erhöht man die Temperatur jedoch auf  $T_2 = 175^\circ\text{C}$ , findet der weiter oben erwähnte Desorptionsprozess der zweiten Lage statt, und als Resultat ergibt sich erneut die ML mit verblüffend hoher Übereinstimmung in schwarz im Vergleich zur Ausgangsmessung der ML in rot. Die in Abb. 3.3 gezeigten Spektren entsprechen direkten Rohdaten, ohne Normierung oder sonstiger Anpassung. Spätestens bei benötigter Präparation einer BL ist man jedoch auf eine exakte Eichung der Aufdampftrate angewiesen. Analog zur Überprüfung der Reinigung



**Abb. 3.3.:** Präparation einer ML am Beispiel von Pentacen/Ag(110) anhand der Temper-Methode. Schritt 1: Aufdampfen einer ML mittels geeichter Rate (rot). Schritt 2: Wiederholen von Schritt 1 zum Erhalt der BL (blau). Schritt 3: Tempern bei zu geringer Temperatur, was keine Veränderung hervorruft (magenta). Schritt 4: Tempern bei korrekter Temperatur, wodurch wiederum die ML reproduziert wird (schwarz). Gezeigt sind Rohdaten, nicht normiert oder verschoben.

und Ordnung des sauberen Substrates folgt als letzter Schritt auch nach dem Aufdampfen der Moleküle eine LEED-Messung. Wurde die gewünschte Struktur der hergestellten Schicht erreicht, ist die Probenpräparation beendet. Da es jedoch keine Möglichkeit gibt, die Überstrukturmatrix der aufgedampften Schicht direkt zu bestimmen, kann dies mittels Vergleich zwischen LEED-Bildern und einer Simulation der Reflexe erfolgen, was im nächsten Unterkapitel näher erläutert wird.

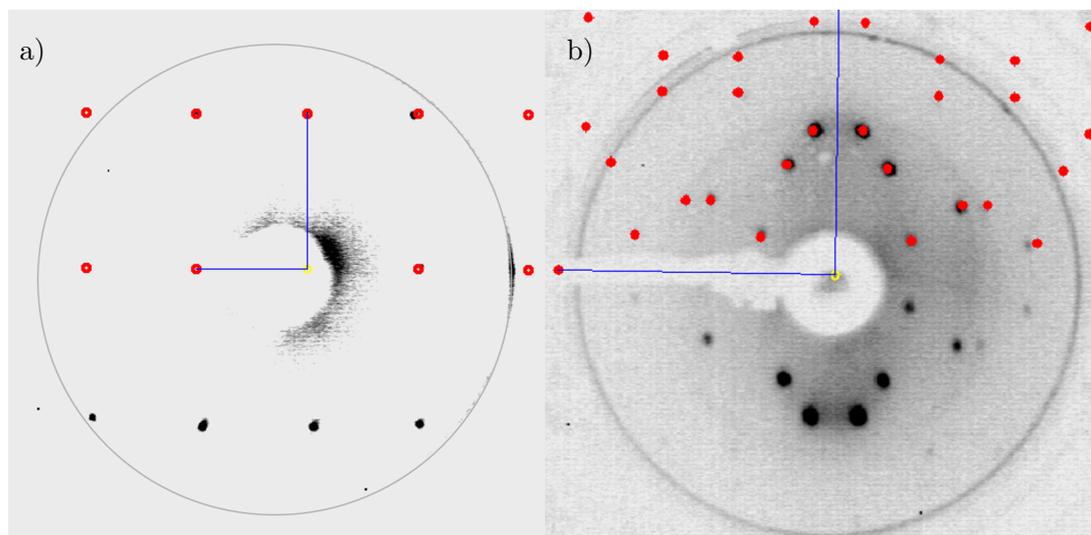
### 3.3. Strukturanalyse organischer Dünnschichten

Zur Strukturanalyse der präparierten molekularen Dünnschichten werden LEED-Aufnahmen verwendet, welche ein Streumuster im reziproken Raum darstellen. Zur Auswertung wurde das von Patrick Bayersdorfer entwickelte Programm *Spot-Plotter* [50] genutzt, womit man Informationen über die Überstrukturmatrix und die Einheitszelle erhält, auf die Orientierung der einzelnen Moleküle kann jedoch ohne weitere Informationen nicht geschlossen werden. Als ersten Schritt gilt es die Pixel-Skala der LEED-Aufnahmen auf die reziproke Angström-Skala der Software zu eichen, wodurch die Basisvektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  der Substratstruktur festgelegt werden. Dies wurde mittels Streubilder der sauberen Ag-Kristalle durchgeführt, da hier die Gitterabstände aus der Literatur entnommen wer-

den können (vgl. Fig. 3.4a)). Anschließend lädt man das Streubild der zu untersuchenden Molekülschicht in das Programm, wobei darauf zu achten ist, die Kameraposition und die des LEED-Bildschirmes zwischen beiden Aufnahmen nicht zu verändern, da sonst die soeben durchgeführte Eichung ihre Gültigkeit verliert. Bei zusätzlicher Angabe der Symmetrie des Substrates ist die verwendete Software zudem in der Lage, die darauf basierenden Domänen der Überstruktur anzuzeigen. Mittels Software verändert man nun die Überstrukturmatrix  $\mathbf{M}$  bis eine Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation vorliegt. Hierdurch erhält man eine mögliche Lösung der Basisvektoren  $\vec{b}_1$  und  $\vec{b}_2$  der Molekülstruktur durch folgende Beziehung:

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= \mathbf{M}_{11}\vec{a}_1 + \mathbf{M}_{12}\vec{a}_2 \\ \vec{b}_2 &= \mathbf{M}_{21}\vec{a}_1 + \mathbf{M}_{22}\vec{a}_2\end{aligned}\quad (3.1)$$

Bestehen alle Einträge von  $\mathbf{M}$  aus natürlichen Zahlen, spricht man von kommensuralem Wachstum. Dies hat zur Folge, dass es eine begrenzte Anzahl an unterschiedlichen Adsorptionsplätzen und somit elektrostatischen Umgebungen der Moleküle auf dem zugrunde liegenden Substrat gibt. In Fig. 3.4b) ist dies am Beispiel einer ML Pen auf Ag(110) gezeigt. Kann die Messung nicht mittels ganzzahliger Matrix  $\mathbf{M}$  reproduziert werden, handelt es sich um Inkommensurabilität.



**Abb. 3.4.:** a) Beugungsbild eines sauberen Ag(110)-Kristalls gemessen mit  $E_{\text{kin}} = 72$  eV. Anhand der bestimmten Überstruktur (rot) und der bekannten Gitterkonstante des Kristalls kann eine unbekannte Überstruktur bestimmt werden. b) Beugungsbild einer ML Pen/Ag(110) gemessen mit  $E_{\text{kin}} = 14$  eV mit einer bestimmten Überstrukturmatrix von  $\begin{pmatrix} 3 & -1 \\ -1 & 4 \end{pmatrix}$  (rot).



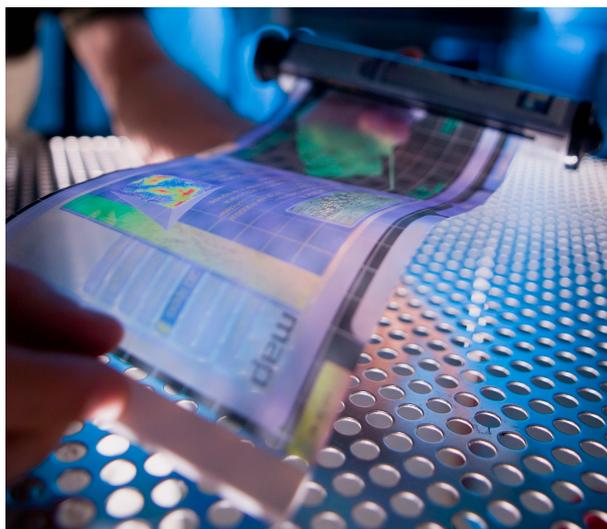
---

## 4. Untersuchung der Struktur von Bilagenschichten mittels des Orbitaltomographie-Ansatzes: Pentacen auf Ag(110)

### 4.1. Einführung in das Modellsystem

Eine der bekanntesten Familien der konjugierten aromatischen Moleküle ist die der Acene. Hierbei bildet Benzol ( $C_6H_6$ ) den Grundbaustein. Durch lineare Aneinanderreihung gelangt man nun von Anthracen ( $C_{14}H_{10}$ ), Tetracen ( $C_{18}H_{12}$ ) über Pentacen ( $C_{22}H_{14}$ ) und Hexacen ( $C_{26}H_{16}$ ) zu Heptacen ( $C_{30}H_{18}$ ), dem längsten stabilen Kandidaten dieser Familie. Nicht nur die kommerzielle Verfügbarkeit dieser Moleküle mit unterschiedlicher Länge (Anzahl an Benzolringen), sondern auch deren elektronische Eigenschaften als Halbleiter gepaart mit der relativ unkomplizierten Herstellung geordneter Schichtsysteme sind der Grund für die dauerhaft anhaltende Beliebtheit in der Grundlagenforschung über mehrere Jahrzehnte hinweg. Bereits 1912 berichtete der britische Chemiker William Hobson Mills zusammen mit seiner Frau Mildred Mills über die Synthese des aus 5 Benzolringen zusammengesetzten Pentacens [51], welches im folgenden Abschnitt zur Untersuchung der geometrischen Struktur von Bilagenschichten herangezogen wird.

Ein Blick in die aktuelle Literatur zeigt die Beliebtheit und unterschiedlichen Einsatzgebiete von organischen Dünnschichten sowohl für die Grundlagenforschung aber auch bis hin zu anwendungsorientierteren Bereichen. Lin *et al.* berichten in [53] über Optimierungen eines organischen Dünnschichttransistors bestehend aus einer BL Pentacen auf  $SiO_2$  mit Feldeffektbeweglichkeiten bis hin zu  $1,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Das hohe Interesse an dieser Art von organischen Transistoren liegt zum einen an ihrer einfachen/günstigen Herstellung durch Aufdampfen, der sogenannten „gedruckten Elektronik“ [54–56]. Zum anderen ist es aufgrund der Dünnschichttechnologie möglich, elektronische Bauteile auf flexiblen Substraten wie z.B. Folien herzustellen [57], was ein ganz neues Anwendungsgebiet der Polymerelektronik eröffnet und aktuell z.B. in flexiblen OLED Displays (siehe Abb. 4.1) zur



**Abb. 4.1.:** Flexibles Display aus organischer Elektronik entwickelt an der Arizona State University. Bild: „Creative Commons“ von Phillip Spears [52].

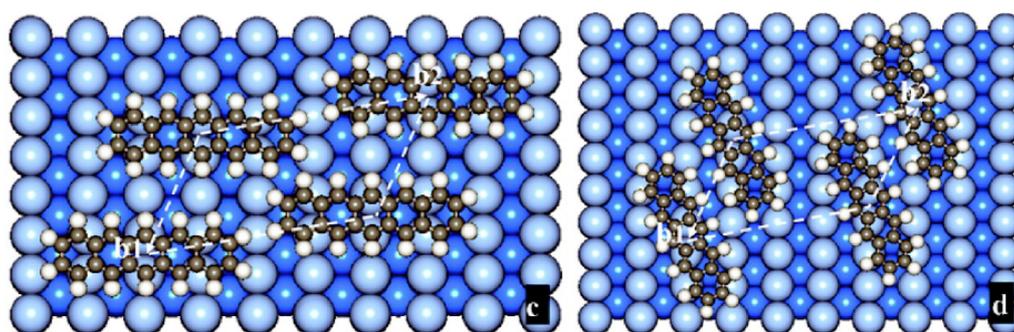
Anwendung kommt. Eines der Hauptprobleme dieser neuartigen Elektronik ist jedoch der effektive Ladungstransfer insbesondere an Grenzflächen, woran mittlerweile intensiv geforscht wird [58–62]. Es existiert jedoch noch kein etabliertes mikroskopisches Verständnis [55]. Ein wichtiger Faktor, der den Ladungstransport derartiger Bauteile stark beeinflusst, ist die Überlappung der am Elektronentransport beteiligten Orbitale, da hierdurch die Wahrscheinlichkeit des Hüpfprozesses der Elektronen zwischen diesen Orbitalen erhöht wird. Um dies zu gewährleisten ist sowohl die Ordnung der Moleküle in einer Lage (Leitung parallel zur Oberfläche), aber ganz besonders die Orientierung der einzelnen Lagen untereinander (Leitung senkrecht zur Oberfläche) von besonderer Wichtigkeit. Um einen kleinen Teil zur Beantwortung dieser Fragestellung beizutragen, wird in den folgenden Abschnitten die Struktur einer BL Pentacen auf Ag(110) näher untersucht.

Als Ausgangspunkt dient zum einen der Artikel von Wang *et al.* [63], in dem die strukturelle Entwicklung einer ML Pen/Ag(110) mittels LEED und Rechnungen zur molekularen Mechanik untersucht wurde. Das Ergebnis dieser Studie ist eine bei Raumtemperatur (RT) geordnete ML. Die molekulare Struktur weist zwei Orientierungen einer Domäne auf, welche an den beiden Hochsymmetrieachsen [001] und  $[1\bar{1}0]$  des Silberkristalls gespiegelt vorliegt. Die Überstrukturmatrix  $\mathbf{M}_{\text{Pen,ML}} = \begin{pmatrix} 3 & -1 & -1 & 4 \end{pmatrix}$  zeigt kommensurables Wachstum auf der Ag(110)-Oberfläche. Um weitere Informationen über die Adsorptionsposition und die Orientierung der Pentacenmoleküle auf dem Ag(110) Substrat zu erhalten, führten Wang *et al.* Simulationen zur molekularen Mechanik durch, welche auf der Überstrukturmatrix der LEED Experimente aufbauen. Die Ergebnisse dieser Berechnungen ergaben flach liegende Moleküle, welche mit ihrer langen Achse entlang zweier möglicher Richtun-

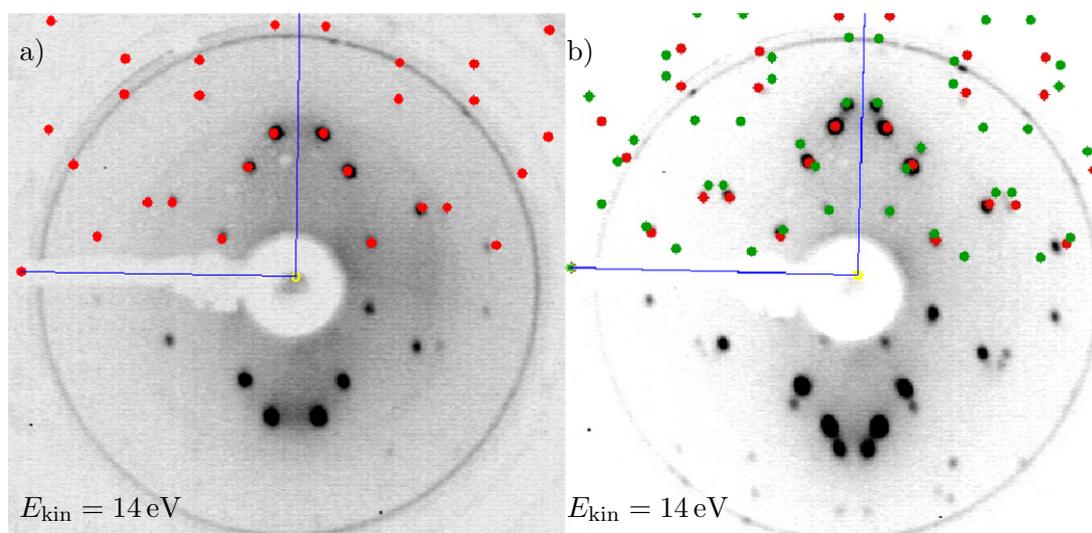
gen ausgerichtet sein können, welche aus energetischer Sicht nicht zu unterscheiden sind (siehe Abb. 4.2).

Auf der anderen Seite zeigten Söhnchen *et al.* in [64] die Entwicklung von Pen Multilagen (MuL) allerdings auf Cu(110), was einen direkten Vergleich verwehrt. Hierbei zeigte sich ebenfalls eine flachliegende erste Lage, welche bei weiterem Aufdampfen bis zu einer maximalen Dicke von 2 nm in eine verkippte Phase A übergeht. Hierbei kippen die Moleküle entlang ihrer langen Achse um einen Winkel  $\alpha = 28^\circ$ , welche jedoch immernoch parallel zur Substratoberfläche verläuft [64]. Ab einer Dicke von über 2 nm beginnen die Moleküle aufzustehen und die lange Achse, jetzt fast senkrecht zum Substrat, bildet mit diesem einen Winkel von  $\beta = 73^\circ$ . Laut Söhnchen *et al.* ist diese Phase B relativ stabil und zeigt bis hin zu einer Dicke von 50 nm keine Veränderung im LEED-Experiment. Hierbei sei erwähnt, dass im Allgemeinen die Stärke der Wechselwirkung  $\pi$ -konjugierter Moleküle mit dem Substrat von Gold über Silber zu Kupfer zunimmt [65]. Das bedeutet für die in dieser Arbeit betrachtete geometrische Struktur von Pen auf Silber einen schwächer zu erwartenden Einfluss des Substrates im Vergleich zu dem gerade vorgestellten Fall von Söhnchen *et al.* auf Kupfer.

Wie in Kapitel 3.2 bereits erläutert, wurde zur Präparation der Pen Proben dieser Arbeit der Molekülverdampfer mittels XPS, UPS und LEED Messungen geeicht, woraus sich eine Rate von 1 ML in 25 min bei  $T_{\text{Pen}} = 185^\circ\text{C}$  ergab. Hierbei wurden alle ML-Proben durch das Temper-Verfahren erzeugt und lediglich die BL direkt aufgedampft. Die entstandene Überstruktur wurde mit Hilfe des SpotPlotter Programms (vgl. Kap. 3.3) ausgewertet und ist für beide Schichtdicken in Abb. 4.3 gezeigt. Hierbei ergibt sich für die ML die gleiche Überstrukturmatrix  $\mathbf{M}_{\text{Pen,ML}} = \begin{pmatrix} 3 & -1 \\ -1 & 4 \end{pmatrix}$ , welche bereits in Wang *et al.* [63] gefunden wurde. Bei weiterem Aufdampfen bis hin zur BL bleibt die Position der ML-Reflexe unverändert, diese werden jedoch durch eine weitere geordnete Struktur mit



**Abb. 4.2.:** Bildliche Darstellung der Ergebnisse der von Wang *et al.* mittels Molekülmechanik-Berechnungen bestimmten wahrscheinlichen Adsorptionsgeometrie einer ML Pen/Ag(110). Entnommen aus [63] Abb.5 c) und d).



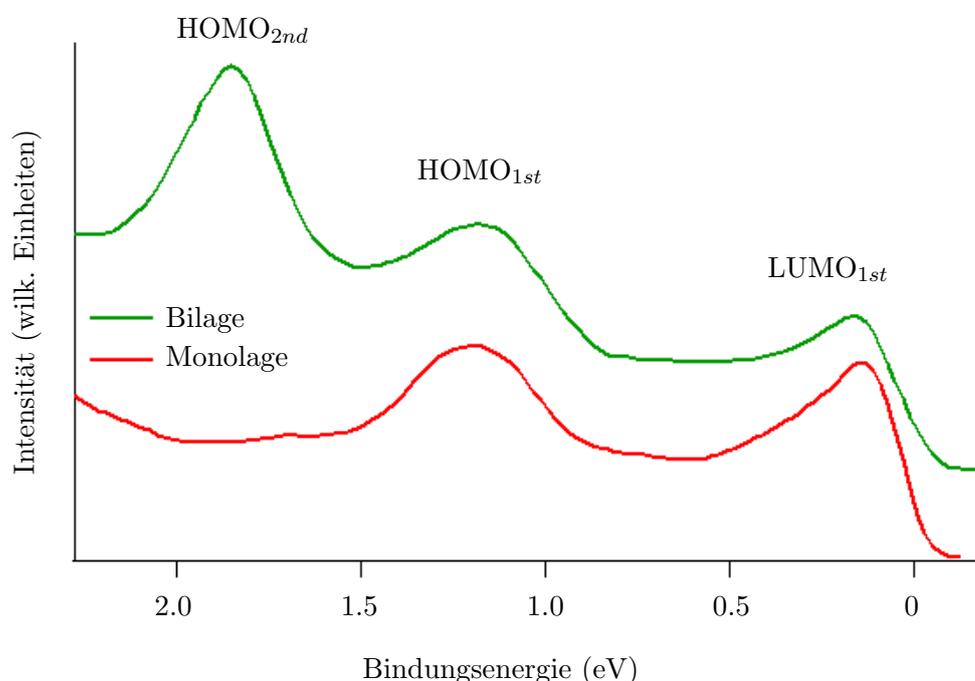
**Abb. 4.3.:** a) LEED Struktur von 1 ML Pentacen auf Ag(110) mit simulierter Überstrukturmatrix  $\begin{pmatrix} 3 & -1 \\ -1 & 4 \end{pmatrix}$  in Rot. b) LEED Struktur von 1 BL Pentacen auf Ag(110) mit simulierter ML Überstruktur in Rot und zusätzlicher Überstrukturmatrix  $\begin{pmatrix} 5 & 2 \\ -2 & 3 \end{pmatrix}$  der geordneten Moleküle der zweiten Lage. Beide Aufnahmen wurden mit  $E_{\text{kin}} = 14 \text{ eV}$  angefertigt.

der Überstrukturmatrix  $\begin{pmatrix} 5 & 2 \\ -2 & 3 \end{pmatrix}$  ergänzt (siehe Abb.4.3 b), weshalb man mit ziemlicher Sicherheit davon ausgehen kann, dass die zusätzlichen Reflexe von den Molekülen der zweiten Lage stammen. Dieser deutliche Unterschied der Leed-Aufnahmen kann als Merkmal bei der Probenpräparation hinsichtlich der Schichtdicke z.B. zur Überprüfung des Erfolges beim Temper-Verfahren, verwendet werden. Hierbei zeigte sich ein kommensurables Wachstum beider Lagen bezüglich des Silbersubstrates, was an den ganzzahligen Überstrukturmatrizen erkennbar ist. Die zweite Lage wächst jedoch inkommensurabel bezüglich der darunter liegenden ersten Lage auf, was zur Folge hat, dass es für Moleküle der zweiten Lage mehrere unterschiedliche Adsorptionsplätze gibt. Auf diesen Sachverhalt wird in Kap.4.3.1 näher eingegangen. Zunächst soll jedoch die molekulare Orientierung der beiden Lagen näher untersucht werden.

## 4.2. Molekulare Orientierung der ersten beiden Lagen

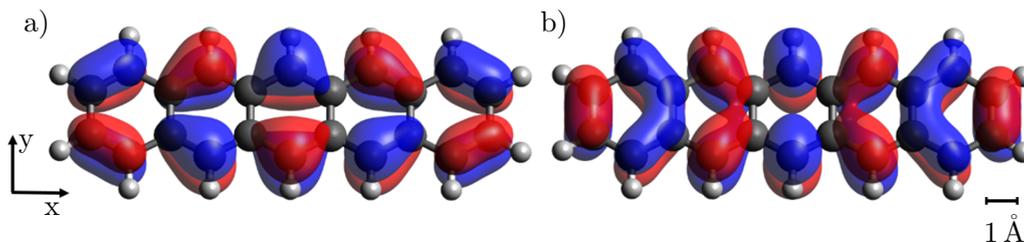
Im vorherigen Unterkapitel wurde das Modellsystem Pen/Ag(110) eingeführt und anhand der aktuellen Literatur festgestellt, dass die ML flach aufwächst [63], wobei zwei Möglichkeiten der Adsorptionsgeometrie offen bleiben und es bei MuL zumindest auf Cu(110) zu Verkippungen kommen kann [21, 64]. Weshalb die ML in dem in Abb. 4.2 links gezeigten Modell aufwächst und inwieweit Verkippungen auch im BL-System auf Ag(110) auftre-

ten, soll im nun folgenden Abschnitt anhand des Orbitaltomographieansatzes gezeigt und erklärt werden. In Abb. 4.4 sind zunächst die Valenzbandspektren der ML (rot) und BL (grün) gemessen bei  $T_{\text{Probe}} = 140 \text{ K}$  gezeigt. In beiden Verläufen ist das LUMO der ersten Lage ( $\text{LUMO}_{1\text{st}}$ ) direkt an der Fermikante zu sehen. Das zweite Maximum stammt vom HOMO der ersten Lage ( $\text{HOMO}_{1\text{st}}$ ) bei einer Bindungsenergie von  $E_{\text{bin}} = 1,2 \text{ eV}$  und nur in der BL-Messung vorzufinden, das HOMO der zweiten Lage ( $\text{HOMO}_{2\text{nd}}$ ) bei  $E_{\text{bin}} = 1,8 \text{ eV}$ . Der energetische Unterschied zwischen  $\text{HOMO}_{1\text{st}}$  und  $\text{HOMO}_{2\text{nd}}$ , welches in beiden Fällen das gleiche Orbital jedoch in verschiedenen Lagen darstellt, ist für derartige Systeme nicht ungewöhnlich. Die Ursache hierfür ist der veränderte Abschirmmechanismus des Photolochs, welches durch den Photoemissionsprozess erzeugt wird, aufgrund der unterschiedlichen chemischen Umgebung der Moleküle beider Lagen [65]. Die erste Lage steht in direktem Kontakt mit dem Substrat, was durch Ladungstransfer sogar zu einer Füllung des LUMO führt. Die zweite Lage hingegen hat als direkte Umgebung die Moleküle der ersten Lage, welche eine Art Abschirmung des Substrates darstellen, wodurch kein Ladungsaustausch stattfindet und das  $\text{LUMO}_{2\text{nd}}$  nicht besetzt wird. Außerdem führt die Polarisation der Moleküle, welche von der Anzahl an Moleküllagen abhängig ist, ebenfalls zu einem energetischen Versatz der besetzten Orbitale, was für Edelgase adsorbiert auf Metalloberflächen von Chiang *et al.* in [66] gezeigt wurde.



**Abb. 4.4.:** Valenzbandspektrum einer ML (rot) und BL (grün) Pen/Ag(110) gemessen mit einer Anregungsenergie von  $E_{\text{Phot}} = 30 \text{ eV}$ . Die den Maxima entsprechenden Molekülorbitale sind angegeben.

Die in Abb. 4.4 gezeigten Valenzbandspektren wurden aus Messungen am NanoESCA-Mikroskop am Synchrotron Elettra in Triest (Italien) extrahiert, womit direkt die Intensitätsverteilung der emittierten Photoelektronen im gesamten positiven Halbraum aufgenommen werden kann (siehe Kap. 2.2). Hierzu wird die kinetische Energie der zu detektierenden Photoelektronen auf den Bereich maximaler Intensität des jeweiligen Molekülorbitals eingestellt, was für das HOMO bei  $E_{\text{bin}} = 1,2 \text{ eV}$  in Abb. 4.6 a)-c) gezeigt ist und im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Impulskarte bezeichnet wird. In a) ist zusätzlich die Stelle im  $k$ -Raum mit einem grünen X markiert, an der die in Abb. 4.4 gezeigten EDC entnommen wurden. Hierbei wurde darauf geachtet, dass alle in diesem Kapitel betrachteten Orbitale (LUMO, HOMO<sub>1st</sub> und HOMO<sub>2nd</sub>) spektrales Gewicht an dieser Stelle in  $k_{\parallel}$  haben. Betrachtet man nun lediglich die Symmetrie einer Impulskarte und vergleicht diese mit der Symmetrie der Ladungsverteilung der mittels DFT berechneten Orbitale für das freie Molekül, so ist es möglich, die unterschiedlichen Orbitale damit zu identifizieren und den Maxima der EDC zuzuordnen. In Abb. 4.5 sind hierzu die DFT-Orbitale für das HOMO und LUMO von Pentacen in der Gasphase gezeigt, was mittels des *gaussian09*-Softwarepakets berechnet wurde [20]. Ein Blick auf das DFT-HOMO (siehe Abb. 4.5 a) zeigt eine Knotenebene parallel zur x-Achse. Da die Symmetrie der Molekülorbitale im Real- und Impulsraum erhalten bleiben muss, führt dies zu einer Signalunterdrückung des HOMO bei  $k_y = 0$ . Im Falle des LUMO (siehe Abb. 4.5 b) hingegen liegt diese Knotenebene nicht vor, weshalb dadurch Intensität des LUMO bei  $k_y = 0$  möglich ist, was im weiteren Verlauf dieses Kapitels im Anschluss an die Diskussion des HOMO ebenfalls gezeigt wird (vgl. Abb. 4.10). Um die in Abb. 4.6 a)-c) gezeigten Impulskarten zu erhalten, wurden die Rohdaten analog zu Kap. 2.2 aufbereitet und in  $k_{\parallel}$  geeicht. Außerdem ist in allen drei Messungen der Einfluss des Lichteinfalls, in diesem Falle von links kommend, anhand des starken Intensitätsunterschiedes zwischen positiven und negativen  $k_x$  deutlich sichtbar, was auch als Matrixelementeffekt oder Einfluss des  $|\vec{A} \cdot \vec{k}|$ -Faktors bezeichnet wird. Betrachtet man nun das Pen-HOMO der ML in Abb. 4.6 a), so ist die Knotenebene aufgrund der Symmetrieerhaltung bei  $k_y=0$  klar zu erkennen. Wächst man jedoch eine weitere Lage Pen-Moleküle auf, ändert sich die Impulsverteilung des HOMO der ersten Lage und besonders in der zuvor vorhandenen Knotenebene kann nun ebenfalls



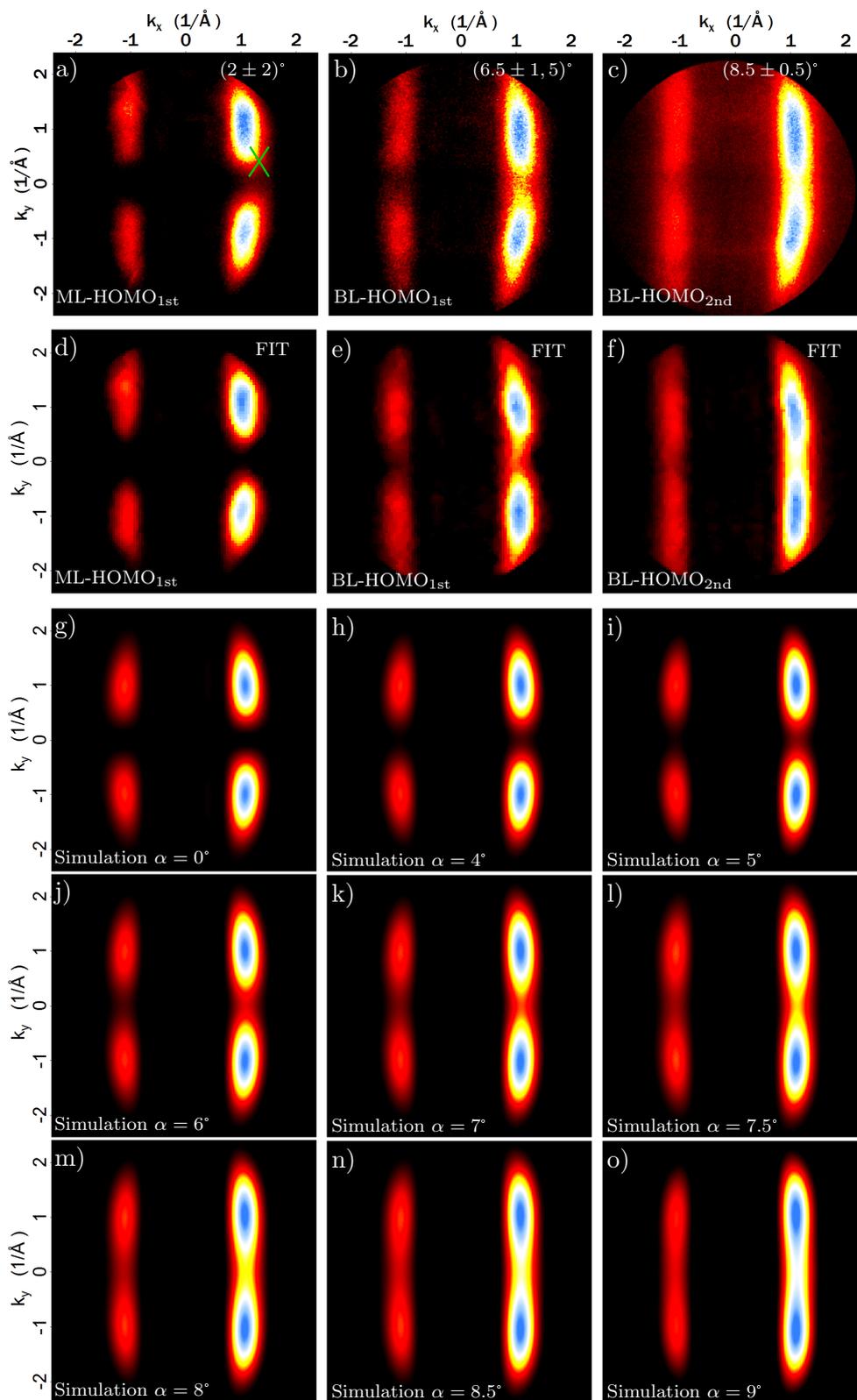
**Abb. 4.5.:** DFT Rechnungen des HOMO in a) und des LUMO in b) eines isolierten Pentacenmoleküls mit positiver/negativer Phase eingezeichnet in rot/blau.

Zählrate detektierter Elektronen oberhalb des Rauschniveaus festgestellt werden (siehe Abb. 4.6 b)). Dieser Effekt verstärkt sich nochmals für das HOMO der zweiten Lage in Abb. 4.6 c).

Eine mögliche Ursache für Veränderungen der Intensitätsverteilung von Impulskarten können Vibrationen sein. In [67] haben Graus *et al.* dies für 1 ML Coronen auf Au(111) gemessen am Impulsmikroskop am MPI in Halle gezeigt. Hierbei konnten Veränderungen der Impulskarten unterstützt durch DFT-Rechnungen unterschiedlichen Schwingungsmoden zugeordnet werden. Durch die höhere Energieauflösung von  $\Delta E_{\text{Halle}} = 20 \text{ meV}$  im Vergleich zu dem in diesem Kapitel verwendeten Messaufbau mit  $\Delta E_{\text{Elektra}} = 70 \text{ meV}$  konnten die einzelnen Moden bereits in der EDC erkannt werden, was im Falle von Pen/Ag(110) nicht zu erkennen oder nicht vorhanden ist. Um auszuschließen, dass es sich im Falle von Pentacen BL ebenfalls um Schwingungen handelt, wurden von Christian Metzger Photoemissionsrechnungen durchgeführt. Dabei konnten keine Veränderungen in der hier vorliegenden Größenordnung festgestellt werden, wodurch Vibrationen als Ursache der Intensität bei  $k_y=0$  ausgeschlossen werden können.

Eine weitere Ursache, welche die Verteilung der Impulskarten beeinflussen kann, sind Streueffekte. Hierbei werden z.B. die austretenden Photoelektronen der ersten Lage an den Molekülen der zweiten Lage gestreut und dadurch zu anderen Winkeln also anderen  $k_{\parallel}$  abgelenkt. Auch dieser Effekt konnte durch Berechnungen von Christian Metzger ausgeschlossen werden. Für weitere Details zu den hier angesprochenen Rechnungen sei auf die Dissertation von Herrn Metzger selbst verwiesen.

Eine dritte Möglichkeit, die in der BL entstehende Intensität bei  $k_y=0$  zu erzeugen sind verkippte Moleküle. Wie in Abb. 4.2 gezeigt, existieren nach [63] zwei Möglichkeiten die Moleküle der ML auf dem Substrat anzuordnen. Mit Hilfe der gemessenen Impulskarten und der in Kap. 2.1 vorgestellten Umrechnungsmöglichkeiten zwischen Realraum und Impulsraum mittels IAC-Ansatz oder ebene Welle-Ansatz kann dies jedoch eindeutig entschieden werden. In den in diesem Kapitel gezeigten Impulskarten wurde die [001]-Richtung des Ag-Substrates entlang der  $x$ - bzw.  $k_x$ -Achse ausgerichtet. Simuliert man nun das Intensitätsmuster des DFT-HOMO wie es in Abb. 4.5 a) gezeigt ist, nämlich mit der langen Achse parallel zur  $x$ -Achse, entsteht eine Impulsverteilung wie sie in Abb. 4.6 a) gezeigt ist. Wäre das DFT-HOMO entlang der  $y$ -Achse ausgerichtet, wäre die entsprechende Impulsverteilung um  $90^\circ$  verdreht. Demzufolge liegen die Pentacemoleküle adsorbiert auf einem Ag(110) Einkristall mit ihrer langen Achse parallel zur [001]-Richtung des Ag-Substrates, was in Abb. 4.2 dem linken Modell entspricht. Ein Verkippen der Moleküle entlang dieser Achse würde somit effektiv die Austrittswinkel der Photoelektronen beeinflussen, was vereinfacht einem Verschieben der Intensitätsverteilung der Impulskarten entlang  $k_y$  entspricht. Da es aufgrund der vorliegenden Symmetrie aus energetischer Sicht



**Abb. 4.6.:** a)-c) Experimentell bestimmte Impuls Karten des HOMO Signals der ersten und zweiten Lage von Pen/Ag(110) gemessen mit einer Anregungsenergie von  $h\nu = 30$  eV. Das grüne X gibt die Stelle in  $k_{||}$  an, über welche integriert wurde um die EDC aus Abb. 4.4 zu erhalten. d)-f) Mittels Kurvenanpassung erstellte Impuls Karten. Gezeigt ist die Fläche der an das jeweilige HOMO-Maximum angepassten Gaußkurve. g)-o): Photoemissionsrechnungen für unterschiedliche Verkippungswinkel eines Pentacenmoleküls.

keinen Unterschied macht, ob die Moleküle zu positiven oder negativen  $k_y$  verkippen, existieren beide Domänen gleichzeitig und können durch die nicht ortsauflösende Messtechnik der Photoemission auch nicht unterschieden werden. Somit stellt die gemessene Intensitätsverteilung der Impulskarten eine Mittelung über beide Verkippsdomänen dar. Dies führt im Falle des Pen/Ag(110) HOMO zu einem Ausschmieren der ovalen Intensitätsmaxima bei  $k_y \approx \pm 1,0 \text{ \AA}^{-1}$  bis hin zur Überlagerung beider Strukturen. Dieses Verhalten wurde mit dem in Kap. 2.1 vorgestellten IAC-Ansatz für den hier vorliegenden Fall ebenfalls von Christian Metzger simuliert und ist in Abb. 4.6 g)-o) für verschiedene Verkippswinkel  $\alpha$  von  $0^\circ$  bis  $9^\circ$  dargestellt. Die Auflösung der simulierten Impulskarten ( $k_{||,\text{Sim}} = 0,015 \text{ \AA}^{-1}$ ) ist hierbei ca. halb so gut wie die der präsentierten Messdaten ( $k_{||,\text{Exp}} \approx 0,009 \text{ \AA}^{-1}$ ). Diese Berechnungen wurden für das freie Molekül und somit ohne Einfluss des Substrates durchgeführt. Um dies im Vergleich mit den Messungen zu beachten, galt es beide Datensätze (Simulation und Experiment) möglichst identisch darzustellen. Hierzu wurde die lineare Farbskala aller in diesem Unterkapitel folgenden Impulskarten soweit nicht anders angegeben derartig gewählt, dass die maximale Intensität in hellem blau erscheint und das Verhältnis aus Signal bei positiven/negativen  $k_x$  konstant gehalten wird. Dieses Verhältnis ist für alle Messungen identisch, da es auf die verwendete Messgeometrie (Matrizelementeffekt) zurückzuführen ist. Durch diese Art der Darstellung liegt das unstrukturierte Untergrundsignal, welches hauptsächlich von gestreuten Substratelektronen stammt, außerhalb der gezeigten Intensitätsskala und wird folglich unterdrückt. Im Gegensatz dazu bleibt jedoch die Struktur der Silberbänder selbst teilweise erhalten und ist beispielsweise in Abb. 4.6 c) oder in 4.9 b) und c) ersichtlich.

Im weiteren Verlauf dieses Unterkapitels soll nun versucht werden, durch Vergleich der gemessenen und simulierten Impulskarten die Größe der Molekülverkipfung zu bestimmen.

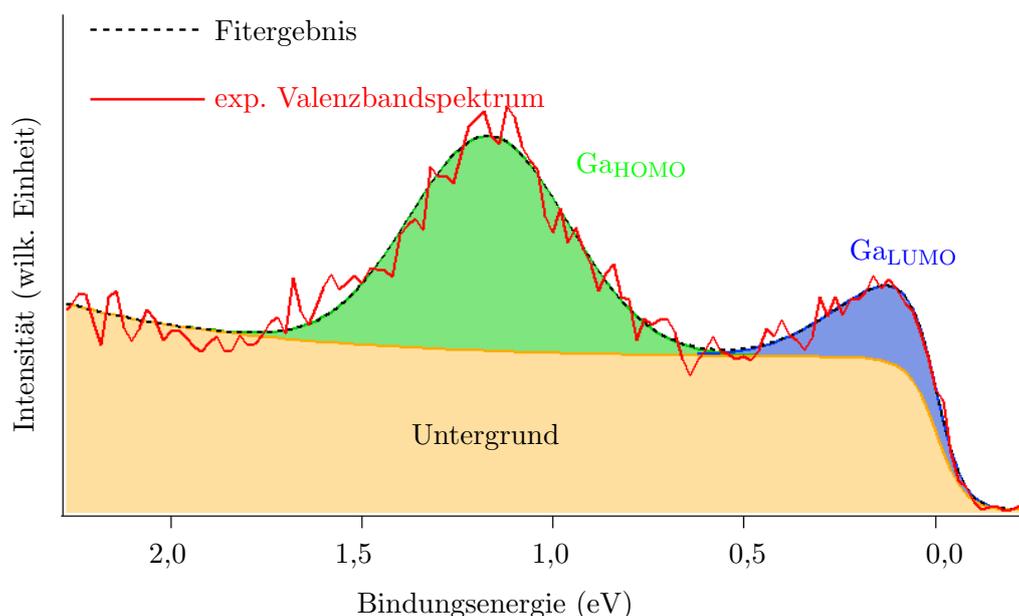
Beginnend mit dem HOMO der ML in Abb. 4.6 a), welches laut Literatur mit hoher Wahrscheinlichkeit flach aufliegt [63], ergibt ein Vergleich mit den Rechnungen einen Winkel von  $\alpha = (2 \pm 2)^\circ$ . Eine genauere Aussage ist in diesem Fall mit der hier vorgestellten Methode leider nicht möglich, da sich wie man anhand der Simulationen g) für  $0^\circ$  und h) für  $4^\circ$  erkennen kann, für derartig kleine Winkel die Impulskarten nicht signifikant ändern. Es ist zwar mit hoher Wahrscheinlichkeit davon auszugehen, dass die Moleküle der ML aufgrund der relativ starken Wechselwirkung mit dem Substrat und mit Blick auf die aktuelle Literatur flach aufliegen, dies kann jedoch nur im angegebenen Bereich bestätigt werden.

Anders sieht es für das HOMO der BL Probe aus. Hier liegt bereits in den experimentellen Daten signifikante Intensität bei  $k_y=0$  zwischen den beiden Hauptmaxima vor, sodass um Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation zu erreichen, eine Mindestverkip-

pung von  $\alpha = 5,0^\circ$  in i) benötigt wird. Als obere Grenze ist m) mit  $\alpha = 8,0^\circ$  anzugeben, da für größere Winkel das Ausschmieren der Intensitätsmaxima eindeutig zu stark wird. Man erhält somit insgesamt eine Verkippung von  $\alpha = (6,5 \pm 1,5)^\circ$ . Ein analoges Vorgehen für das HOMO<sub>2nd</sub> der BL Probe liefert  $\alpha = (8,5 \pm 0,5)^\circ$ .

Eine mögliche Fehlerquelle bei dieser Art der Datenauswertung sind dispergierende Bänder. Diese können einen maßgeblichen Beitrag zur Intensitätsverteilung liefern, welcher insbesondere im Falle des HOMO zwischen den einzelnen ovalen Pentacenstrukturen bei  $k_y = 0$  zu erheblicher Fehleinschätzung des Verkippungswinkels führen kann. Dies liegt vor allem daran, da die entstehende Intensität bei  $k_y = 0$  als Hauptmerkmal zur Auswertung herangezogen wird. Das eigentliche Ausschmieren (also länger werden) der ovalen Strukturen selbst, kann nicht zur direkten Auswertung herangezogen werden, weil dies zu stark von der Wahl der Farbskala der einzelnen Impulskarten abhängig ist und somit einen zu großen Fehler beinhalten würde.

Um nun sicherzustellen, dass es sich bei der gemessenen Intensität um Molekülsignal und nicht um Substratsignal handelt, wurde eine Fitroutine auf den dreidimensionalen Datensatz  $(k_x, k_y, E_{\text{bin}})$  angewandt, indem jeder Punkt in  $k_{||}$  in eine eigene EDC separiert wird. Um das Signal zu Rausch-Verhältnis der einzelnen EDC zu verbessern, und somit die Erfolgsquote der Fitroutine zu erhöhen, wurden die Messdaten von ursprünglich  $600 \times 600$  Pixel auf  $100 \times 100$  Pixel durch Mittelung reduziert. Im so erhaltenen Kurvenverlauf können die einzelnen Maxima der Molekülzustände ausreichend gut durch Gaußkurven angepasst werden. Insgesamt bestand die Fitfunktion aus einer Gaußkurve für jedes Molekülorbital, einem exponentiellen Verlauf des Untergrundes, welcher hauptsächlich von Substratelektronen stammt und einem konstanten Untergrund unter anderem auf der Dunkelzählrate des Detektors basierend. Letztlich wurden alle Beiträge, bis auf den konstanten Hintergrund, mit einer Fermifunktion multipliziert und aufsummiert. Ein typischer Verlauf einer EDC inklusive Anpassungskurven der ML-Probe ist in Abb. 4.7 gezeigt. Um einzelne Datenpunkte der  $100 \times 100$  Punkte großen Impulskarten, an denen die Fitroutine nicht konvergierte zu entfernen, wurde eine Rauschunterdrückungsroutine des *ImageJ*-Softwarepakets angewandt, welche jeden Datenpunkt durch den Median der  $3 \times 3$  benachbarten Datenpunkte ersetzt [68, 69]. Nach erfolgreicher Durchführung der Fitroutine erhält man die in Abb. 4.6 d)-f) gezeigten Impulskarten durch Darstellung der Flächen unter den jeweiligen Gaußkurven. Ein Vergleich der ursprünglichen Messdaten mit den soeben vorgestellten angepassten Impulskarten, welche in erster Näherung eine substratbereinigte Version der Messdaten darstellen, weist für den Fall des HOMO bei einer Anregungsenergie von  $h\nu = 30$  eV nur minimale Unterschiede auf. Dies bestätigt die durchgeführte Auswertung der Verkippungswinkel, da mögliche Einflüsse der Substratintensitäten ausgeschlossen werden können.

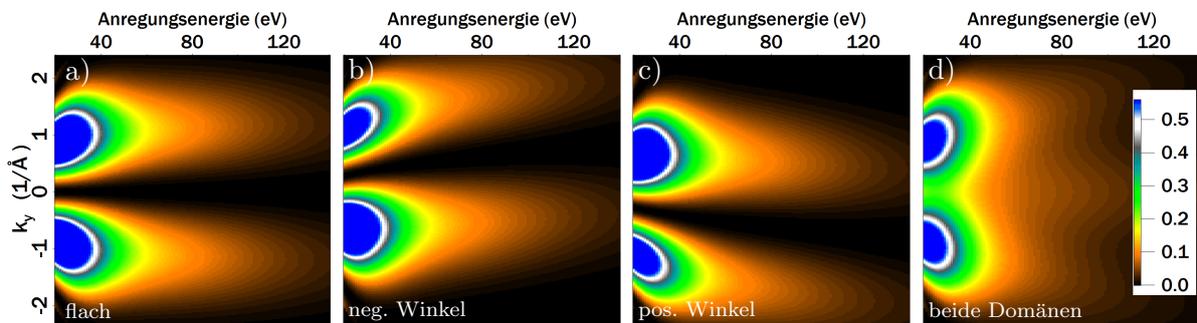


**Abb. 4.7.:** Beispiel eines Resultats der verwendeten Anpassungsroutine. Das Spektrum wurde aus dem ML Datensatz mit einer Anregungsenergie von 40 eV bei  $(k_x/k_y)=(1.2/-0.6) 1/\text{\AA}$  extrahiert. In Gelb ist der Substratuntergrund gezeigt. In Grün/Blau die Fläche der an das HOMO/LUMO angepassten Gaußkurve. Die so erhaltenen Werte der Flächen sind in den angepassten Impulskarten dargestellt.

Wie soeben am Beispiel mit  $h\nu = 30$  eV Photonenenergie gezeigt, wird die aufkommende Intensität bei  $k_y = 0$  als Indikator für den Grad der Molekülverkipfung verwendet. Da sich bei kleinen Verkipfungswinkeln die obere und die untere ovale Struktur der Impulskarten nicht überlagern, wodurch sich die jeweiligen Zählraten addieren und dadurch stärker vom Rauschniveau des Hintergrundes unterscheiden würden, können kleinere Winkel nur relativ ungenau bestimmt werden. Wäre man in der Lage, das Ausschmieren dieser Strukturen bereits bei kleinen Winkeln zu verstärken, sollten diese besser bestimmt werden können und sich die allgemeine Genauigkeit dieser Methode erhöhen. Eine Möglichkeit dies zu erreichen ist der Wechsel zu größeren Anregungsenergien. Dies liegt daran, da mit der Wahl der Photonenenergie die Lage des hemisphärischen Schnittes, also das am Messprozess beteiligte  $k_z$ , durch den dreidimensionalen  $k$ -Raum festgelegt wird. Bei planaren Molekülen bleiben dadurch zumeist die  $k_{\parallel}$  Komponenten unverändert, wie in Abb. 4.8a) für ein flach liegendes Pen-Molekül simuliert. Hierbei wurde ein Schnitt bei  $k_x = 1,0 \text{\AA}^{-1}$  durch den  $k$ -Raum gelegt und  $E_{\text{Photon}}$  gegen  $k_y$  aufgetragen. Wie man sieht ändert sich die  $k_y$ -Position der Intensitätsverteilung nur minimal bei unterschiedlichen Anregungsenergien. Liegt das Molekül jedoch unter negativem (siehe b)) oder positivem Winkel (siehe c)) verkippt vor, verschiebt sich diese Intensität energieabhängig. Existieren wie im hier diskutierten Fall von Pen/Ag(110) BL beide Domänen gleichzeitig, ergibt sich eine Überlagerung beider Fälle (vgl. d)). Dieses Verhalten geht sogar soweit, dass die relative

Intensität bei konstanter Anregungsenergie, d.h.  $I(\pm k_y = 1 \text{ \AA}^{-1})/I(k_y = 0) < 1$  ab einer gewissen Anregungsenergie gilt, wodurch sich ein neues globales Maximum bei  $k_y = 0$  gebildet hat. Um zu untersuchen inwieweit ein Erhöhen der Anregungsenergie zu einer genaueren Bestimmung des Verkippungswinkels führt, werden im nächsten Abschnitt die Messungen für  $E_{\text{photon}} = 50 \text{ eV}$  vorgestellt.

In Abb. 4.9 sind die experimentellen und simulierten Impulskarten für 50 eV Anregungsenergie dargestellt. Ein Blick auf die theoretischen Daten zeigt wie erwartet einen wesentlich stärkeren Effekt des Ausschmierens als im Falle von 30 eV. Für  $\alpha = 9^\circ$  in Abb. 4.9 o) überlagern sich sogar die beiden Maxima mit dem Resultat eines neuen Maximums bei  $k_y = 0$ . Auf der anderen Seite hat die Erhöhung der Anregungsenergie jedoch auch einen Nachteil, welcher anhand der experimentellen Daten ersichtlich wird. Wie in Abb. 4.9 a)-c) deutlich erkennbar ist, wird das Verhältnis von Molekül- zu Substratsignal in den experimentellen Daten signifikant geringer, da der maximale Photoemissionswirkungsquerschnitt von aus atomaren C 2p-Zuständen zusammengesetzten  $\pi$ -Orbitalen, was für Pentacen Grenzorbitale zutreffend ist, knapp unterhalb von  $h\nu = 35 \text{ eV}$  liegt [70]. Auf der anderen Seite liegt das Wirkungsquerschnittsmaximum der Ag 5s Substratelektronen bei ungefähr  $h\nu \approx 40 \text{ eV}$  [71, 72]. Dies hat zur Folge, dass die Auswertung des Verkippungswinkels mit hoher Genauigkeit direkt aus den gemessenen Daten aufgrund des starken Intensitätsbeitrages des Silbers nicht mehr möglich ist, weshalb hierbei die bereits vorgestellte Fitroutine unumgänglich wird. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.9 d)-f) angeführt. Ein Vergleich zwischen direkt gemessenen Impulskarten und den mittels Fitroutine angepassten Daten lässt den Einfluss des Substrates deutlich erkennen. Diese hauptsächlich von den sp-Bändern des Substrates stammende Intensität tritt hierbei vor allem in den für diese Auswertung wichtigen Bereichen in  $k_{\parallel}$  zwischen den beiden Maxima auf. Führt man nun die Auswertung analog zum 30 eV Datensatz durch, mit dem Unterschied für den



**Abb. 4.8.:** Simulation des anregungsenergieabhängigen Messsignals eines freien Pentacenmoleküls bei  $k_x = 1,0 \text{ \AA}^{-1}$  entlang  $k_y$  für ein flach liegendes Molekül in a), ein Molekül mit  $\alpha = -8^\circ$  Verkippung in b), ein Molekül mit  $\alpha = +8^\circ$  Verkippung in c) und die Überlagerung aus pos. und neg. Winkel in d).

Vergleich zwischen Theorie und Experiment die angepassten Messdaten zu verwenden, ergeben sich für das HOMO der ML  $\alpha = (2 \pm 2)^\circ$ , für das HOMO<sub>1st</sub> der BL  $\alpha = (6, 0 \pm 0, 5)^\circ$  und für das HOMO<sub>2nd</sub> der BL  $\alpha = (8, 5 \pm 0, 5)^\circ$ . Diese Verkipfungswinkel der Moleküle bestätigen im Rahmen ihrer Fehler die Ergebnisse der vorherigen Auswertung der mit 30 eV gewonnenen Messdaten, wobei sich aufgrund der höheren Anregungsenergie der Fehlerbalken des HOMO<sub>1st</sub> der BL verringert.

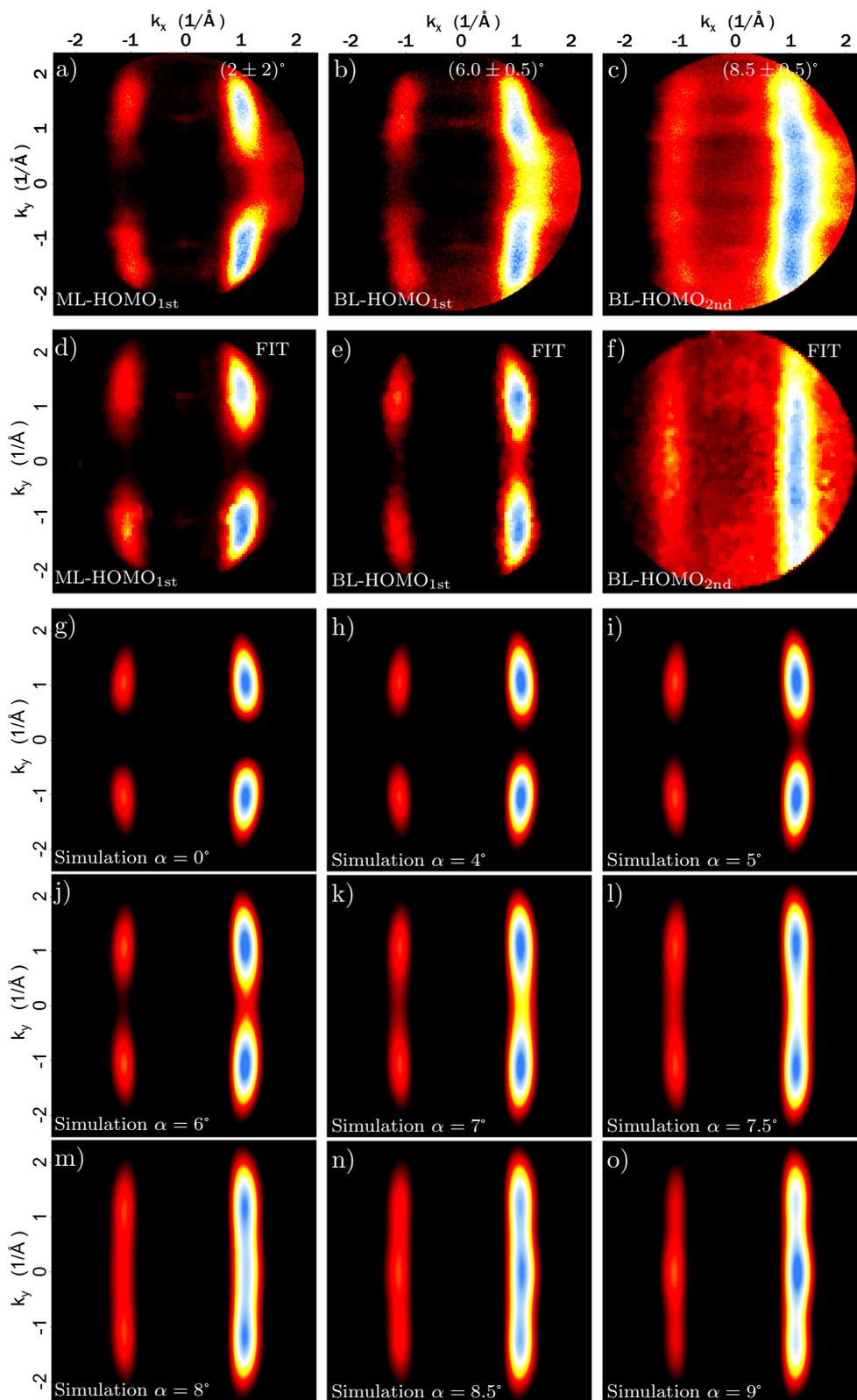
Zusätzlich zu den beiden vorgestellten Datensätzen mit Anregungsenergien von 30 eV und 50 eV wurden ebenfalls Messungen mit 40 eV durchgeführt. Da dies jedoch die aktuellen Ergebnisse lediglich bestätigt und keine weiteren Informationen liefert, sei für die entsprechende Abbildung auf den Anhang Teil B Abb. B.1 verwiesen. Die Ergebnisse aller drei Photonenenergien sind in Tab. 4.1 zusammengefasst.

	$\alpha$ ( $h\nu = 30$ eV)	$\alpha$ ( $h\nu = 40$ eV)	$\alpha$ ( $h\nu = 50$ eV)
ML-HOMO <sub>1st</sub>	$(2 \pm 2)^\circ$	$(2 \pm 2)^\circ$	$(2 \pm 2)^\circ$
BL-HOMO <sub>1st</sub>	$(6, 5 \pm 1, 5)^\circ$	$(5, 0 \pm 1, 0)^\circ$	$(6, 0 \pm 0, 5)^\circ$
BL-HOMO <sub>2nd</sub>	$(8, 5 \pm 0, 5)^\circ$	$(8, 5 \pm 0, 5)^\circ$	$(8, 5 \pm 0, 5)^\circ$

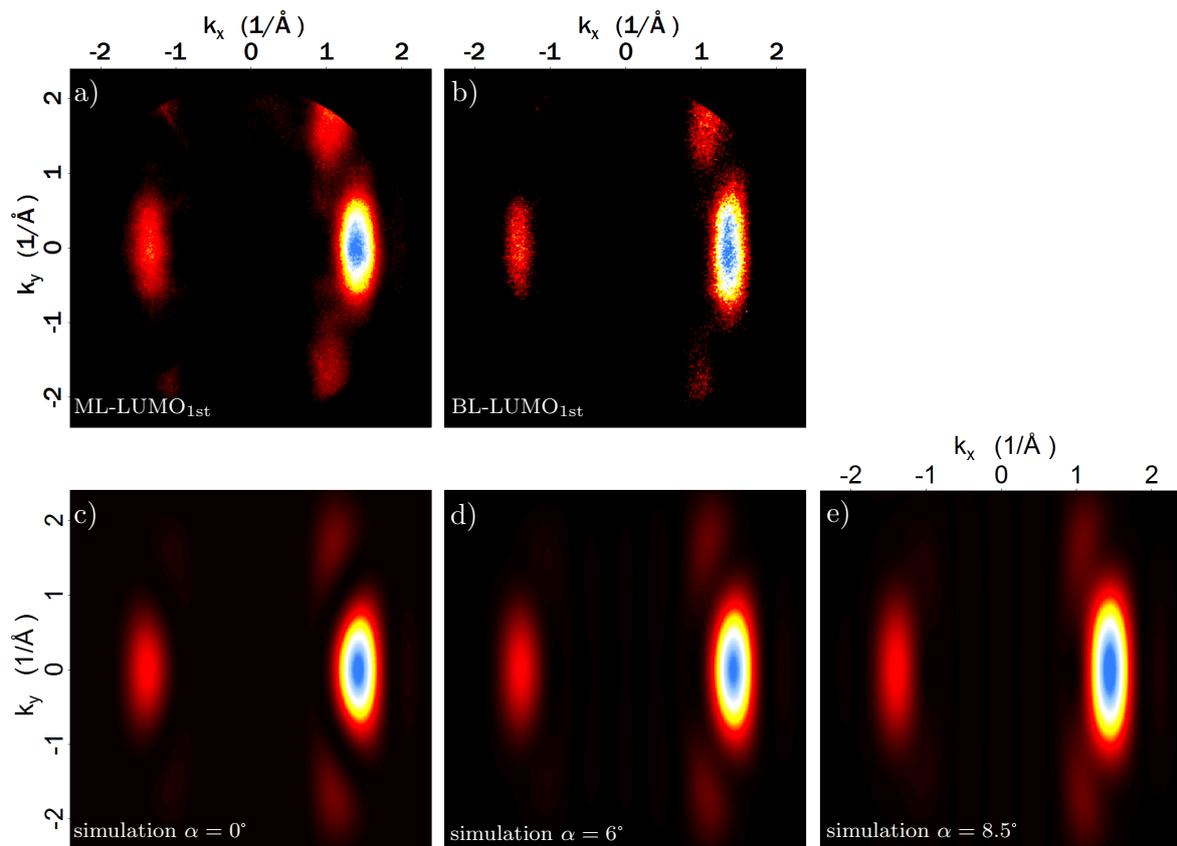
**Tabelle 4.1.:** Liste der Verkipfungswinkel der Pentacen Moleküle ausgewertet durch Vergleich zwischen experimentellen und an diese angepasste Impulskarten mit theoretischen Simulationen am jeweiligen HOMO mit Anregungsenergien von 30 eV, 40 eV und 50 eV.

Bis hierher wurde zur Auswertung der Molekülverkipfung lediglich das HOMO herangezogen. Da es sich hierbei jedoch um eine Verkipfung des gesamten Moleküls handelt, welche im Allgemeinen nicht orbitalspezifisch ist, wird im nun folgenden Abschnitt untersucht, ob sich zur Auswertung auch die anderen Grenzorbitale eignen und ob die bisherigen Ergebnisse dadurch bestätigt werden können.

Geht man vom HOMO<sub>1st</sub> auf der Energieachse in Richtung Fermikante, so ist das nächste Molekülorbital, welches man vorfindet, das LUMO der ersten Lage. Hierbei ist die Notation LUMO<sub>1st</sub> überflüssig und wird vereinfacht LUMO genannt, da das LUMO der zweiten Lage (also LUMO<sub>2nd</sub>) nicht besetzt und somit nicht in den Messungen vorhanden ist. Das per Photoemission messbare LUMO ist in Abb. 4.10 a) und b) für die ML- und BL-Probe mit einer Anregungsenergie von 30 eV gezeigt. Ein Vergleich beider Impulskarten weist in b) lediglich eine minimale Streckung der Hauptintensität entlang  $k_y$  auf, welche jedoch durch die lediglich relative Farbskala für eine genaue Auswertung nicht herangezogen werden kann. Ein Blick auf die Simulationen zeigt in d) für  $\alpha = 6^\circ$  ein ähnliches Verhalten wobei erst bei e) für  $\alpha = 8,5^\circ$  eine Überlappung der Hauptintensität mit den Nebenmaxima auftritt. Diese ist in den experimentellen Daten nicht nachzuweisen, weshalb als obere Grenze für das LUMO ein Winkel von  $\alpha \leq 8,0^\circ$  in beiden Proben anzugeben ist. Dies



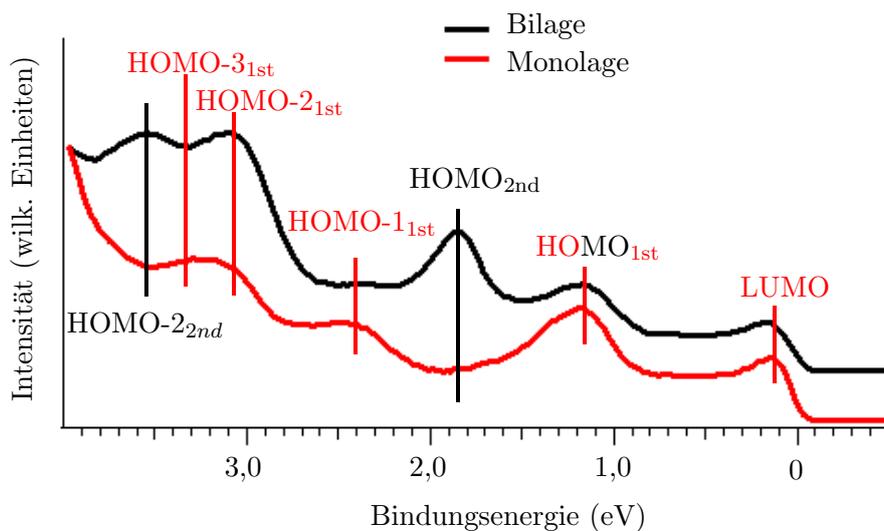
**Abb. 4.9.:** a)-c) Experimentell bestimmte Impulskarten des HOMO Signals der ersten und zweiten Lage von Pen/Ag(110) gemessen mit einer Anregungsenergie von  $h\nu = 50$  eV. d)-f) Mittels Kurvenanpassung erstellte Impulskarten. Gezeigt ist die Fläche der an das jeweilige HOMO-Maximum angepassten Gaußkurve. g)-o): Photoemissionsberechnungen für unterschiedliche Verkippungswinkel eines Pentacenmoleküls.



**Abb. 4.10.:** a)-b) Experimentell bestimmte Impulskarten des LUMO Signals der ersten Lage einer ML/BL von Pen/Ag(110) gemessen mit einer Anregungsenergie von  $h\nu = 30\text{ eV}$ . c)-e): Photoemissionsrechnungen für unterschiedliche Verkippungswinkel eines Pentacenmoleküls.

stimmt mit den Ergebnissen für das HOMO überein. Der Grad der Verkipfung der zweiten Lage kann anhand des LUMO nicht bestimmt werden, da dies wie bereits erwähnt, nicht besetzt ist. Somit stellt das LUMO keinen besseren Kandidaten zur Auswertung der Verkipfungswinkel im Vergleich zum HOMO dar.

Die zweite Möglichkeit ist, auf der Energieachse in Richtung größerer Bindungsenergie, also in der EDC links des  $\text{HOMO}_{2\text{nd}}$ , nach besseren Kandidaten zu suchen. In Abb. 4.11 ist in Rot die EDC der ML-Probe gezeigt und in Schwarz die der BL, jeweils gemessen mit 30 eV Anregungsenergie. Betrachtet man zunächst lediglich die Messung der ML, so ist links des  $\text{HOMO}_{2\text{nd}}$  das  $\text{HOMO-1}_{1\text{st}}$  mit relativ geringer Intensität bei einer Bindungsenergie von  $E_{\text{bin}} = 2,4 \text{ eV}$  zu sehen. Darüber hinaus setzt sich das breite Maximum oberhalb von 3 eV aus zwei Orbitalen,  $\text{HOMO-2}_{1\text{st}}$  ( $E_{\text{bin}} = 3,1 \text{ eV}$ ) und  $\text{HOMO-3}_{1\text{st}}$  ( $E_{\text{bin}} = 3,2 \text{ eV}$ ) zusammen, was aus der gezeigten EDC nicht eindeutig hervorgeht. Untersucht man jedoch die EDC kleinerer Bereiche in  $k_{\parallel}$ , an denen nur eines der beiden Orbitale spektrales Gewicht besitzt, können beide Maxima aufgelöst und die jeweilige Bindungsenergie bestimmt werden (siehe Abb. A.2 im Anhang). Die jeweilige Verteilung der Impulskarten an den oben erwähnten Bindungsenergien kann mittels Vergleich mit gasphasen-DFT Rechnungen zur Identifizierung der einzelnen Orbitale verwendet werden. Nachdem nun die Maxima der EDC der ML zugeordnet sind, bleibt es die BL links des  $\text{HOMO}_{2\text{nd}}$  näher zu betrachten. Hierbei liegt das  $\text{HOMO-1}_{2\text{nd}}$  sehr wahrscheinlich an ähnlicher energetischer Position wie das  $\text{HOMO-2}_{1\text{st}}$ , kann aber aufgrund der geringen Intensität und einer sehr ähnlichen  $k$ -Verteilung wie das  $\text{HOMO-3}_{1\text{st}}$ , welches ebenfalls mit dem  $\text{HOMO-2}_{1\text{st}}$



**Abb. 4.11.:** EDC der ML (rot) und der BL (schwarz) Pen/Ag(110) aufgenommen mit 30 eV Anregungsenergie. In beiden Verläufen wurde die Position der jeweiligen Molekülorbitale eingezeichnet. BL-Messung in  $y$ -Richtung verschoben.

überlappt, nicht aufgelöst werden. Im Gegensatz dazu ist das HOMO-2<sub>2nd</sub> deutlich bei  $E_{\text{bin}} = 3,5 \text{ eV}$  zu erkennen.

Insgesamt liegen also fünf Orbitale (HOMO-1<sub>1st</sub>, HOMO-2<sub>1st</sub>, HOMO-3<sub>1st</sub>, HOMO-1<sub>2nd</sub> und HOMO-2<sub>2nd</sub>) mit einer Halbwertsbreite von ca. 400 – 500 meV innerhalb eines ca. 1,2 eV breiten Bindungsenergiefensters. Dies hat zur Folge, dass in den einzelnen Impulskarten die Intensität mehrerer Orbitale zugleich vorliegt. Da es nun bei den hier vorliegenden Messdatensätzen nicht möglich ist, zu unterscheiden ob die jeweilige Intensität aufgrund der Verkipfung des Moleküls oder von einem energetisch benachbarten Orbital stammt, ist auch bei größeren Bindungsenergien kein besserer Kandidat zur Auswertung der Verkipfungswinkel vorhanden. Eine Möglichkeit diese Orbitale trotzdem zu verwenden wären erneute Messungen mit dem Fokus auf hohe Statistik in diesem Energiebereich, um im Anschluss eventuell durch eine Fitroutine die einzelnen Orbitale auch in den Impulskarten unterscheiden zu können.

Zusammengefasst konnte in diesem Abschnitt durch Vergleich von Photoemissionsrechnungen und experimentellen Messdaten, aufgenommen an einem Impulsmikroskop, gezeigt werden, dass Pentacen Moleküle bei einer BL auf Ag(110) in der zweiten Lage eine Verkipfung entlang der langen Molekülachse von  $8,5^\circ$  vorweisen. Außerdem konnte ebenfalls für die BL-Probe eine Verkipfung der Moleküle der ersten Lage von  $6,0^\circ$  nachgewiesen werden. Diese Erkenntnis ist deshalb so interessant, weil im Falle einer ML-Probe die Moleküle in direktem Kontakt zum Substrat flach aufliegen. Somit ist die Grenzfläche von Molekül und Metall bereits durch Aufdampfen einer zweiten Lage signifikant in Richtung dickerer Schichtsysteme verändert, was mit anderen Messmethoden wie NEXAFS oder STM in der hier präsentierten Genauigkeit, wobei diese Genauigkeit zudem selektiv für die unterschiedlichen Lagen ist, nicht möglich gewesen wäre.

Die bis hierher gezeigten Messdaten wurden am Impulsmikroskop am Synchrotron Elettra in Triest aufgenommen. Dieser Messaufbau hat den Vorteil, dass damit der gesamte positive  $k$ -Raum mit einer Messung aufgenommen werden kann. Mit dieser Messtechnik ist jedoch die Auflösung der Energie mit der hier gezeigten Statistik bei ungefähr 70 meV begrenzt. Für den nächsten Abschnitt wurden deshalb die Messdaten im heimischen Labor in Würzburg mit einer Auflösung von zumeist 45 meV bis hin zu 20 meV akquiriert, um zu untersuchen ob innerhalb der gezeigten EDC weitere Feinstrukturen der Maxima aufzulösen sind.

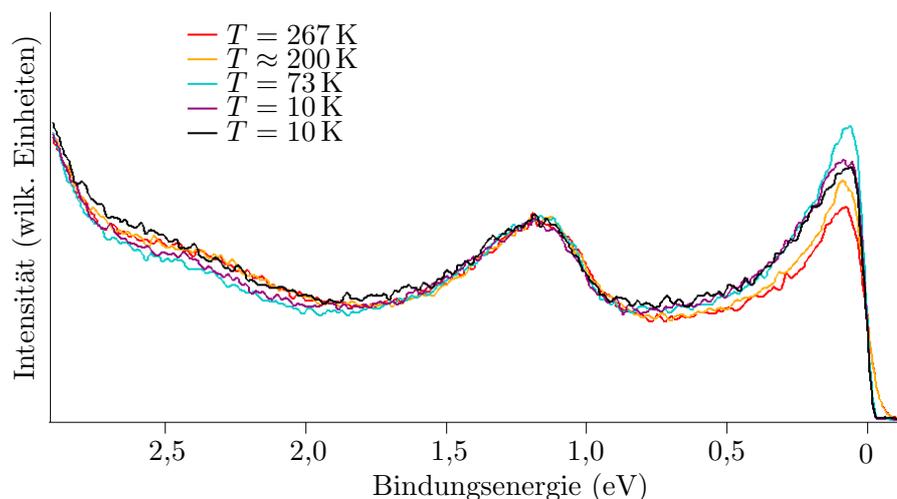
### 4.3. Weitere Besonderheiten im Bilagensystem

Viele interessante Entdeckungen der Wissenschaft konnten weder geplant noch vorausgesagt werden, sondern benötigten einen gewissen Grad an zufälligen Ereignissen. Hierbei könnte als eines der bekanntesten Beispiele das Penicillin genannt werden, welches im Jahre 1928 durch Vergessen einer mit Staphylokokken beimpften Agarplatte von Alexander Fleming in London entdeckt wurde [73].

Das im vorherigen Abschnitt vorgestellte Verkippen der Pentacenmoleküle in einer BL auf Ag(110) wurde ebenfalls zunächst nicht gezielt untersucht. Die eigentliche Fragestellung war hingegen, Feinstrukturen molekularer Zustände auf ihre  $k_{||}$ -Abhängigkeit zu erforschen. Hierzu galt es ein System zu finden, welches folgende Eigenschaften vereint: Zum einen muss die Kopplung der Molekülzustände an das Substrat ausreichend stark sein, um die Moleküle auf der Oberfläche zu ordnen und dadurch winkelabhängige Photoemission sinnvoll betreiben zu können. Zum anderen darf die Wechselwirkung mit dem Substrat nicht zu groß sein, wodurch die Lebenszeit der angeregten Zustände stark verkürzt werden würde und dadurch die gesuchten Feinstrukturen wie z.B. Vibrationen nicht auflösbar wären. Ein vielversprechender Kandidat diese Kriterien zu erfüllen ist das BL-System von Pentacen auf Ag(110), da die zweite Lage der Moleküle geordnet vorliegt, aber aufgrund der ersten Lage ausreichend stark entkoppelt sein könnte. Im folgenden Abschnitt geht es folglich um die Untersuchung dieses Probensystems mit möglichst hoher Energieauflösung, mit der Fragestellung, ob in diesem Fall Feinstrukturen der molekularen Zustände nachzuweisen sind.

#### 4.3.1. Feinstruktur des HOMO der ersten Lage

Um die Energieauflösung im Vergleich zum vorherigen Abschnitt, in welchem die gezeigten Messungen bei  $T = 140$  K durchgeführt wurden, zu verbessern, ist es hilfreich Messungen bei geringerer Proben temperatur durchzuführen. Hierdurch kann die thermische Verbreiterung von  $4k_{\text{B}}T_{\text{RT}} \approx 100$  meV bei Raumtemperatur auf  $4k_{\text{B}}T_{20\text{K}} \approx 10$  meV bei  $T = 20$  K reduziert werden. Da dies am Messaufbau in Elettra nicht möglich war, wurden die folgenden Messungen im Labor in Würzburg durchgeführt. Um festzustellen, ob es sich neben den womöglich auftretenden Feinstrukturen aufgrund der verbesserten Auflösung trotzdem noch um das gleiche Probensystem wie zuvor handelt, ist in Abb. 4.12 zunächst die Einkühlphase der ML Probe von Pentacen auf Ag(110) gezeigt. In diesem Fall wurde der Kühlprozess gestartet und währenddessen die Messungen durchgeführt, was in Kap. 3.1.2 bereits erläutert wurde. Da in allen Messungen in Abb. 4.12 die Bedeckung nicht verändert wurde, kann zunächst davon ausgegangen werden, dass die Intensität des  $\text{HOMO}_{1\text{st}}$  über den Temperaturverlauf konstant bleiben sollte. Diese Aussage lässt sich für das LUMO



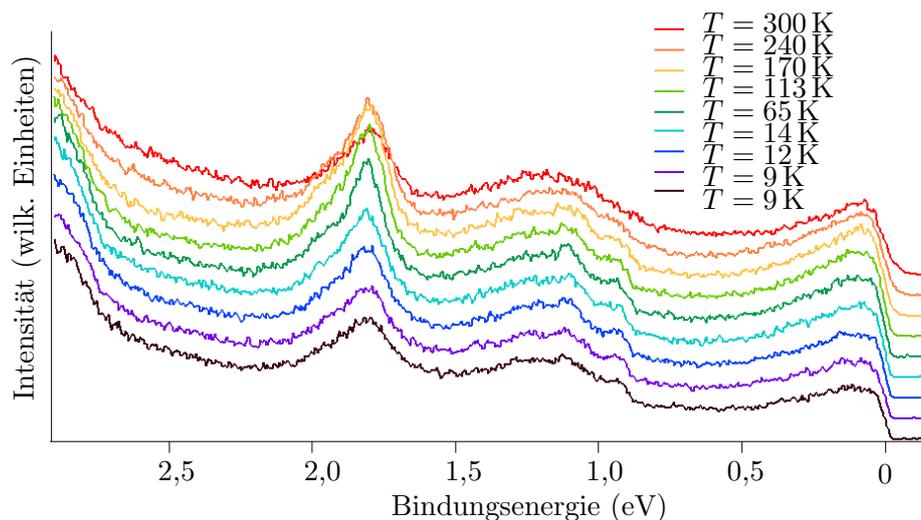
**Abb. 4.12.:** Valenzbandspektrum einer ML Pen/Ag(110) gemessen mit  $\text{He}_{1\alpha}$  Anregungsenergie während des Einkühlvorgangs. Alle Kurven wurden auf das HOMO normiert. Bei  $T = 73\text{ K}$  ist ein deutliches Maximum erkennbar. Die Temperatur der gelben Kurve ist aufgrund fehlender Notation abgeschätzt.

nicht so einfach treffen, da dieses energetisch direkt an der temperaturabhängigen Fermikante positioniert ist. Aus diesem Grund wurden alle Spektren auf das  $\text{HOMO}_{1\text{st}}$  normiert. Außerdem wurden die Rohdaten mit einer quadratischen Glättungsfunktion bearbeitet, da diese aufgrund der hohen Auflösung und der bei ähnlicher Integrationszeit pro Messdurchlauf daraus resultierenden geringeren Statistik stark verrauscht sind. Betrachtet man nun den Verlauf der einzelnen Spektren, so fällt die sich ändernde Intensität des LUMO auf. Bei sinkender Temperatur steigt diese zunächst bis  $T = 73\text{ K}$  an und fällt anschließend wieder. Die Intensitätszunahme liegt sehr wahrscheinlich an einem minimal stärkeren Ladungstransfer vom Substrat ins Molekül, was zum Beispiel durch geringfügig reduzierten Molekül-Substrat Abstand aufgrund des Abkühlens hervorgerufen werden kann [74, 75]. Eine weitere Möglichkeit die Intensität eines Molekülorbitals zu erhöhen ist den Grad der Ordnung der Moleküle selbst zu erhöhen, was z.B. durch Abkühlen möglich ist [76, 77]. Hierdurch werden mehr Photoelektronen unter dem detektierten Winkel emittiert, was zum Signalanstieg führen muss. Somit wäre die zunächst auftretende Intensitätszunahme des LUMO nachzuvollziehen. Das darauf folgende Sinken ist jedoch nicht so leicht zu erklären. Eine der häufigsten Ursachen, Signaldämpfung durch Adsorption von Restgasen auf der Probe, kann hierbei nicht als Begründung herangezogen werden, da dies in erster Näherung für den Gesamtverlauf der Messung gelten sollte und nicht nur für das LUMO. Möglich wäre jedoch, dass die adsorbierten Gase zu einer Änderung des chemischen Potentials der Molekülumgebung führen und dadurch der Ladungstransfer oder der Grad der Ordnung reduziert wird [66]. Um den genauen Sachverhalt aufklären zu können, müssten

jedoch weitere Untersuchungen angefertigt werden, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich waren.

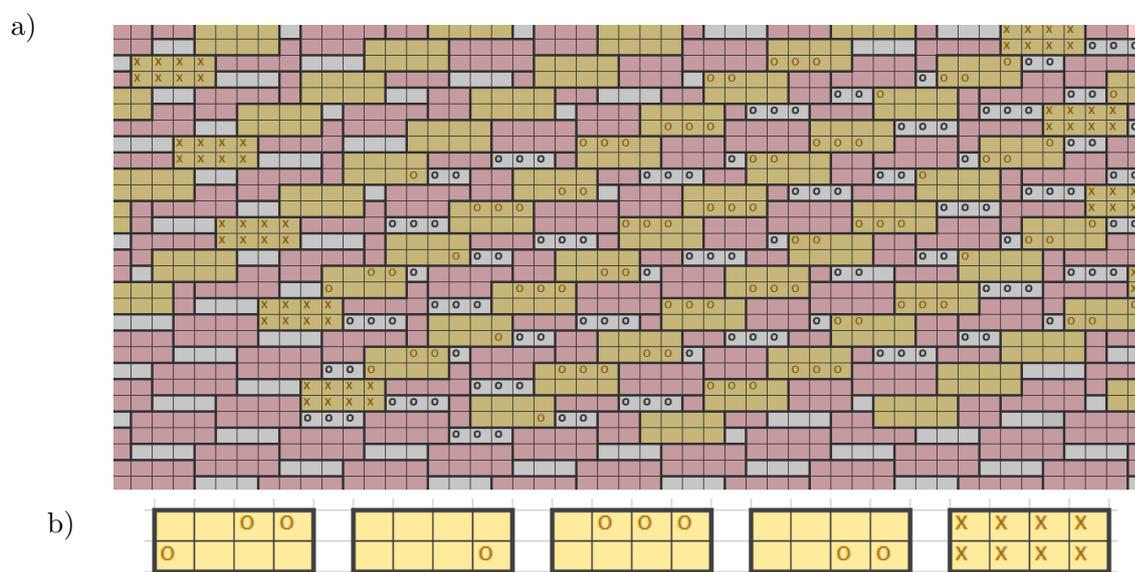
In Abb. 4.13 sind nun die analogen Messungen der BL während des Einkühlens gezeigt, welche mit identischen Messparametern durchgeführt wurden, wie die der ML. In diesem Fall sind die einzelnen Spektren jedoch nicht auf das HOMO<sub>1st</sub> normiert, sondern zur besseren Darstellung der Temperaturabhängigkeit in  $y$ -Richtung mit konstantem Versatz aufgeführt. Ein erster Blick auf die einzelnen Spektren zeigt, dass das HOMO<sub>2nd</sub> ein ähnliches Verhalten aufweist, wie das LUMO der ML. Die Intensität nimmt zunächst bis  $T = 170$  K zu. Auch dieses Verhalten ist noch nicht endgültig verstanden aber hängt sehr wahrscheinlich mit dem der ersten Lage zusammen, was verstärkt darauf hindeutet, dass man durch das Abkühlen zunächst den Grad an geordneten Molekülen erhöht. Weiteres Abkühlen führt auch hier wieder zum Abschwächen des Signals, was man sich analog zur ML ebenfalls durch Adsorption von Restgasen und der daraus folgenden Änderung der chemischen Umgebung erklären kann, da in beiden Fällen besonders das Signal der obersten Lage stark variiert. Dies kann jedoch mit der aktuellen Datenlage nicht endgültig geklärt werden.

Ein weiteres Indiz, die Molekülordnung bereits durch geringfügiges Abkühlen zu beeinflussen ist die Form des HOMO<sub>1st</sub> im BL-System. Diese kann bei RT zunächst mit einem gaußförmigen Verlauf und zusätzlicher Vibrationsprogression beschrieben werden. Betrachtet man jedoch die Intensitätsverteilung während des Abkühlvorgangs genauer, so deutet sich bereits bei  $T = 170$  K eine Feinstruktur an, welche aus mindestens drei Ein-



**Abb. 4.13.:** Valenzbandspektrum einer BL Pen/Ag(110) gemessen mit He<sub>1α</sub> Anregungsenergie während des Einkühlvorgangs. Alle Kurven wurden zur besseren Darstellung mit einem konstanten Offset in  $y$ -Richtung versehen. Ab  $T \approx 170$  K beginnt das HOMO<sub>1st</sub> eine ungewöhnliche Feinstruktur auszubilden was mit einem Anstieg der Intensität des HOMO<sub>2nd</sub> einhergeht.

zelmaxima bei  $E_{\text{bin},1} = 0,93 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{bin},2} = 1,11 \text{ eV}$  und  $E_{\text{bin},3} = 1,26 \text{ eV}$  zusammengesetzt ist. Insgesamt führt diese Zusammensetzung aufgrund des fast stufenhaften Verlaufs zu einem eher untypischen Molekülsignal bei Photoemissionsexperimenten, was zunächst ein Problem im Messsystem oder bei der Präparation vermuten lässt. Da diese Intensitätsverteilung jedoch beliebig reproduzierbar ist, kann ein zufälliger Prozess beim Herstellen des Schichtsystems nicht als Ursache aufgeführt werden. Um messtechnische Probleme ebenfalls ausschließen zu können, wurde versucht dieses Experiment an einer unabhängigen Messapparatur zu wiederholen. Dies konnte am Impulsmikroskop bei Elettra in Triest durchgeführt werden, an welchem bereits die in Kap. 4.2 gezeigten Impulskarten aufgenommen wurden. Der sich dadurch zudem ergebende Vorteil ist, dass durch das Messen der Photoelektronen des gesamten Halbraums, das unbekannte Signal aufgrund der Verteilung im  $k$ -Raum direkt mit den molekularen Zuständen in Verbindung gebracht werden kann. Auch hier konnte die untypische Struktur trotz der etwas geringeren Auflösung eindeutig nachgewiesen werden (siehe Abb. 4.15). Eine mögliche Ursache, die dem Aufspalten des HOMO<sub>1st</sub> zugrunde liegen könnte, ist die Anordnung der Moleküle in den beiden unterschiedlichen Lagen. Wie in Kap. 4.1 bereits gezeigt, wächst eine ML Pentacen auf Ag(110) kommensurabel mit der Überstrukturmatrix  $\mathbf{M}_{\text{Pen,ML}} = \begin{pmatrix} 3 & -1 \\ -1 & 4 \end{pmatrix}$  auf. Die zweite Lage ist bezüglich des Substrates ebenfalls kommensurabel mit der Matrix  $\mathbf{M}_{\text{Pen,BL}} = \begin{pmatrix} 5 & 2 \\ 2 & -2 \end{pmatrix}$



**Abb. 4.14.:** a) Schematische Darstellung einer möglichen Lösung des Realraumes der BL Pen/Ag(110) mit den Molekülen der ersten Lage als rote Rechtecke und die der zweiten als gelbe Rechtecke. Zusätzlich wurde das exakte Übereinanderliegen beider Moleküle mit X hervorgehoben. Falls sich unter Bereichen der Moleküle der zweiten Lage kein Bereich eines Moleküls der ersten Lage befindet, ist dies exemplarisch mit o markiert. b) Die in a) festgestellten und unterschiedlichen Möglichkeiten der Moleküle der zweiten Lage sich anzuordnen auf der ersten Lage anzuordnen.

3), jedoch nicht in Bezug auf die erste. Das bedeutet in diesem Fall, dass zwischen zwei exakt übereinander liegenden Molekülen, zehn nur teilweise überlappende Moleküle der zweiten Lage liegen. Dies ist in Abb. 4.14 a) schematisch dargestellt. Hierbei steht der Hintergrund in Weiß für das Silbersubstrat. In Rot sind Moleküle der ersten Lage und in Gelb die der zweiten Lage gezeigt. Um die verschiedenen Adsorptionsplätze leichter unterscheiden zu können, wurden Stellen exakten Übereinanderliegens beider Lagen mit x markiert. Zusätzlich sind die Bereiche, an denen unter der zweiten Lage kein Molekül der ersten liegt exemplarisch mit o gekennzeichnet. Insgesamt existieren also in dieser vereinfachten Darstellung fünf unterschiedliche Adsorptionsplätze für ein Pentacen Molekül sich auf einer ML anzuordnen, welche in Abb. 4.14 b) dargestellt sind.

Inwieweit der Adsorptionsplatz der Moleküle der zweiten Lage letztlich für das Aufspalten des  $\text{HOMO}_{1\text{st}}$  verantwortlich ist, und ob man sogar die fünf Möglichkeiten den einzelnen Maxima bei unterschiedlichen Bindungsenergien zuordnen kann, ist mit der aktuellen Datenlage und ohne weitere theoretische Simulationen nicht festzustellen. Eine Möglichkeit dies zu klären, wären zudem beispielsweise Messungen mittels STM an den unterschiedlichen Adsorptionsplätzen der Moleküle der zweiten Lage. Hierdurch sollte sich die aktuelle These beweisen/widerlegen lassen.

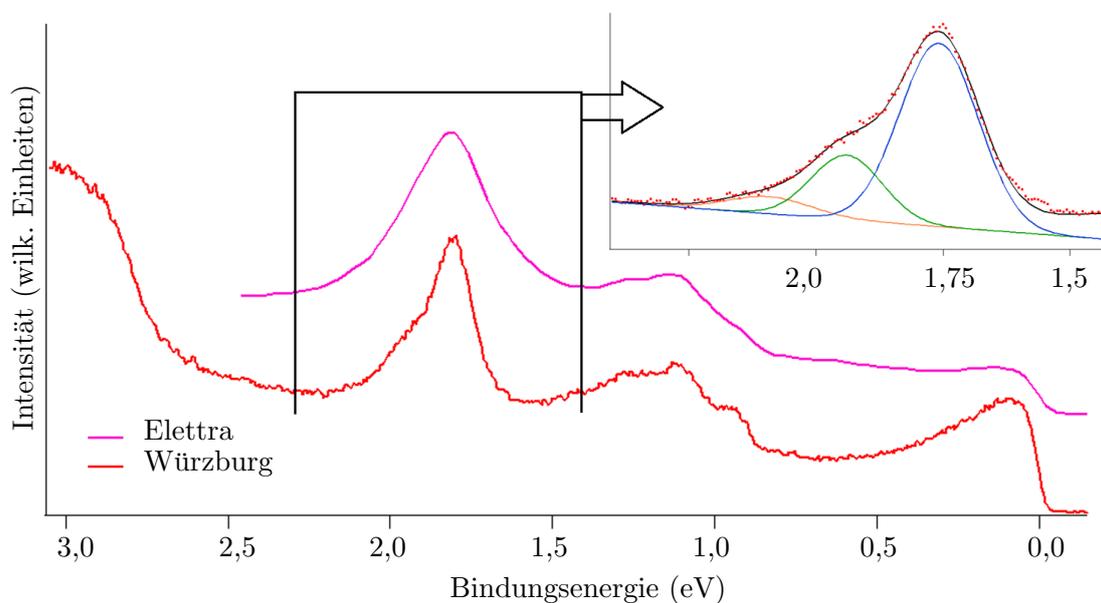
In dem soeben vorgestellten Unterkapitel konnte gezeigt werden, dass die Temperatur einen direkten Einfluss auf das Probensystem Pentacen/Ag(110) hat, welcher über die Reduktion der thermischen Verbreiterung des Messsignals hinausgeht. Im nun folgenden letzten Abschnitt bezüglich dieses Systems soll abschließend geklärt werden, ob das eigentliche Forschungsvorhaben, Unterschiede in den Vibrationsmoden winkelaufgelöst nachzuweisen, ebenfalls zum Erfolg führte.

### 4.3.2. Winkelaufgelöste Analyse molekularer Schwingungen

In Abb. 4.15 ist nochmals die EDC der BL-Probe Pentacen auf Ag(110) gemessen im Labor in Würzburg in Rot gezeigt, wobei zur Verbesserung der Statistik die Messungen aus Abb. 4.13 bei  $T = 170\text{ K}$ ,  $T = 113\text{ K}$  und  $T = 65\text{ K}$  aufsummiert wurden. Neben der deutlich erkennbaren und im vorherigen Abschnitt vorgestellten Aufspaltung des  $\text{HOMO}_{1\text{st}}$  ist ebenfalls eine Asymmetrie des  $\text{HOMO}_{2\text{nd}}$  festzustellen. Diese lässt sich auf Molekülschwingungen zurückführen, was im Teilbild oben rechts anhand eines Fits, welcher sich aus drei Gaußkurven und einem linearen Untergrund zusammensetzt, angepasst wurde. Hierbei ist der  $0 - 0$  Übergang in Blau dargestellt, wobei die Intensität von Photoelektronen ohne Beteiligung an Schwingungsanregungen im Molekül stammt. Der  $0 - 1$  Übergang in Grün wird von Photoelektronen erzeugt, welche das Molekül im ersten Vibrationsniveau angeregt zurücklassen. Schließlich stammt die Intensität des  $0 - 2$  Übergangs in Orange

von Photoelektronen, bei welchen das Molekül während des Emissionsprozesses in das zweite Vibrationsniveau angeregt wurde. Vereinfacht kann eine Vibrationsprogression eines Valenzbandspektrums so dargestellt werden, dass dem Photoelektron aufgrund der Vibrationsanregung des Moleküls die Energie  $E_{\text{vib}}$  fehlt, weshalb es am Analysator mit geringerer kinetischer Energie  $E_{\text{kin}} - E_{\text{vib}}$  detektiert wird. Somit sieht es bei Auftragung des Spektrums über der Bindungsenergie so aus, als wäre das emittierte Photoelektron stärker gebunden gewesen, was zur Ausbildung der z.B. in Abb. 4.15 ersichtlichen Schulter führt. Die Summe der Einzelmaxima inklusive des linearen Untergrundes ist als schwarze Kurve eingezeichnet, wobei die Messdaten selbst den roten Punkten entsprechen. Es kann eine sehr hohe Übereinstimmung der beiden Verläufe ausgemacht werden. Bei der Anfertigung des Fits wurden die Halbwertsbreiten der einzelnen Schwingungsmaxima innerhalb eines 10 meV breiten Fensters konstant gehalten.

Insgesamt betrachtet sieht dieses System vielversprechend aus, um es analog zu Graus *et al.* in [67] zu untersuchen. In diesem Artikel konnten die Autoren nachweisen, dass sich bei einer ML Coronen auf Au(111) die Intensitätsverteilung des HOMO im  $k$ -Raum für die einzelnen Schwingungsübergänge geringfügig aber signifikant ändert, was durch DFT-Rechnungen untermauert wurde. Um dies ebenfalls für das BL-System von Pentacen auf Ag(110) zu untersuchen, wurden die Messungen am Synchrotron Elettra in Triest mit dem Fokus auf dem HOMO<sub>2nd</sub> und dessen Feinstruktur erneut betrachtet. Eine EDC,



**Abb. 4.15.:** Valenzbandspektrum einer BL Pen/Ag(110) gemessen im Labor in Würzburg gemittelt über die Probertemperaturen:  $T = 170$  K,  $T = 113$  K und  $T = 65$  K dargestellt in Rot. In Magenta gezeigtes Spektrum gemessen am Synchrotron Elettra in Triest bei  $T = (140 \pm 5)$  K. Im rechten oberen Eck ist das HOMO<sub>2nd</sub> des Würzburger Datensatzes mit angepasster Vibrationsprogression gezeigt.

gemessen bei  $T = (140 \pm 5)^\circ\text{C}$ , zu diesen Messungen wurde in Abb. 4.15 in Magenta mit konstantem Versatz in  $y$ -Richtung eingefügt. Hierbei wurde über einen Bereich in  $k_{\parallel}$  integriert, in dem sowohl das HOMO<sub>1st</sub> der ML als auch das HOMO<sub>1st</sub> und das HOMO<sub>2nd</sub> der BL ihr Maximum haben, was ungefähr  $(k_x/k_y)=(1,0/1,0)\text{\AA}^{-1}$  entspricht. In diesem Bereich liegt nur geringe Intensität des LUMO vor, was jedoch für die folgende Diskussion auch nicht von Nöten ist. Im Verlauf der EDC ist die Feinstruktur des HOMO<sub>1st</sub> deutlich zu erkennen, was sehr gut mit der Messung aus dem Labor übereinstimmt und für ausreichend energetische Auflösung sprechen sollte. Vergleicht man nun allerdings das hier in Frage kommende HOMO<sub>2nd</sub>, kann lediglich ein breites Maximum ohne Feinstruktur oder Schulter vorgefunden werden. Dieses Verhalten bleibt ebenfalls erhalten, wenn man über andere Bereiche im  $k$ -Raum integriert. Warum die Vibrationsprogression bei Elettra nicht nachgewiesen werden konnte ist noch nicht endgültig geklärt. Wahrscheinlich liegt die bei der gezeigten Messung vorliegende Auflösung von ungefähr 70 meV gerade am Limit, um die Aufspaltung des HOMO<sub>1st</sub> aufzuzeigen, die des HOMO<sub>2nd</sub> jedoch nicht. Da nun jedoch keine Anzeichen auf Vibrationen in der EDC, in der diese am deutlichsten sichtbar sein sollten, zu erkennen sind, ist es nicht verwunderlich, dass auch in den winkelaufgelösten Daten keine geringfügigen Veränderungen aufgrund von Vibrationen vorzufinden waren.

#### 4.4. Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurde das Probensystem Pentacen auf Ag(110) in der ML als auch BL genauer untersucht. Hierbei lag der Fokus zunächst auf der geometrischen Orientierung der Moleküle auf dem Substrat für beide Schichtdicken. Durch Simulation der LEED-Reflexe mittels *SpotPlotter*-Software konnte auf die Überstruktur beider Probensysteme geschlossen werden und es wurde gezeigt, dass sich zumindest für die Einheitszelle der ML keine Änderungen durch Aufdampfen einer weiteren Molekülschicht ergeben. Mit Hilfe des Orbitaltomographie-Ansatzes in Kombination mit Photoemissionsrechnungen konnte darauf aufbauend gezeigt werden, dass die ML flach auf dem Substrat aufliegt. Im Falle der BL verkippen die Moleküle jedoch entlang ihrer langen Achse, was für dickere Multilagen bis ca. 2 nm bereits bekannt ist und somit ein erstes Anzeichen für Multilagenwachstum darstellt. Das Besondere hierbei ist nicht das Verkippen der obersten Lage, welche durch die erste Lage abgeschirmt, den Einfluss des Substrates nur gedämpft spürt und somit weniger stark gebunden ist. Sondern ein ebenfalls auftretendes Verkippen der ersten Lage, was mit der hier vorgestellten Technik bis hin zu einem halben Grad genau bestimmt werden konnte. Das Aufdampfen einer weiteren Lage Moleküle auf eine ML Pentacen auf Ag(110) verändert also die chemische Umgebung des Molekül-Metall-Grenzflächensystems derartig, dass es energetisch günstiger ist, die Moleküle der ersten Lage geringfügig zu ver-

kippen. Mit bislang etablierter Messtechnik zur Analyse molekularer Anordnungen wie NEXAFS oder STM hätte dieses Ergebnis nicht in der hier gezeigten Genauigkeit dargestellt werden können, da diese meist zu oberflächensensitiv sind und Informationen über bereits bedeckte Lagen nur schwer zugänglich sind. Zum Schluss des ersten Abschnittes konnte das Photoemissionsspektrum des Valenzbandes beider Probensysteme durch Vergleich der Impulskarten mit DFT-Orbitalberechnungen aufgeschlüsselt werden und die einzelnen Strukturen im Spektrum den unterschiedlichen Orbitalen zugeordnet werden.

Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wurde anschließend gezeigt, dass durch Erhöhung der Energieauflösung zusätzliche Feinstrukturen im HOMO des BL-Systems nachgewiesen werden können. Zum einen teilt sich das BL-HOMO<sub>1st</sub>, welches bei RT einem breiten gaußförmigen Verlauf gleicht, bei Erniedrigung der Proben temperatur unterhalb von  $T \leq 200$  K in mindestens drei schmalere Strukturen auf. Die Ursache für dieses Verhalten konnte noch nicht endgültig geklärt werden, hängt aber mit dem Wachstum der zweiten Lage zusammen, da sich in der ML keine strukturellen Änderungen im HOMO<sub>1st</sub> durch Abkühlen hervorrufen lassen. Da die zweite Lage inkommensurabel in Bezug zur Ersten aufwächst und es dadurch sehr wahrscheinlich fünf unterschiedliche Adsorptionsplätze gibt, ist dies eine der möglichen Ursachen für die Feinstruktur des BL-HOMO<sub>1st</sub>.

Zum anderen konnte der Intensitätsverlauf des BL-HOMO<sub>2nd</sub>, ebenfalls durch Abkühlen der Probe, aus drei gaußförmigen Einzelstrukturen zusammengesetzt werden. Diese stellen, wie für derartige Probensysteme nicht ungewöhnlich, bei ausreichender Auflösung die Vibrationsprogression des Moleküls dar. Eine genauere Analyse der einzelnen Schwingungsübergänge in Bezug auf ihre Impulskartenverteilung und der daraus resultierenden Unterschiede brachte jedoch aufgrund der nicht ausreichenden Auflösung keinen Erfolg.

Insgesamt konnten für das bereits seit mehreren Jahrzehnten ausgiebig untersuchte Probensystem von Pentacen auf Ag(110) interessante Ergebnisse ausgearbeitet werden, wobei immer noch viele Fragestellungen offen bleiben. Gerade in Bezug auf die relativ neue Messtechnik der Orbitaltomographie und deren Weiterentwicklung mit sicherlich steigender Energieauflösung werden in Zukunft auch für bereits gut untersuchte Probensysteme, wie das hier vorgestellte Pentacen, stets weitere Erkenntnisse die Forschergemeinschaft begeistern.

Im nächsten Kapitel soll nun am Molekülsystem der Phthalocyanine mit ebenfalls hoher Energieauflösung und unter Zuhilfenahme der Impulsmikroskopie das Verhalten der  $\pi$ -Orbitale in Bezug auf starke Korrelationseffekte untersucht werden.



---

# 5. Systematische Analyse des Kondoeffekts an Molekül-Metall-Grenzflächen: Metall-Phthalocyanin auf Ag-Oberflächen

## 5.1. Einführung in das Themengebiet

In den im vorherigen Kapitel vorgestellten Messungen von Pentacen auf Ag(110) Kristallen basieren die erläuterten Eigenschaften des Systems weitestgehend auf s- und p-artigen Valenzelektronen, welche als delokalisiert und schwach-wechselwirkend bezeichnet werden können. Hierbei spielt der Freiheitsgrad des Spins der Elektronen zunächst eine untergeordnete Rolle und kann deshalb zumeist vernachlässigt werden. Wechselt man jedoch das Materialsystem zu Elementen mit teilbesetzten d- oder f-Schalen, ändert sich der Charakter der Wechselwirkung und der Einfluss lokalisierter Elektronen gewinnt an Bedeutung. Bevor es in diesem Kapitel nun um Korrelationseffekte in Bezug zu einem eher untypischen Probensystem aus organischen Molekülen geht, soll zunächst anhand von drei typischen Beispielen ein kurzer Einblick in dieses Themengebiet und die durch lokalisierte Elektronen und Vielteilcheneffekte auftretenden Merkmale gegeben werden.

Einer der Prototypen der Übergangsmetallverbindungen, für den das zutrifft, ist NiO [78]. Im einfachsten Bild der elektronischen Struktur ist das d-artige Valenzband von NiO teilgefüllt, da in diesem Fall Ni als  $\text{Ni}^{2+}$  mit folglich  $3d^8$ -Konfiguration vorliegt. Demzufolge sollte NiO metallischen Charakter aufweisen. Messungen ergaben jedoch eine Bandlücke von 4 eV, weshalb NiO elektrisch isolierend ist [79]. Der Ursprung dafür, dass Materialien wie NiO als Isolator auftreten, liegt laut Mott an den Korrelationen der d-Elektronen [80, 81], weshalb diese Materialklasse oft auch als *Mott-Isolator* bezeichnet wird. Um metallische Leitung im teilgefüllten d-Band zu ermöglichen, müsste laut Mott ein Transportmechanismus energetisch günstig sein, in dem eines der  $3d^8$ -Elektronen auf ein

benachbartes d-Orbital übergeht. Für die dabei auftretende zusätzliche Doppelbesetzung eines d-Orbitals aufgrund einer  $3d^9$ -Konfiguration, muss zusätzlich die Coulombabstoßung  $U$  in die energetische Betrachtung einbezogen werden. Der Transportprozess kann durch die Gleichung

$$d^8 + d^8 \rightarrow d^7 + d^9 - U \quad (5.1)$$

beschrieben werden. Da jedoch die Coulombabstoßung  $U = 18 \text{ eV}$  (im atomaren Limit) beträgt, ist dieser Prozess des Elektronentransportes nicht möglich. Der wirkliche Wert von  $U$  im Festkörper wird aufgrund von Abschirmungseffekten und endlichen Bandbreiten geringer als der hier angegebene Wert sein, die exakte Größe des absoluten Wertes spielt jedoch für die Erklärung des nicht-metallischen Verhaltens von NiO keine Rolle. Es sei erwähnt, dass es sich bei genauerer Betrachtung der Energielevel von NiO um einen *Ladungstransfer-Isolator* handelt [79, 82, 83]. Dies liegt daran, dass nicht nur die 3d-Elektronen des Nickels für die Energielücke verantwortlich sind, sondern auch die 2p-Elektronen des Sauerstoffs eine wichtige Rolle spielen, was jedoch im Rahmen dieses Beispiels für Korrelationseffekte nicht relevant ist.

Ein weiteres Beispiel, bei dem Vielteilcheneffekte die Eigenschaften von Festkörpern maßgeblich beeinflussen, ist die Supraleitung. Hierbei führt die Korrelation zweier Elektronen mit entgegengesetztem Spin unter Austausch von (virtuellen) Phononen zur Ausbildung eines sogenannten *Cooper-Paares*, für welches unterhalb der materialspezifischen Sprungtemperatur  $T_{\text{crit}}$  im Festkörper eine unendliche Leitfähigkeit vorliegt. Bereits 1911 entdeckte Heike Kamerlingh Onnes, dass der elektrische Widerstand von Quecksilber, welches mittels flüssigem Helium ( $T = 4,2 \text{ K}$ ) abgekühlt wurde, gegen Null geht. Im Jahre 1957 veröffentlichten die Herren Bardeen, Cooper und Schrieffer in [84] die nach ihnen benannte BCS-Theorie, welche das supraleitende Verhalten aufgrund von starken Korrelationen der Elektronen erklärt. Spektroskopisch zeichnet sich der supraleitende Zustand durch eine für viele Materialien sehr genau bekannte Bandlücke  $\Delta_{\text{SC}}$  am Fermineiveau aus, welche heutzutage zur energetischen Eichung von Spektrometern herangezogen werden kann. Die Cooper-Paare, welche aufgrund ihres ganzzahligen Spins zu den Bosonen zählen, besitzen alle die Energie, welche bei  $T = 0 \text{ K}$  gleich der Fermienergie entspricht. Ungepaarte Elektronen, welche fermionischen Charakter vorweisen, sind symmetrisch erst unterhalb/oberhalb der Bandlücke bei  $E = E_{\text{F}} \pm \Delta_{\text{SC}}$  erlaubt, was dort zu einer Polstelle in der Zustandsdichte führt [84]. Für konventionelle Supraleiter, bei denen die Energielücke symmetrisch in  $\vec{k}$  ist und deshalb in Anlehnung an die Form der s-Orbitale auch teilweise s-artig genannt werden, ist der Prozess der zum Phasenübergang führt, nämlich der Austausch virtueller Phononen bekannt und akzeptiert. Anders sieht es hier jedoch bei sogenannten unkonventionellen/hochtemperatur/p- oder d-artigen Supraleitern aus. Hier

gilt es aktuell herauszufinden, ob überhaupt Phononen am Prozess beteiligt sind, oder ob Spin-Fluktuationen den Phasenübergang verursachen [85]. Es gibt also, trotz moderner Mess- und Computertechnik, noch viele offene Fragen auf dem Gebiet der Vielteilchenphysik und Korrelationseffekte.

Ein letztes Beispiel, welches in dieses vielseitige Themengebiet einführen soll, ist die Materialklasse der Cer-Verbindungen. Diese haben in den letzten Jahren aufgrund der großen Anzahl an Komplexen und deren vielfältigen physikalischen Eigenschaften stark an Aufmerksamkeit der Forschungsgemeinschaft gewonnen. Hierbei lässt sich zunächst eine Art grobe Aufteilung der Verbindungen anhand ihrer Valenzen durchführen, welche im Fall des Cer als  $4 - n_f$  definiert wird. Der eine Teil an Verbindungen, welcher hier nicht weiter betrachtet werden soll, besitzt eine Valenz die deutlich unterschiedlich von 3 ist. Folglich liegt im anderen Teil eine Valenz von 3 vor. Dies hat aufgrund der Einfachbesetzung des f-Orbitals und dessen energetischer Nähe zum Fermi-niveau Korrelationseffekte zur Folge, welche sich z.B. durch die bereits in Kap. 2.3 vorgestellte Kondoresonanz äußern. Die dort ebenfalls erwähnte Wechselwirkung der einzelnen f-artigen Störstellen untereinander in Form eines Kondogitters kann ebenfalls im Materialsystem der Cer-Verbindungen gefunden werden. Hierbei tritt z.B. der Wettstreit zwischen dem nicht-magnetischen Grundzustand des Kondoeffekts und dem magnetisch geordneten Grundzustand aufgrund der RKKY-Wechselwirkung unter anderem bei  $\text{CeAl}_2$  [86],  $\text{CePd}_2\text{Al}_3$  [87] oder  $\text{CeRh}_2\text{Si}_2$  [88] in Abhängigkeit des Druckes auf.

Inwieweit die hier aufgezeigten Eigenschaften lokalisierter Elektronen nun auch in einem weniger typischen Materialsystem für Korrelationseffekte bestehend aus organischen Molekülen wiedergefunden werden können, soll nun im folgenden Kapitel mit Fokus auf den Kondoeffekt dargelegt werden.

Wie in den obigen Beispielen kurz eingeführt, zeigen sich Vielteilchen-Effekte aufgrund von starken Korrelationen spektroskopisch zumeist durch energetisch feine Strukturen, welche mittels hochauflösender PES untersucht werden können. In diesem Kapitel soll es nun darum gehen, eine dieser feinen Strukturen, nämlich die Kondo-Resonanz, näher zu untersuchen, um dadurch mehr über das gewählte Probensystem und die physikalischen Gegebenheiten zu verstehen. In Kap. 2.3 wurde anhand des SIAM in Gl. 2.29 gezeigt, dass die Kondo-Temperatur, welche ein Maß für die vorliegende Energieskala im Kondo-Regime angibt, von drei Parametern abhängig ist. Diese sind die Coulombabstoßung für eine Doppelbesetzung des f-Orbitals  $U$ , die Bindungsenergie des f-Orbitals  $\epsilon_f$  und die Stärke der Hybridisierung zwischen lokalisierten f-Elektronen und den itineranten Valenzelektronen  $V$ . Im Folgenden wird anhand von aktueller Literatur gezeigt, wie man experimentell versuchen kann, an die oben erwähnten Parameter heranzukommen. Zudem wird gezeigt,

wie man eine Abschätzung für die Kondotemperatur  $T_K$  durchführen kann, welche im eigentlichen Sinne keinen Parameter des SIAM darstellt.

Kondo-Temperatur  $T_K$ :

Eine Möglichkeit, Informationen über die in einem Probensystem vorherrschende Kondotemperatur zu erlangen, stellt der direkte Vergleich zwischen experimentellen Daten und der simulierten Spektralfunktion dar. Hat man ein System zuvor bereits ausreichend charakterisiert und nur noch sehr wenige, im besten Falle nur noch einen unbekannt Parameter, kann es möglich sein, diesen durch Variation eines bekannten Parameters im Probensystem, z.B. der Temperatur, zu bestimmen. Mit dieser Vorgehensweise bestimmten Madhavan *et al.* mittels temperaturabhängigen STS-Messungen die Kondotemperatur von einzelnen Cobaltatomen auf einer Au(111) Oberfläche. Eine Anpassung der theoretischen Fano-Verläufe an die experimentellen Daten lieferte eine Kondotemperatur von  $T_K = 70$  K [89]. Voraussetzung für diese Methode ist jedoch ein großes Vorwissen über die Spektralfunktion des Probensystems, was nicht immer der Fall ist.

Ein ähnlicher Ansatz, jedoch in vereinfachter Form, wurde bereits in Kap. 2.3 anhand von Gl. 2.28 vorgestellt [40]. Hierbei wurde ein Zusammenhang zwischen  $T_K$  und der Halbwertsbreite der lorentzförmigen Kondoresonanz festgestellt. Dies vereinfacht das Problem insoweit, dass nicht mehr der komplexe Verlauf des gesamten Valenzbandspektrums simuliert werden muss. Es ist ausreichend, die Breite des schmalen Maximums der Kondoresonanz in Abhängigkeit der Temperatur zu bestimmen, ohne auf weitere Maxima oder Bindungsenergien einzugehen. Mit diesem Ansatz wurde zum Beispiel von Nagaoka *et al.* mittels STS die Kondotemperatur von einzelnen Titanatomen auf einer Ag(100) Oberfläche zu  $T_K = 40$  K bestimmt [40]. Kügel *et al.* stellten ebenfalls mittels STS analog zu Nagaoka *et al.* eine Kondotemperatur von  $T_K = 120$  K für einzelne MnPc-Moleküle auf einer Ag(100) Oberfläche fest [90]. Als Vertreter der Photoemission an Molekülen sei hier auf Zirossoff *et al.* verwiesen, welche ebenfalls durch Bestimmung der Halbwertsbreite der Kondoresonanz in Abhängigkeit der Temperatur für eine ML NTCDA auf Ag(111) ein  $T_K = 80$  K erhielten [74]. Als letztes Beispiel, welches eine Kombination aus den beiden vorgestellten Methoden darstellt, ist Reinert *et al.* aufzuführen. In [91] wurde die Kondotemperatur von  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  mit  $T_K \approx 6$  K angegeben. Problematisch war hierbei jedoch, dass die Halbwertsbreite der Kondoresonanz der Größenordnung der Auflösung des Analysators entsprach, und diese somit nicht mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden konnte. Zur Lösung des Problems wurden anhand von Messdaten bei  $T > T_K$  die Parameter für das theoretische Modell bestimmt. Im Anschluss daran konnte das Spektrum bei  $T = 1$  K  $< T_K$  simuliert werden und anhand dessen die Kondotemperatur abgeschätzt werden.

Die drei Parameter des SIAM:  $U$ ,  $\epsilon_f$  und  $V$

Analog zur Bestimmung der Kondotemperatur, vgl. Vorgehensweise aus [91], ist es auch für die eigentlichen Parameter des SIAM möglich, diese durch Anpassung der Spektralfunktion an vorhandene Messdaten zu erhalten. Ist jedoch das theoretische Modell unvollständig oder kann für das gewählte Probensystem nicht eingesetzt werden, kann man versuchen sich mit experimentellen Mitteln den Zugang zu den gesuchten Größen zu verschaffen. In diesem Fall kann es hilfreich sein, Messmethoden zu verwenden, mit welchen sowohl der besetzte als auch der unbesetzte Bereich des Spektrums vermessen werden kann. Da es für das Ausbilden des Kondoeffekts notwendig ist, dass eine Doppelbesetzung des lokalisierten Orbitals aufgrund der Coulombabstoßung  $U$  oberhalb von  $E_F$  liegen muss, können auch aus dem unbesetzten Bereich des Spektrums wichtige Informationen über das Probensystem in Bezug auf starke Korrelationseffekte gewonnen werden. Eine Möglichkeit dies zu erreichen sind Messungen mittels STM, bei welchem durch Variation der Bias-Spannung sowohl besetzte als auch unbesetzte Zustände erreicht werden können.

Analog zum STM können Zustände ober- und unterhalb der Fermikante aus einer Kombination von PES und inverser-PES (IPES) erreicht werden. Außerdem ist es durch Verwendung verschiedener Messmethoden möglich, die bei der einen Methode gewonnenen Parameter, in der jeweils anderen zu überprüfen. Genau dies demonstrieren Allen *et al.* in [92]. Die Autoren berichten, dass es ihnen gelang für verschiedene Cer-Verbindungen (CeRu<sub>2</sub>, CeNi<sub>2</sub>, CeIr<sub>2</sub> und CeAl) anhand jeweils eines Satzes an Parametern eines generalisierten Anderson-Modells die Ergebnisse von XPS, PES und IPES modellieren zu können.

Ein weiteres erfolgreiches Beispiel bei der Gewinnung der SIAM-Parameter stellt der Artikel von Kanai *et al.* mit ebenfalls der Untersuchung unterschiedlicher Cer-Verbindungen dar. Hierbei gelang es den Autoren insbesondere durch die Analyse der Spektren aus XPS, inverser XPS und resonanter IPES an unterschiedlichen Adsorptionskanten, wodurch unterschiedliche Signalbeiträge selektiv verstärkt werden können, die gesuchten Parameter zu bestimmen. Hinzu kommt, da die verwendeten Messmethoden unterschiedliche Volumensensitivität besitzen, eine Separierung der Beiträge in Oberfläche und Volumen. Hierbei ergaben sich z.B. für CePd<sub>3</sub> folgende Werte für Volumen (Oberfläche):  $U = 6,4 (6,4) \text{ eV}$ ,  $\epsilon_f = -1,8 (-2,3) \text{ eV}$  und  $V = 0,36 (0,28) \text{ eV}$ . Außerdem wurde die Besetzungszahl des f-Orbitals zu  $n_f = 0,92 (1,0)$  bestimmt.

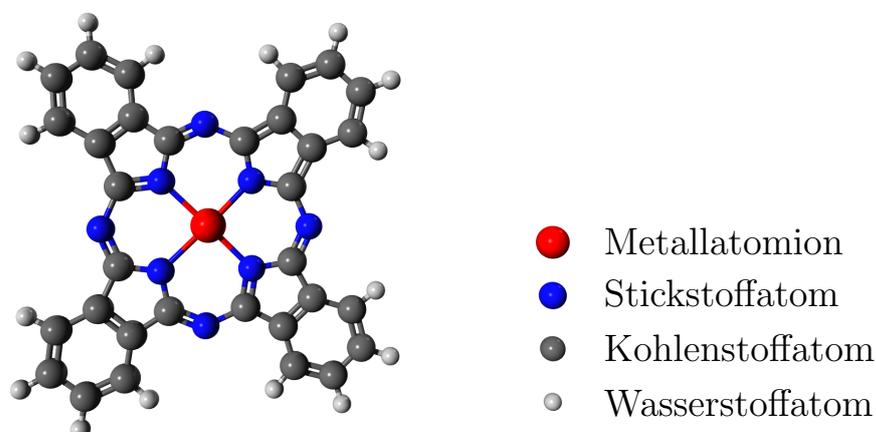
Die hier vorgestellten Beispiele dienen dazu, dem Leser einen Einblick in das vielfältige Gebiet der Korrelationseffekte zu geben. Auch wenn die angeführten Vertreter nicht als abschließende Auswahl verstanden werden sollten, zeigt sich doch ein Trend, welcher messtechnik- und probenunabhängig zu sein scheint. Da das physikalische Verhalten im

Bezug zu starken Korrelationen und insbesondere die Kondophysik betreffend ein relativ komplexes Themengebiet darstellt, ist es nahezu unausweichlich, sowohl verschiedene Messtechniken als auch Experiment und Theorie zu vereinen, um letztlich ein in sich schlüssiges Verständnis und folglich ein physikalisches Modell entwickeln zu können. Ziel dieses Kapitels ist es, einen weiteren Schritt zu einem derartigen Modell für ein eher untypisches Probensystem bezüglich Kondophysik bestehend aus Metall-Phthalocyaninen (MePc) beizutragen, was im nun folgenden Abschnitt vorgestellt wird.

## 5.2. Vorstellung des Probensystems

MePc sind ebenso wie das im vorherigen Kapitel vorgestellte Pentacen eine bereits seit einigen Jahrzehnten in der Forschung verwendete Molekülklasse. Nach ihrer zufälligen Synthese im Jahre 1907 durch A. Braun und J. Tcherniac [93], welche lediglich die Herstellung eines blauen, nicht wasserlöslichen Pulvers berichteten, gehen die anschließenden genaueren Untersuchungen des Herstellungsprozesses und der chemischen Struktur auf Reginald P. Linstead *et al.* im Jahre 1934 zurück [94–99]. Dieser war kurz zuvor zum Dozenten am Imperial College in London ernannt worden und mit den Worten „*as it appeared that the substance might prove to be of academic interest*“ [100] von Prof. Jocelyn F. Thorpe mit der Aufgabe der Analyse der damals unbekannt Substanz vertraut worden. Diese Arbeit sollte sich als sehr erfolgreich erweisen, wodurch Phthalocyanine bis zum heutigen Tag ihren Platz sowohl in der Grundlagenforschung als auch in Anwendungen der Industrie innehaben. Hierbei sei besonders die industrielle Verwendung als Farbstoff in Tonern und Lacken anzuführen, da Phthalocyanine weltweit die zweitwichtigste Klasse an Farbstoffen darstellen und Kupferphthalocyanin (CuPc) sogar auf Platz eins im internationalen Verkaufsvolumen liegt [101]. Für eine chronologische Zusammenstellung der ersten Forschungsergebnisse als auch der frühen industriellen Einsatzgebiete sei auf die umfangreiche Arbeit von Enrique Orti und Jean-Luc Brédas in [102] und die dort aufgeführten Quellen verwiesen.

Der Aufbau dieser makrocyclischen Moleküle ist in Abb. 5.1 anhand einer mesomeren Grenzstruktur gezeigt. Der organische Ligand setzt sich aus vier Isoindol-Gruppen zusammen, welche mittels Aza-Stickstoffbrücken verbunden werden und sich kreuzförmig um das Zentralmetallion anordnen. Das verwendete Metallion, hier in rot dargestellt, kann hierbei aus über 70 verschiedenen Metallatomen gewählt werden, welche für die Übergangsmetalle in der Regel zweifach positiv geladen auftreten. Die Auswahl dieser Dissertation beschränkt sich jedoch auf lediglich zwei Vertreter, nämlich Kupferphthalocyanin (CuPc) und Nickelphthalocyanin (NiPc). Grund hierfür ist die energetische Lage der Grenzorbitale. Diese werden hierbei aus  $sp^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff und Stick-

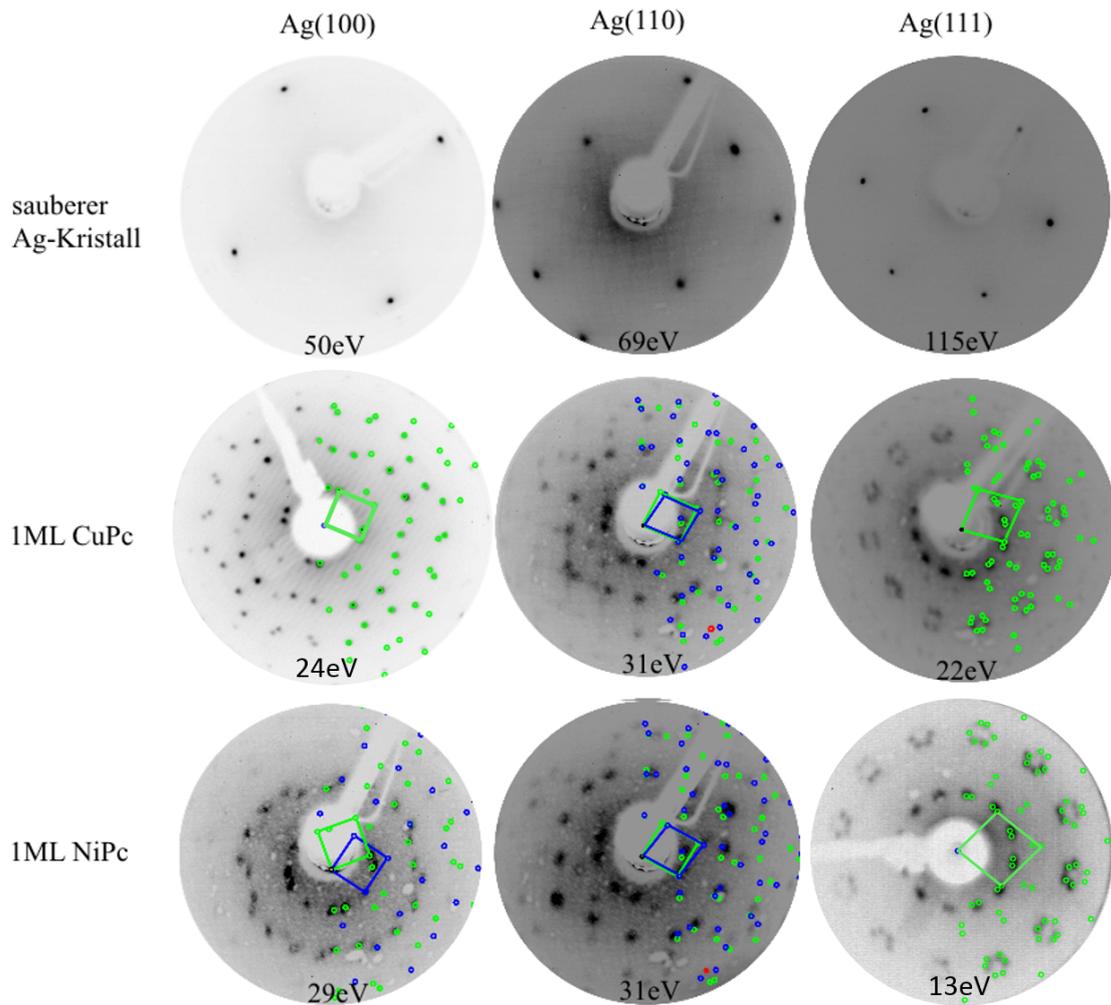


**Abb. 5.1.:** Mesomere Grenzstruktur des Metall-Phthalocyanin Komplexes. In der Mitte des flachen Moleküls befindet sich das Metallion, welches für Übergangsmetalle in der Regel 2-fach positiv geladen ist und sich in dieser Arbeit auf Kupfer und Nickel beschränkt. Der makrocyclische Ligand, bestehend aus vier Isoindol-Gruppen mittels Aza-Stickstoffbrücken verbunden, ist demnach 2-fach negativ geladen.

stoff zusammengesetzt und bilden ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem, welches sich für das HOMO über den gesamten Liganden verteilt. Das in der Gasphase unbesetzte LUMO erstreckt sich hingegen lediglich auf zwei gegenüberliegende Isoindol-Gruppen, wodurch es um  $90^\circ$  rotierbar zweifach entartet ist. Wie aus dem Titel dieses Kapitels bereits ersichtlich ist, geht es in diesem Teil der Dissertation um die Vermessung und Analyse energetisch schmaler Intensitätsverläufe an der Fermikante im Valenzbandspektrum, welche mit dem Kondoefekt in Verbindung gebracht werden. Wie in Kapitel 2.3 bereits eingeführt, wird hierzu ein Elektron mit ungepaartem Spin in einem lokalisierten Orbital benötigt. Ein teilbesetztes, d.h. von der Fermikante abgeschnittenes Molekülorbital, sollte somit die benötigte Voraussetzung erfüllen. Dies liegt für die hierfür gewählte Molekül/Substrat-Kombination bestehend aus einer ML CuPc bzw. NiPc auf einem Ag-Kristall vor. Der große Vorteil dieser Materialklasse in Bezug zur Grundlagenforschung allgemein, und somit auch bei der näheren Untersuchung des Kondoefekts, ergibt sich aus einer hohen Variabilität der äußeren Faktoren. So kann zum Beispiel durch die Wahl der Oberflächengeometrie des Substrates, welche im vorliegenden Fall vierzählige (100), zweizählige (110) und dreizählige (111) Symmetrie aufweisen, die Wechselwirkung und Ordnung des in der Gasphase vierzähligen Moleküls beeinflusst werden. Außerdem sorgen unterschiedliche Oberflächen auch für eine geringfügige Variation in der Wechselwirkung zwischen Molekül und Substrat, wodurch wiederum die Bindungsenergie des LUMO, und

somit auch die effektive Besetzungszahl, variiert werden kann. Ein ähnlicher Effekt kann durch Änderung der Temperatur [74, 75] oder Schichtdicke [65, 103] erreicht werden. Da nach Gl. 2.29 die Kondotemperatur, und damit die im System auftretenden niederenergetischen Anregungen, exponentiell von den drei Parametern des SIAM abhängig sind, stellt eine derartige Vielfalt an veränderlichen äußeren Variablen ein einzigartiges Modellsystem zur Erforschung neuartiger physikalischer Gegebenheiten dar. Auf der anderen Seite muss aufgrund der oben erwähnten Eigenschaften jedoch zwingend sichergestellt werden, dass die Probenpräparation wie geplant erfolgt ist und somit die erwünschte Adsorptionsstruktur der Moleküle auf den unterschiedlichen Oberflächen vorliegt. Hierzu wurde in Kap. 3.2 bereits die Herstellung der ML durch Tempern vorgestellt und in Kap. 3.3 die Analyse der niederenergetischen Beugungsbilder erläutert. Diese sog. LEED-Bilder der unterschiedlichen Molekül/Substrat Kombinationen sind in Abb. 5.2 gezeigt und werden im folgenden Abschnitt kurz erläutert.

Zur besseren Darstellung wurden die gezeigten LEED-Aufnahmen schwarz/weiß invertiert und manuell kontrastoptimiert. Die oberste Reihe stellt hierbei die Beugungsbilder der Substrate nach vollzogenem Reinigungsprozess dar, gefolgt von den ML-Aufnahmen der CuPc- und letztlich NiPc-Molekülschichten. In den beiden letzten Reihen wurde mittels *SpotPlotter*-Softwarepaket [50] die simulierte Überstruktur auf der jeweiligen rechten Hälfte zusammen mit der reziproken Einheitszelle eingefügt. Alle Aufnahmen entstanden bei Raumtemperatur bei der jeweils angegebenen kinetischen Energie der eingestrahnten Elektronen. Wie deutlich im Vergleich zur Simulation zu erkennen ist, reicht die Auflösung der experimentellen Reflexe bei nahe aneinanderliegenden Punkten nicht aus, wodurch es zu ausgeschmierteren Verläufen kommt. Des Weiteren geht die verwendete Software von einem zur Probenoberfläche parallelem Fluoreszenzschirm der LEED-Apparatur aus, welcher jedoch eine leichte Krümmung vorweist. Hierdurch kommt es zu einem radialen Abbildungsfehler. Da der 0 – 0 Spot bei nahezu senkrechtem Einfall der Elektronen in der Mitte des Beugungsbildes von der Elektronenkanone abgedeckt wird, konnte dieser nicht als Fixpunkt verwendet werden, was einen weiteren Unsicherheitsfaktor beiträgt. Insgesamt lässt sich durch eine Variation der Simulation ein Fehler von ca. 5% abschätzen. Für die gezeigten Beugungsbilder lässt sich jedoch festhalten, dass bei allen sechs Molekül/Substrat-Kombinationen deutliche Reflexe auftreten, was für geordnetes Wachstum der ML spricht. Zudem ist der Großteil der Strukturen bereits in der Literatur bekannt, weshalb im Folgenden lediglich die für diese Arbeit wichtigen Ergebnisse aufgelistet werden. Eine detaillierte Auswertung wurde im Zuge der Masterarbeit von Dennis Hein in [104] durchgeführt und kann dort nachgelesen werden.



**Abb. 5.2.:** Darstellung der jeweiligen Beugungsbilder einer ML CuPc (mittlere Reihe) und NiPc (untere Reihe) inklusive der simulierten Überstruktur auf der rechten Hälfte jeder Aufnahme. Die Spalten entsprechen außerdem von links nach rechts den Substraten Ag(100), Ag(110) und Ag(111). Zum Vergleich sind die Beugungsbilder der sauberen Ag-Kristalle ohne Überstruktur in der obersten Reihe dargestellt. Bei allen Messungen ist die kinetische Energie der einfallenden Elektronen angegeben.

CuPc und NiPc ML auf Ag(100):

Dampft man eine ML CuPc bzw. NiPc auf eine Ag(100)-Oberfläche, so wachsen beide Moleküle zunächst in einer identischen kommensurablen Struktur I auf, welche in Abb. 5.2 in grün simuliert wurde. Die dazugehörige Überstrukturmatrix lautet:

$$M_{\text{Ag}(100),\text{I}} = \begin{pmatrix} 4 & 3 \\ -3 & 4 \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

Eine genauere Analyse der LEED-Bilder von NiPc zeigt, dass für eine Abbildung aller Reflexe eine zusätzliche Überstruktur II mit der Matrix

$$M_{\text{Ag}(100),\text{II}} = \begin{pmatrix} 5 & 0 \\ 0 & 5 \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

benötigt wird. Beide Strukturen besitzen eine quadratische Einheitszelle der gleichen Größe und unterscheiden sich lediglich im Drehwinkel ( $37^\circ$  bei I und  $0^\circ$  bei II) bezüglich der [011]-Hauptsymmetrieachse des Substrates. Mugarza *et al.* konnten in [76, 105] mittels STM-Aufnahmen im Falle des CuPc zeigen, dass die Struktur I zusammen mit der aufgrund der Substratsymmetrie energetisch entarteten Spiegeldomäne ( $-37^\circ$ ) eine Chiralität der Moleküle hervorruft. Dies bedeutet, dass je nach Vorzeichen der Drehrichtung, die Moleküle im STM eine Links bzw. Rechtshändigkeit vorweisen. Struktur II stellt nun eine Mischform dieser beiden Möglichkeiten dar, in der die Chiralität des positiven Drehwinkels bei negativ rotierten Molekülen auftritt und umgekehrt [76, 105]. Da dies jedoch energetisch ungünstiger ist als die zuerst genannte Struktur I, führt Abkühlen der Probe laut Mugarza *et al.* zum Verlust dieser chiralen Mischstruktur. Für die hier gezeigten LEED-Bilder konnte diese zusätzliche Überstruktur II lediglich für NiPc nachgewiesen werden (blaue Reflexe). Weshalb dies bei CuPc nicht vorliegt, konnte im Rahmen dieser Dissertation nicht geklärt werden und bedarf weiterer Untersuchungen. Da dies jedoch laut Literatur für CuPc gefunden wurde und in den hier präsentierten Messungen bei NiPc auftritt, scheint das zentrale Metallatom für diese beiden Moleküle dafür nicht ausschlaggebend zu sein.

CuPc und NiPc ML auf Ag(110):

Die zweite Spalte in Abb. 5.2 stellt die LEED-Aufnahmen der beiden Moleküle auf einer Ag(110) Oberfläche dar. Analog zu Ag(100) kommt es auch hier zur Ausbildung zweier Überstrukturen, welche jedoch inkommensurabel aufwachsen und wiederum jeweils eine Spiegeldomäne aufgrund der Substratsymmetrie besitzen. Die simulierten Überstrukturen mit den folgenden Matrizen

$$M_{\text{Ag}(110),\text{I}} = \begin{pmatrix} 3,00 & 1,72 \\ -1,77 & 4,00 \end{pmatrix} \quad M_{\text{Ag}(110),\text{II}} = \begin{pmatrix} 2,76 & 2,26 \\ -1,77 & 4,00 \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

stimmen mit der Literatur [77] überein und sind in grün (I) und in blau (II) über die jeweiligen Aufnahmen in Abb. 5.2 gelegt. Auch hier passt lediglich ein Molekül pro Einheitszelle, welche in beiden Fällen gleich groß ist und sich lediglich in der Ausrichtung zur Ag[001]-Hochsymmetrierichtung geringfügig unterscheidet. Schönauer *et al.* konnten in [77] zusätzlich durch Kombination von PES, STM und Paarpotentialberechnungen zeigen, dass in beiden Strukturen die Moleküle identisch mit  $32^\circ$  gegen die beiden Hochsymmetrierichtungen  $[\bar{1}10]$  und  $[001]$  der Silberoberfläche rotiert sind. Ihre Berechnungen ergaben weiterhin, dass Struktur I aufgrund von energetisch günstigerer Molekül-Substrat Wechselwirkung bei tiefen Temperaturen ( $T < 10$  K) bevorzugt wird und deshalb auch vermehrt auftritt. Struktur II wird hingegen bei der Molekül-Molekül Wechselwirkung favorisiert, weshalb vermutlich bei Raumtemperatur eine Mischung beider Phasen existiert.

#### CuPc und NiPc ML auf Ag(111):

Analog zu Ag(110) wachsen CuPc und NiPc ebenfalls inkommensurabel auf Ag(111) auf, was in Abb. 5.2 in der rechten Spalte dargestellt ist. Die Überstruktur stimmt hierbei jedoch für beide Moleküle überein und im Gegensatz zu den vorherigen Substratoberflächen können alle Reflexe mittels einer Matrix simuliert werden, welche lautet:

$$M_{\text{Ag}(111)} = \begin{pmatrix} 2,52 & 5,50 \\ 4,66 & -0,34 \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

Die sich daraus ergebende Einheitszelle hat eine Größe von  $193,2 \text{ \AA}^2$ . Kröger *et al.* untersuchten in [103] das Wachstum von CuPc auf Ag(111) und konnten feststellen, dass die Moleküle erst ab einer Bedeckung von 0,89 ML mit leicht unterschiedlicher Überstruktur und mit einer Einheitszellengröße von  $217,2 \text{ \AA}^2$  bei Raumtemperatur beginnen sich zu ordnen. Eine Erhöhung der Bedeckung bis hin zu einer vollen ML führte zu einer Reduktion der Einheitszelle auf  $191,8 \text{ \AA}^2$  mit der auch hier erhaltenen Überstrukturmatrix  $M_{\text{Ag}(111)}$ . Ein Vergleich der Größe der Einheitszellen bestätigt folglich die in Kap. 3.2 vorgestellte erfolgreiche Präparation einer ML, welche mittels Tempern erstellt wurde.

Es sei erwähnt, dass die Auswertung des Datensatzes von NiPc/Ag(111), welcher im Labor in Würzburg erstellt wurde und in Kap. 5.3 diskutiert wird, nach Analyse der LEED-Struktur eine Größe der Einheitszelle von  $210,2 \text{ \AA}^2$  ergab. Der Vergleich mit den soeben vorgestellten Werten für CuPc/Ag(111) aus der Literatur lässt darauf schließen, dass sich die Bedeckung im Bereich von 0,89 ML und 1,0 ML befindet. Die Ursache liegt vermutlich an einer Fehlfunktion der Temperaturregelung des Verdampfers oder einer

zu geringen Befüllung, was jedoch nicht rechtzeitig bemerkt wurde und deshalb für die Auswertung dieser Daten bedacht werden muss.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass alle sechs Molekül/Substrat Kombinationen in niederenergetischen Elektronenbeugungsbildern mehr oder weniger scharfe Reflexe ergeben und somit geordnet auf den drei Substraten aufwachsen. Zudem konnten die erhaltenen Überstrukturen mittels LEED-Simulation aufgeschlüsselt werden, was eine Übereinstimmung mit aktueller Literatur ergab ([76, 105] für Ag(100), [77] für Ag(110) und [103] für Ag(111)) auf welche für genauere Details zur Struktur verwiesen wird. Es stellte sich dabei heraus, dass in der angegebenen Literatur lediglich CuPc analysiert wurde. Die hier gezeigten Messungen wiesen jedoch im Rahmen der Messungengenauigkeit keinen erkennbaren Unterschied im Wachstum zu NiPc auf. Dies lässt darauf schließen, dass für diese beiden Moleküle der Unterschied des Zentralatoms, welcher bei Kupfer ein Valenzelektron mehr beträgt als bei Nickel, für das Wachstum der ML nicht ausschlaggebend ist. Des Weiteren zeigte sich lediglich auf Ag(100) kommensurables Wachstum, wobei auf Ag(111) eine einzige Überstruktur ausreichte, um alle Reflexe abzubilden. Auf Ag(100) und Ag(110) existieren in beiden Fällen jeweils zwei mögliche Strukturen, welche laut Literatur jedoch durch Reduktion der Temperatur in eine bevorzugte Ordnung übergehen.

Nachdem nun das Wachstum der im weiteren Verlauf dieses Kapitels näher untersuchten Proben vorgestellt wurde, werden im nächsten Abschnitt anhand von Valenzbandspektren mit möglichst großer energetischer Auflösung Unterschiede und Gemeinsamkeiten im Bereich der elektronischen Zustände gesucht, um ein möglichst vollständiges Bild der beiden Moleküle auf den drei unterschiedlichen Substraten zu erhalten. Außerdem wird gezeigt, inwieweit anhand von temperaturabhängigen Messungen analog zu Zirotto *et al.* in [74] die jeweilige Kondotemperatur des Systems angegeben werden kann. Wie in Kap. 3 bereits vorgestellt, eignet sich hierfür der Messaufbau des Labors in Würzburg am besten, welcher hochauflösende, winkelintegrierte und mit monochromatisierter Anregung temperaturabhängige Valenzbandspektren ermöglicht.

### 5.3. Winkelintegrierte Valenzbandspektren

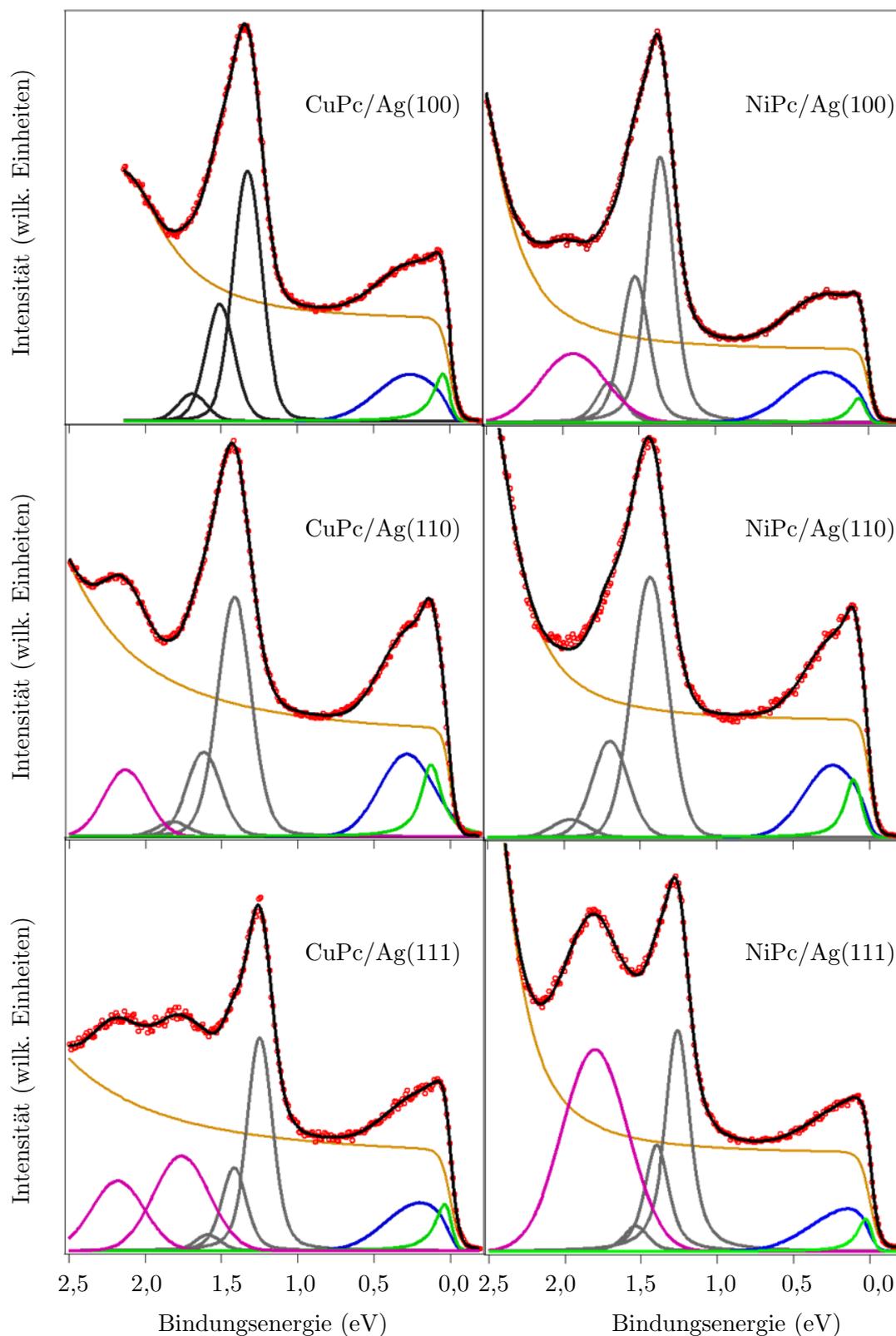
In diesem Unterkapitel wird nun, nach der Einführung des Probenwachstums mittels LEED-Aufnahmen, eine Analyse der elektronischen Strukturen im Valenzbandspektrum durchgeführt. Hierbei gilt es zunächst die Intensitätsverläufe der Übersichtsmessungen bei Raumtemperatur in einem 2,5 eV breiten Bindungsenergiefenster (für CuPc/Ag(100) lediglich 2,2 eV) unterhalb der Fermienergie näher zu betrachten. Anschließend folgt eine analoge Vorgehensweise bei auf  $T \approx 20$  K gekühlten Proben, wobei davon auszugehen ist, dass Korrelationseffekte besonders in den gekühlten Proben verstärkt auftreten sollten,

da hierbei die niederenergetischen Anregungen an Bedeutung gewinnen. Zum Schluss dieses Unterkapitels wird der Messbereich energetisch auf das LUMO beschränkt und mit maximaler Auflösung die Temperaturabhängigkeit untersucht.

In Abb. 5.3 sind die sechs Übersichtsspektren der ML bei Raumtemperatur aufgeführt. Hierbei wurden zur Erhöhung der Statistik jeweils sechs identisch durchgeführte Messungen aufaddiert. Eine Erhöhung der Integrationszeit auf das sechsfache hätte beim Durchführen lediglich eines Messdurchgangs die gleiche Statistik geliefert, in diesem Fall wäre man jedoch nicht in der Lage gewesen, womöglich auftretende minimale Veränderungen im Verlauf der Messungen auszumachen, welche im vorliegenden Datensatz jedoch ausblieben. Um das Verhältnis von Molekül- zu Substratsignal zu maximieren, wurden die nun folgenden Messungen unter einem Polarwinkel von  $\Theta = 55^\circ$  durchgeführt. Da die Probenherstellung bis auf CuPc/Ag(100) anhand der Temper-Methode durchgeführt wurde (vgl. Kap. 3.2), kann von einer Schichtdicke von 1 ML ausgegangen werden. Dies konnte mittels LEED bis auf einen Fall auch bestätigt werden. CuPc/Ag(100) wurde als erster Datensatz der Messreihe aufgenommen, weshalb dieser noch durch direktes Aufdampfen der ML mittels geeicher Wachstumsrate erstellt wurde. Da sich diese Rate mit der Zeit veränderte, wurde im Anschluss für alle weiteren Proben auf das Abheizen einer Multilage gewechselt, welches die Reproduzierbarkeit der Schichtdicken stark erhöht. Eine sorgfältige Auswertung der LEED-Aufnahmen ergab zusätzlich für den in diesem Unterkapitel diskutierten Datensatz von NiPc/Ag(111) unter Zuhilfenahme der Literatur eine Schichtdicke, die sehr wahrscheinlich im Bereich zwischen 0,89 – 1,0 ML liegt und somit nicht komplett bedeckt ist. Die Ursache hierfür kann vermutlich auf eine zu geringe Schichtdicke  $<1$  ML vor dem Temper-Vorgang zurückgeführt werden, welche erst bei genauerer Auswertung der Messdaten bemerkt wurde. Da bei Bedeckungen von  $<1$  ML nach dem Aufdampfen auch durch die Temper-Methode keine komplett bedeckte ML erreicht werden kann, muss die geringere Bedeckung für die weitere Diskussion des Datensatzes von NiPc/Ag(111) bedacht werden. Um den Verlauf der Spektren zu analysieren, wurden durch die mittels roter Kreise dargestellten Datenpunkte eine Ausgleichskurve in schwarz gelegt. Diese wurde durch das *IgorPro*-Softwarepaket solange variiert, bis der Unterschied zwischen Messdaten und angepasster Kurve minimal wurde. Die dabei verwendete Funktion setzte sich aus mehreren Bestandteilen zusammen, welche im Folgenden aufgelistet werden:

■ Untergrund: Der Untergrund (schwarz gestrichelt), welcher hauptsächlich von den 4d- und 5sp-Silberbändern stammt [106], wurde durch einen lorentzförmigen Verlauf angenähert.

■ HOMO: Das deutliche Maximum im Bindungsenergiebereich zwischen 1,0 - 1,5 eV kann durch Vergleichswerte aus der Literatur [76, 77, 103, 107] und durch Vergleich von winkelaufgelösten Daten (vgl. Kap. 5.4) mit Simulationen dem HOMO des jeweili-



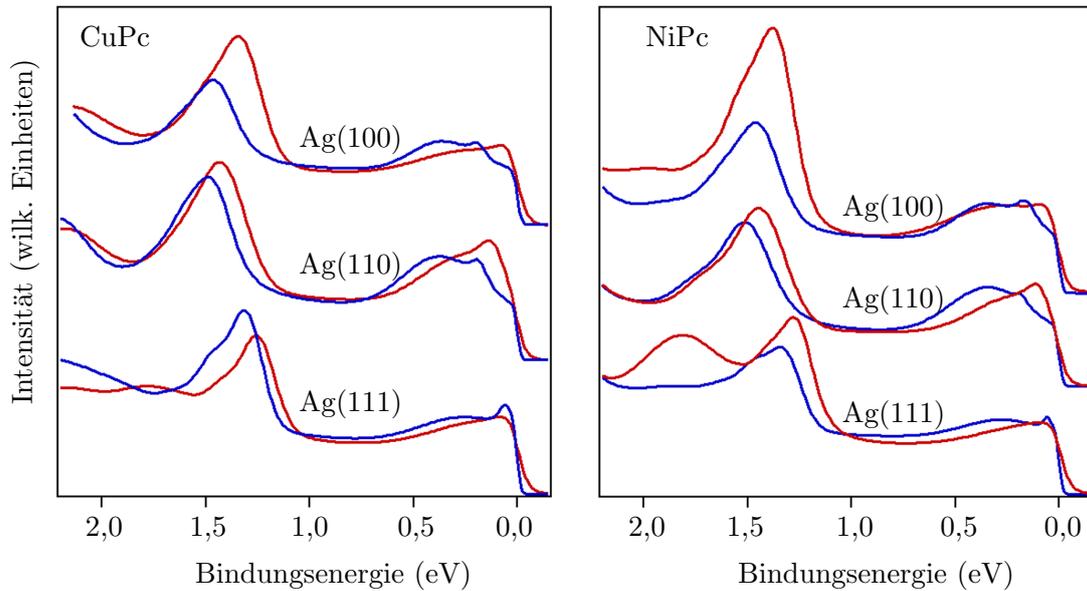
**Abb. 5.3.:** Valenzbandspektren einer ML CuPc bzw. NiPc jeweils auf den drei Substraten Ag(100), Ag(110) und Ag(111) gemessen bei Raumtemperatur (rote Kreise). Zusätzlich wurde für alle Spektren eine Kurvenanpassung durchgeführt bestehend aus einem Untergrund in Orange, einer Gaußkurve für das LUMO in Blau, einer Lorentzkurve für die Resonanz in Grün, jeweils drei Voigt-Profile für das HOMO in Grau und in manchen Verläufen zusätzliche Gaußkurven für nicht identifizierte Maxima in Magenta dargestellt.

gen Moleküls zugeordnet werden. Eine gute Annäherung konnte hierbei bei allen sechs Molekül/Substrat-Kombinationen durch Verwendung von mindestens drei Voigtkurven erreicht werden, welche eine Faltung eines Gauß- und eines Lorentzprofils darstellen und in Abb. 5.3 grau gepunktet aufgeführt sind. Ursache für den asymmetrischen Kurvenverlauf des HOMO sind Molekülschwingungen, welche für diese Art der Probensysteme nicht ungewöhnlich sind [67, 108, 109].

■ LUMO: Analog zu Pentacen/Ag(110), welches in Kap. 4 bereits vorgestellt wurde, kommt es auch bei NiPc und CuPc zur Besetzung des in der Gasphase unbesetzten LUMO aufgrund von Ladungstransfer vom Substrat ins Molekül. Diesem Orbital kann analog zum HOMO das breite Maximum an der Fermikante zugewiesen werden. Hierbei ist deutlich ersichtlich, dass dieses Orbital von der Fermikante abgeschnitten wird, was darauf hindeutet, dass lediglich eine Teilbesetzung vorliegt. Neben der Annäherung des Verlaufs des LUMO selbst durch eine Gaußkurve (blau), wird zusätzlich in allen sechs Spektren eine Lorentzkurve (grün) benötigt, um das schmale Maximum direkt an der Fermikante abzubilden. Für CuPc/Ag(111) konnte in der Literatur [74] bereits nachgewiesen werden, dass es sich hierbei um die sogenannte Kondoresonanz handelt, was im vorliegenden Kapitel für alle Proben genauer untersucht werden soll.

■ sonstige Maxima: Zusätzlich zu den aufgezählten Merkmalen existieren in manchen Verläufen noch weitere Maxima (magenta), deren Ursprung nicht eindeutig bekannt ist und auf welche deshalb im weiteren Verlauf dieses Kapitels eingegangen wird.

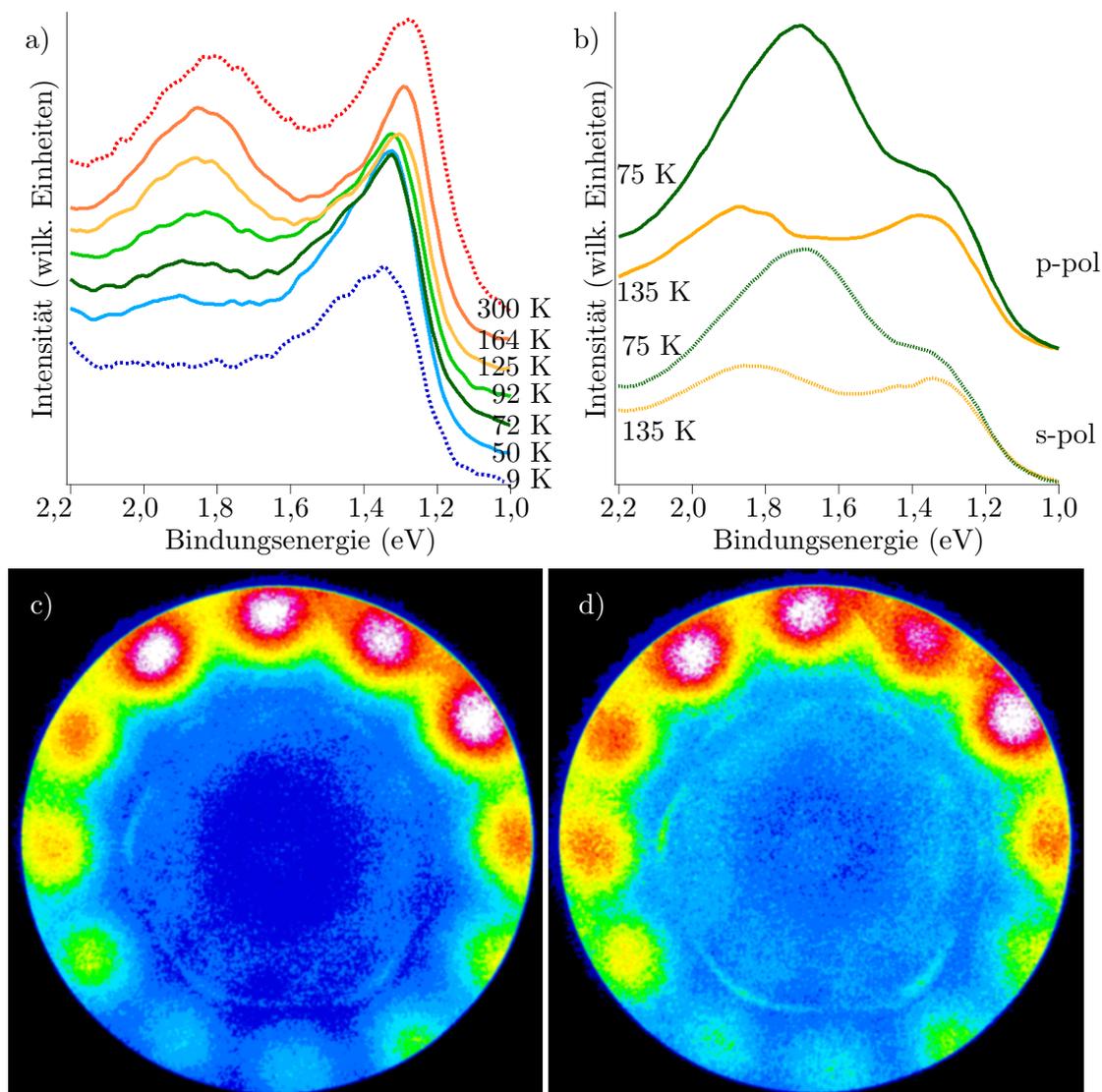
Um nun die letztlich verwendete Ausgleichskurve zu erhalten, wurden die soeben aufgelisteten Einzelkurven aufaddiert und mit einer Fermi-Funktion multipliziert. Zuletzt kommt noch ein additiver Beitrag für das Dunkelrauschen der Kamera hinzu, welcher am einfachsten durch die konstante Intensität weit hinter der Fermikante im unbesetzten Bereich auszumachen ist. Mit den soeben vorgestellten Bestandteilen lässt sich, wie in Abb. 5.3 gezeigt, eine sehr hohe Übereinstimmung zwischen Messdaten und Ausgleichskurve erzielen. Abgesehen von den magentafarbenen Intensitäten links des HOMO und der lorentzförmigen Resonanz an der Fermikante, können alle Signale den molekularen Orbitalen mit den erwarteten Verläufen zugeordnet werden. Für eine detaillierte Diskussion dieses Verlaufs, insbesondere der Vibrationsprogressionen des HOMO sei auf die Masterarbeit von Dennis Hein in [104] verwiesen. Um den Einfluss der Temperatur auf das Probensystem zu untersuchen, wurde die oben aufgeführte Ausgleichsfunktion ebenfalls auf einen Datensatz bei  $T = 20\text{ K}$  angewandt. Dies ist in Abb. 5.4 zusammen mit den Vergleichskurven bei RT gezeigt. Auch hier ist der Einfluss der Temperatur stärker als lediglich eine Reduktion der Halbwertsbreiten aufgrund verminderter thermischer Verbreiterung. Insgesamt lässt sich für alle sechs Spektren eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien feststellen, welche durch Auswertung der HOMO-Position im Bereich



**Abb. 5.4.:** Valenzbandspektren einer ML CuPc bzw. NiPc jeweils auf den drei Substraten Ag(100), Ag(110) und Ag(111) gemessen bei Raumtemperatur (rot) und bei  $T_{\text{Basis}} = 9 \text{ K}$  (blau), was zur Erinnerung einer Proben temperatur von  $T_{\text{Basis,Probe}} \approx 20 \text{ K}$  entspricht. Beginnend bei der Fermienergie in Richtung steigender Bindungsenergie kann jeweils eine schmale Resonanz, das teilbesetzte LUMO, das HOMO und für den Fall von NiPc/Ag(111) bei RT noch ein unbekanntes weiteres Maximum ausgemacht werden.

zwischen 50 meV bis hin zu 130 meV liegt. Eine mögliche Erklärung hierfür ist eine geringfügige Reduktion des Molekül-Substrat Abstandes durch Abkühlen, was die Wechselwirkung zwischen beiden, und damit den Ladungstransfer ins Molekül, erhöht und somit zum energetischen Versatz führt. Diese Reduktion des Abstandes kann durch mögliche anharmonische Schwingungen der Moleküle senkrecht zur Oberfläche bei RT erklärt werden, welche im Tieftemperaturbereich energetisch nicht mehr möglich sind [110]. Dieses Verhalten konnte für die Tieftemperaturphase von PTCDA/Ag(111) von Kilian *et al.* in [111] nachgewiesen werden und ist für die hier verwendeten MePc nicht auszuschließen. Da die Übersichtsmessungen bei tiefen Temperaturen für alle Proben zeitlich erst nach einer Reihe an hochauflösenden Messungen, welche im Anschluss vorgestellt werden, aufgenommen wurden, kann die zumeist auftretende geringere Intensität sehr wahrscheinlich auf eine Alterung der Probe bzw. Dämpfung durch zusätzliche Adsorbate zurückgeführt werden.

Ein weiterer Punkt, der beim Vergleich der Messungen in Abb. 5.4 direkt auffällt, ist das Verschwinden des unbekanntes Maximums bei NiPc/Ag(111) links neben dem HOMO durch Abkühlen. Um auszuschließen, dass es sich hierbei um ein einmaliges Artefakt aufgrund von Wachstumsproblemen handelt, wurde erneut eine ML NiPc/Ag(111)



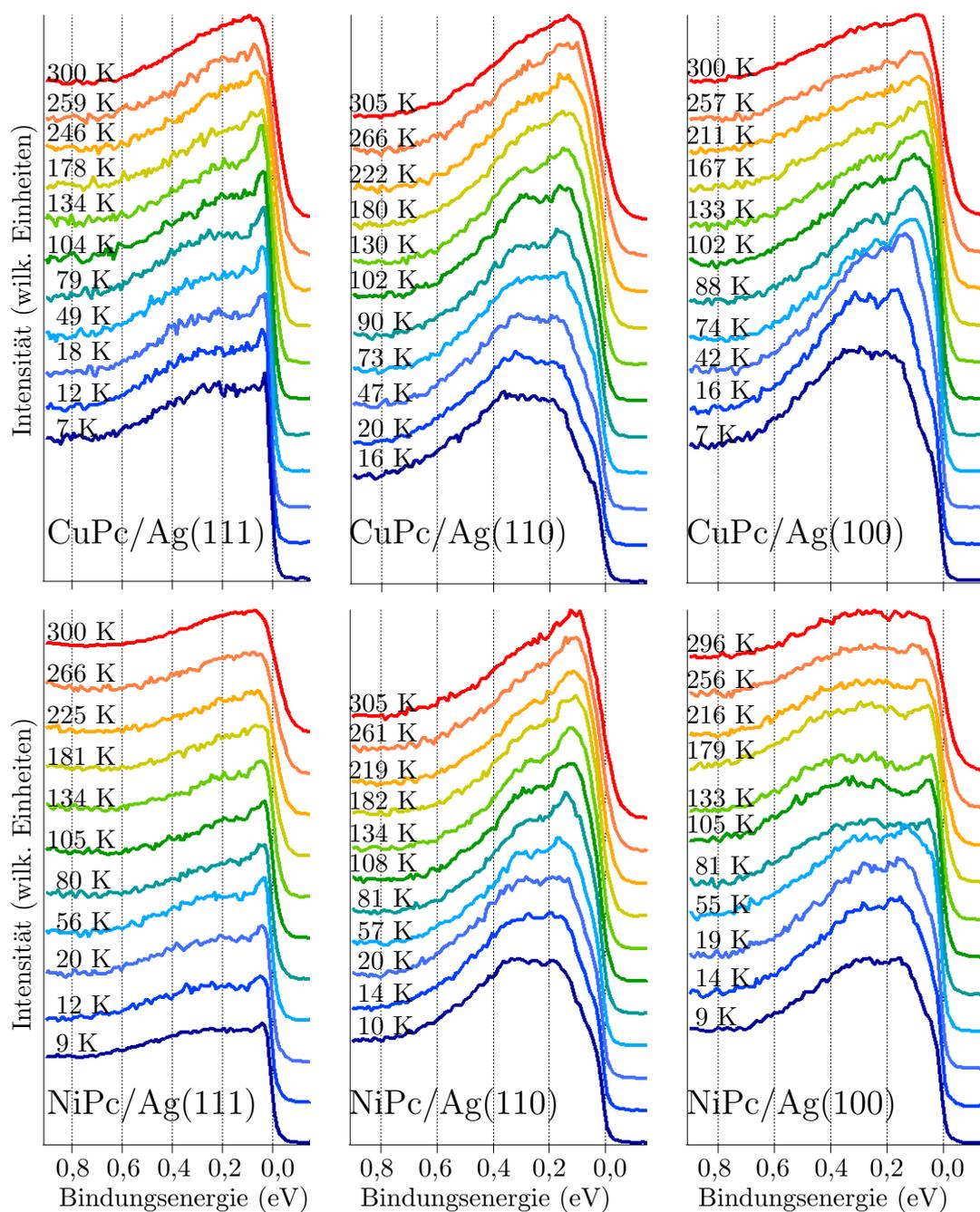
**Abb. 5.5.:** a) Temperaturabhängiger Verlauf der Intensität links neben dem Homo von NiPc/Ag111 gemessen im Labor in Würzburg (links). Die gepunkteten Verläufe zeigen einen Ausschnitt aus einer Übersichtsmessung vor und am Ende eines Einkühlzyklus an. Die durchgezogenen Verläufe wurden durch Gegenheizen der gekühlten Probe auf die angegebene Temperatur von kalt nach warm erstellt. b) Wiederholung der Messung am Synchrotron Elettra, wobei hier lediglich bei den angegebenen beiden Temperaturen, aber dafür mit s- und p-polarisiertem Licht gemessen werden konnte. Es zeigt sich ein gegenläufiges temperaturabhängiges Verhalten des linken Maximums. c) Impulskarte des p-pol Datensatzes des linken Maximums aus b) bei  $T = 75$  K und d) das rechte Maximum, welches dem HOMO entspricht.

mittels Temper-Verfahren hergestellt und gemessen. Hierbei wurde die Einkühlphase bis zur Basistemperatur zur Untersuchung des LUMO-Bereichs verwendet, wobei in den Übersichtsspektren am Anfang und Ende dieses Vorgangs das Verschwinden des Nebenmaximums am HOMO reproduziert werden konnte. Im Anschluss daran wurde die Probe durch gezieltes Gegenheizen auf die angegebenen Temperaturen gebracht und der Bereich ums HOMO gemessen. Die entsprechenden Verläufe sind in Abb. 5.5a) gezeigt. Hierbei wurden die beiden gepunkteten Kurven aus den Übersichtsspektren extrahiert und die durchgezogenen Kurven stellen den Verlauf bei konstanter Temperatur, zeitlich von kalt nach warm aufgezeichnet, dar. Wie deutlich zu erkennen ist, erscheint das Nebenmaximum beim Anstieg der Temperatur wieder. Somit konnte gezeigt werden, dass es sich nicht um ein einmaliges Problem bei der Probenherstellung handelt, und das Verschwinden/Auftauchen dieses Nebenmaximums durch Variation der Temperatur schaltbar ist.

Um mehr Informationen zu diesem Verhalten zu sammeln und insbesondere den Ursprung dieser Intensität zu klären, wurde dieses Experiment am Impulsmikroskop bei Elettra wiederholt. Die Probenherstellung erfolgte identisch mittels Temper-Verfahren und es wurde die gleiche Molekül-Substanz wie in Würzburg verwendet. Da es jedoch nicht möglich war, einen analogen Temperaturverlauf durchzuführen, konnten lediglich Messungen bei  $T = 135\text{ K}$  und  $T = 75\text{ K}$  aufgezeichnet werden. Dies ist in Abb. 5.5b) gezeigt, wobei für beide Temperaturen die Polarisation des Lichtes jeweils auf s- und p-Polarisation eingestellt wurde. Die Vergleichsdaten aus Würzburg wurden alle mittels p-Polarisation erzeugt, da hierbei die Anregung der molekularen  $\pi$ -Orbitale mit höherem Wirkungsquerschnitt erfolgt, was auch anhand der Elettra-Daten durch die höhere Intensität der p-pol-Spektren ersichtlich ist. Betrachtet man nun die Temperaturabhängigkeit dieser Daten, fällt als erstes das komplett gegenläufige Verhalten im Vergleich zu den Würzburger Messungen auf, da nun das linke Maximum der kälteren Messung größer ist, anstatt durch Abkühlen an Intensität zu verlieren. Zudem ist ein Drift zu niedrigerer Bindungsenergie von  $E_{\text{Bin}135\text{K}} - E_{\text{Bin}75\text{K}} \approx 160\text{ meV}$  durch Reduktion der Temperatur erkennbar, der lediglich beim linken Maximum auftritt. Dies kann am Würzburger Datensatz nicht ausgemacht werden, da hier lediglich ein Versatz des gesamten Spektrums von ca.  $40\text{ meV}$  zu höherer Bindungsenergie, was für dieses Systeme zu erwarten ist, vorliegt. Um sicherzustellen, dass es sich bei dieser unbekanntem Intensität auch um einen molekularen Zustand handelt, wurde die Impulskarte dieses Maximums mit der des HOMO verglichen, was in Abb. 5.5c) und d) für den p-pol Datensatz bei  $T = 75\text{ K}$  dargestellt ist. Neben minimaler Unterschiede im Farbcode, was auf statistische Schwankungen zurückzuführen ist, lässt sich in beiden Karten die gleiche Impulsverteilung feststellen. Dies bestätigt, dass es sich in beiden Fällen um einen molekularen Zustand handelt. Da zudem die Impulskarten beider Maxima fast identisch sind, kann außerdem davon ausgegangen werden, dass auch das linke Maximum durch emittierte Elektronen aus dem HOMO, oder

zumindest einem in der Verteilung der Zustandsdichte sehr ähnlichen Orbital erzeugt wird. Um jedoch das unterschiedliche Verhalten der beiden winkelintegrierten Datensätze zu erklären, müssen die äußeren Gegebenheiten genauer verglichen werden. Aus experimenteller Sicht unterscheiden sich beide Messungen unter anderem in der Richtung des Temperaturverlaufs, da jedoch in Würzburg gezeigt werden konnte, dass dieser Vorgang reproduzierbar ist, kann dies nicht die Ursache sein. Genauso kann die unterschiedliche Auflösung von  $\Delta E_{\text{Wue}} = 34 \text{ meV}$  und  $\Delta E_{\text{El}} = 210 \text{ meV}$  dieses Verhalten nicht erklären. Ein weiterer Unterschied ist der Kammerdruck während der Messung ( $p_{\text{Wue}} = 7\text{E-}10 \text{ mbar}$  und  $p_{\text{El}} < 1\text{E-}10 \text{ mbar}$ ), wobei kein Szenario vorstellbar ist, in welchem vorhandenes Restgas durch Adsorption diesen Effekt reproduzierbar hervorrufen kann. Außerdem unterscheidet sich die Anregungsenergie beider Messungen geringfügig. Diese beträgt am Würzburger Aufbau aufgrund der mit Helium betriebenen Gasentladungslampe immer  $h\nu_{\text{HeI}} = 21,2 \text{ eV}$  und bei Elettra wurde  $h\nu_{\text{Syn}} = 30 \text{ eV}$  ausgewählt. Durch diese geringfügige Differenz können Unterschiede aufgrund des anregungsenergieabhängigen Wirkungsquerschnittes auftreten, welche jedoch nicht in der Lage sind, das Temperaturverhalten ausschließlich für ein Maximum komplett umzukehren. Was bleibt, ist der Silberkristall selbst, welcher nicht identisch war, und ein möglicher Unterschied in der Präparation, welcher durch das LEED nicht aufgelöst werden konnte. Insgesamt ist dieses Verhalten sehr rätselhaft und kann nur durch weitere Messungen und eventuelle theoretische Unterstützung gelöst werden, wobei festzuhalten ist, dass das Verschwinden des Maximums des Würzburger Datensatzes mehrfach reproduziert wurde, die Daten von Elettra jedoch nicht. Eventuell wäre dies ein sinnvoller erster Schritt zu versuchen, das Verhalten aus Abb. 5.5b) zu reproduzieren und bei Erfolg näher zu untersuchen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte die gezeigte Diskrepanz jedoch nicht geklärt werden.

Kommen wir zurück zu den Übersichtsspektren aus Abb. 5.4 und dem letzten markanten Unterschied zwischen RT- und TT-Messungen, der mit bloßem Auge auffällt. Dies ist eine Veränderung der beiden Strukturen im Bereich der Fermikante. Es scheint als wandert bei TT sowohl für CuPc als auch für NiPc auf den beiden Oberflächen Ag(100) und Ag(110) das LUMO zusammen mit der resonanten Struktur signifikant zu höheren Bindungsenergien. Auf Ag(111) kann dieses Verhalten bei den hier gezeigten Messungen nicht bestätigt werden. Um die Ursache hierfür ausfindig zu machen und eine detailliertere Auswertung zu ermöglichen, wurden hierzu erneut Messungen in diesem Bereich des Valenzbandes durchgeführt, was im folgenden Abschnitt vorgestellt wird.



**Abb. 5.6.:** Temperaturabhängiger Verlauf von 1 ML CuPc bzw. NiPc auf den drei Substraten Ag(111), Ag(110) und Ag(100). Hierbei wurde der Einkühlvorgang der Probe gestartet und im gleichzeitig kontinuierlich gemessen. Die einzelnen Kurven sind aus zwei oder drei Scans aufaddiert und die angegebene Temperatur entspricht dem Mittelwert der Diodentemperatur zu Beginn eines jeden Scans.

## Hochauflösende Messungen im Bereich des LUMO in Abhängigkeit der Temperatur

Wie anhand von Abb. 5.4 ersichtlich wurde, unterscheidet sich das temperaturabhängige Verhalten beider Moleküle im energetischen Bereich des LUMO auf Ag(111) stark von dem auf Ag(110) und Ag(100). Um dieses Verhalten genauer zu untersuchen, und um den Übergang von RT zu TT Schritt für Schritt aufzuzeigen, wurden Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen an diesen Systemen durchgeführt. Dies ist in Abb. 5.6 für alle sechs Proben dargestellt, wobei alle Spektren bei  $E_{\text{Bin}} = 0,8 \text{ eV}$  normiert und in y-Richtung mit konstantem Versatz versehen wurden. Da man am Messplatz im Würzburger Labor jedoch nicht einfach eine beliebige Probertemperatur einstellen kann, wurden diese Messungen während des Einkühlvorgangs durchgeführt, wie in Kap. 3.1.2 bereits beschrieben, wodurch die Variation der Temperatur erreicht werden konnte. Um einen Kompromiss aus Signalstatistik und Temperaturgenauigkeit zu erzielen, wurde hierzu die Messdauer eines Durchlaufs auf ca. eine Minute begrenzt. Hierdurch ergibt sich ein maximaler Temperaturunterschied von 5 K zwischen Beginn und Ende einer Messung. Um trotzdem eine einigermaßen ausreichende Anzahl an Elektronen zu detektieren, wurde die Wahl des Analysatorschlitzes der Breite 1,5 mm und die Passenergie von 10 eV im Transmissionsmodus festgelegt, was bei einer Diodentemperatur von  $T = 7 \text{ K}$  zu einer Energieauflösung von  $\Delta E_{\text{Auf}} = 34 \text{ meV}$  führte. Da hierbei jedoch immer noch stark verrauschte Messungen entstanden, wurden jeweils drei dieser aufeinanderfolgenden Spektren aufsummiert, wodurch für die mittlere Temperatur ein maximaler Fehler von  $\pm 8 \text{ K}$  entsteht. Bei Raum- und Basistemperatur wurden teilweise mehr als drei Spektren aufsummiert, was am geringeren Rauschlevel erkennbar ist, da in diesen Bereichen die Temperatur sich nicht weiter änderte. Es sei hierbei nochmals darauf hingewiesen, dass die an diesem Messplatz aufgezeichneten Temperaturen immer der anhand der Diode am Probenkopf gemessenen Temperatur entsprechen. Für die Diskussion des Unterschiedes zwischen Diodentemperatur und eigentlicher Probertemperatur sei auf Kap. 3.1.2 verwiesen.

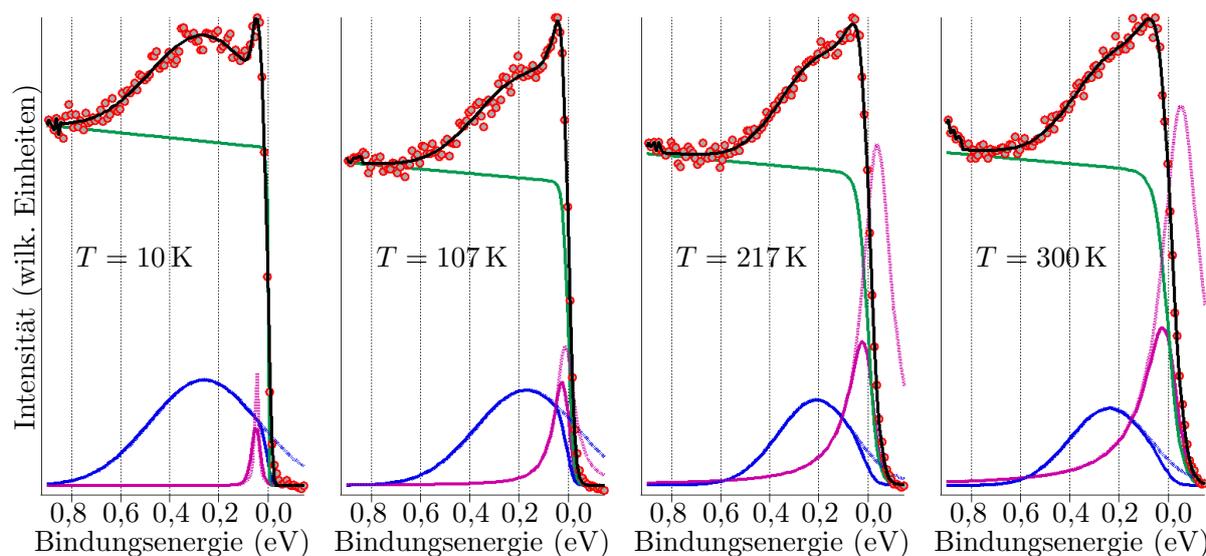
Wie anhand der Übersichtsspektren bereits ersichtlich war und jetzt durch Messungen mit variabler Temperatur im Bereich des LUMO bestätigt wird, zeigt sich bei CuPc/Ag(111) durch Abkühlen ein schmales Maximum direkt an der Fermikante, welches bis ca.  $T \approx 80 \text{ K}$  an Intensität gewinnt und danach wieder abnimmt. Ein ähnliches Verhalten kann bei NiPc/Ag(111) beobachtet werden, jedoch etwas schwächer ausgeprägt. Ganz anders sieht es für beide Moleküle auf Ag(110) und Ag(100) aus. Auf Ag(100) kann zunächst ebenfalls das Entstehen eines schmalen Maximums an der Fermikante ausgemacht werden, welches jedoch bei  $T \leq 80 \text{ K}$  relativ abrupt zu höheren Bindungsenergien wandert. Im Gegensatz hierzu scheint es auf Ag(110) eher ein kontinuierliches Verschieben in die gleiche Richtung zu sein. Um dieses Verhalten genauer zu untersuchen, wurden

an diese Messungen im Bereich des LUMO ebenfalls Ausgleichskurven angepasst. Diese setzen sich aus den folgenden Bestandteilen zusammen: Ein gaußförmiges LUMO, eine lorentzförmige Resonanz an der Fermikante, die Höhe der Fermistufenfunktion und ein linearer Untergrund. Nach Aufsummieren wurde alles wiederum mit einer Fermi-Funktion multipliziert und ein konstanter Hintergrund addiert. Im Gegensatz zu den Übersichtsspektren wurde für die hier gezeigten Messungen mit geringerem Bindungsenergiefenster eine zusätzliche Gaußfunktion mit einer Halbwertsbreite gleich der experimentellen Auflösung von  $\Delta E_{\text{Auf}} = 34 \text{ meV}$  erzeugt. Eine anschließende Faltung dieser Gaußfunktion mit der Ausgleichskurve simuliert den bekannten Verbreiterungsmechanismus der begrenzten Auflösung, wodurch diese als anzupassender Parameter wegfällt. Generell ist es hilfreich, bei dieser Art der Datenauswertung durch Anpassungskurven, sowenig wie möglich freie Parameter zu verwenden, um dadurch möglichst aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten. Da CuPc/Ag(111) in der Literatur bereits in Bezug zu starken Korrelationen Erwähnung findet [74, 103], wird mit der Diskussion dieses Systems begonnen. Dies wird aufgrund des ähnlichen Verhaltens in Abb. 5.6 zusammen mit NiPc/Ag(111) durchgeführt.

### **CuPc und NiPc ML auf Ag(111)**

Mit der gerade beschriebenen Fitroutine wurde nun versucht alle Spektren von CuPc und NiPc auf Ag(111) anzupassen. Dies führte bei einzelnen Messbereichen zu Schwierigkeiten, bei denen der Fit nicht ohne Vorgabe von Maximal- bzw. Minimalwerten einzelner Parameter konvergierte. Um dies darzustellen, wurden exemplarisch vier Messungen von NiPc/Ag(111) bei unterschiedlicher Temperatur ausgewählt, welche in Abb. 5.7 zusammen mit den einzelnen angepassten Bestandteilen dargestellt sind. Hierbei sind die experimentellen Datenpunkte (rote Kreise), der lineare Untergrund (grün), das gaußförmige LUMO (blau), das lorentzförmige Maximum (magenta) und die Ausgleichskurve (schwarz) zusammen gezeigt. Um den Effekt der Temperatur auf die Stufenfunktion herauszustellen, wurde die Gauß- und Lorentzkurve zusätzlich ohne Einfluss der Fermifunktion d.h. ohne Multiplikation mit dieser, gestrichelt dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass die Anpassungsroutine auf Ag(111) bei RT die Lorentzkurve weit in den unbesetzten Bereich schiebt und lediglich ein kleiner Teil der linken Flanke zur Bildung der Gesamtkurve beiträgt. In diesem Fall wurde die Bindungsenergie der Lorentzkurve auf maximal  $2k_{\text{B}}T$  oberhalb der Fermienergie begrenzt. Bei tieferen Temperaturen trat dieses Problem nicht auf, was vermutlich an den schärfer werdenden Strukturen der Messdaten aufgrund von geringerer Temperaturverbreiterung liegt.

Ein anderes Problem trat jedoch insbesondere bei niedrigen Temperaturen ( $T < 100 \text{ K}$ ) auf. Hier sorgt die geringe thermische Verbreiterung der Fermikante für ein rasches Abfallen der Intensität, was am Beispiel des NiPc/Ag(111) mit ca. sechs Messpunkten (vgl.



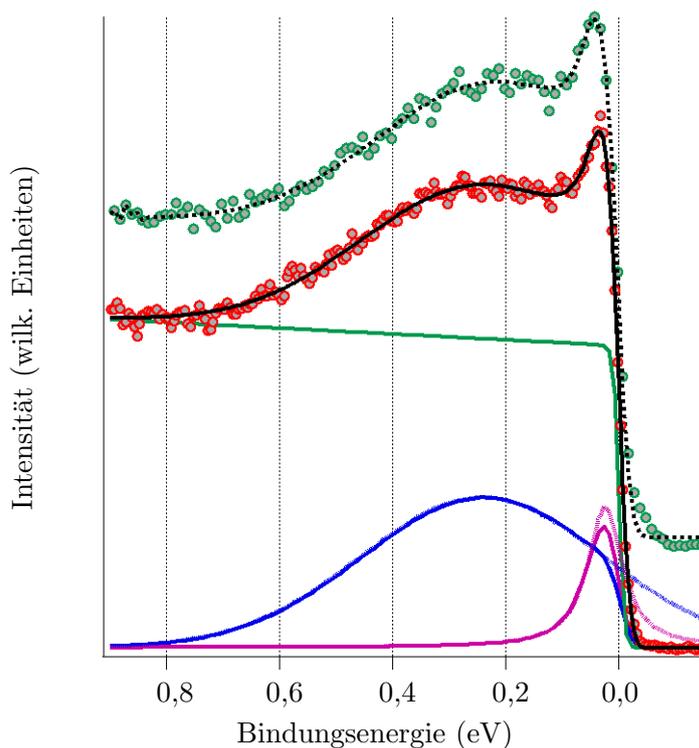
**Abb. 5.7.:** Temperaturabhängiger Verlauf von 1 ML NiPc/Ag111 bei unterschiedlichen Temperaturen. Gezeigt sind neben den experimentellen Messpunkten (rot), der Untergrund (grün), das gaußförmige LUMO (blau), die lorentzförmige Resonanz (magenta) und die Summe aller Bestandteile, welche dem angepassten Verlauf entspricht (schwarz). Der gestrichelte Verlauf der Resonanz und des LUMO stellen die eigentliche Größe des Resultats aus der Anpassung dar, ohne Multiplikation mit der Fermifunktion.

Abb. 5.7 links) abgebildet wird. Im Vergleich dazu liegen bei RT ca. zwölf Datenpunkte vor. Durch diese geringe Anzahl an Messpunkten ist es für die Anpassungsroutine nicht möglich die exakte Temperatur mittels Fit der Fermifunktion zu bestimmen, wodurch diese weit über der Diodentemperatur angenommen wurde. Hinzu kommt, dass sich an dieser Stelle, insbesondere bei den Ag(111)-Oberflächen, sowohl das LUMO als auch die Kondoresonanz überlagern, was sowohl die Bestimmung der Temperatur als auch der Kurvenverläufe der einzelnen Bestandteile zusätzlich erschwert. Um für die Temperatur der Anpassungsroutine einen realistischen Wert anzunehmen, wurde ein oberes Limit für die Proben temperatur festgelegt, welches maximal 20 K über der angezeigten Diodentemperatur liegen durfte. Dieser Wert ergab sich aus der Beobachtung der Anpassungskurven bei Messungen oberhalb von 100 K, bei denen keinerlei Grenzwerte nötig waren. Hierbei zeigte sich eine maximale Differenz von 10 K zwischen Dioden- und angepasster Temperatur. Außerdem wurde bei dem Vergleich der Basistemperatur zwischen Probenplatz und Diodenplatz, welche in zwei Einkühlvorgängen durch Umbau der gleichen Diode zwischen beiden Plätzen gemessen wurde, ein Unterschied von  $(8 \pm 5)$  K bestimmt. Somit kann im Rahmen der Ungenauigkeit aus den beiden genannten Beobachtungen ein Versatz von maximal 20 K als sinnvolles oberes Limit erachtet werden.

Neben der Temperatur und der Bindungsenergie der Kondoresonanz musste als dritter Parameter die Gerade des Untergrundes beschränkt werden, welche ansonsten die Mess-

punkte bei  $E_{\text{bin}} = 0,8 \text{ eV}$  und bei  $E_{\text{bin}} = -0,1 \text{ eV}$  direkt verbinden würde. Die Ursache hierfür liegt in dem kurzen Ausschnitt der Messung, in der fast ausschließlich LUMO-Intensität vorhanden ist und das Programm nur sehr wenig Messpunkte am linken Rand für den vorliegenden Verlauf des Hintergrundes besitzt. Eine Vergrößerung des Messbereiches mit  $E_{\text{bin}} > 0,9 \text{ eV}$  ist jedoch ebenfalls keine Lösung, da dann bereits der Ausläufer des HOMO zum Problem werden würde. Aus diesem Grund wurde die Gerade dermaßen beschränkt, dass der Verlauf dem Hintergrund aus den Übersichtsspektren gleicht.

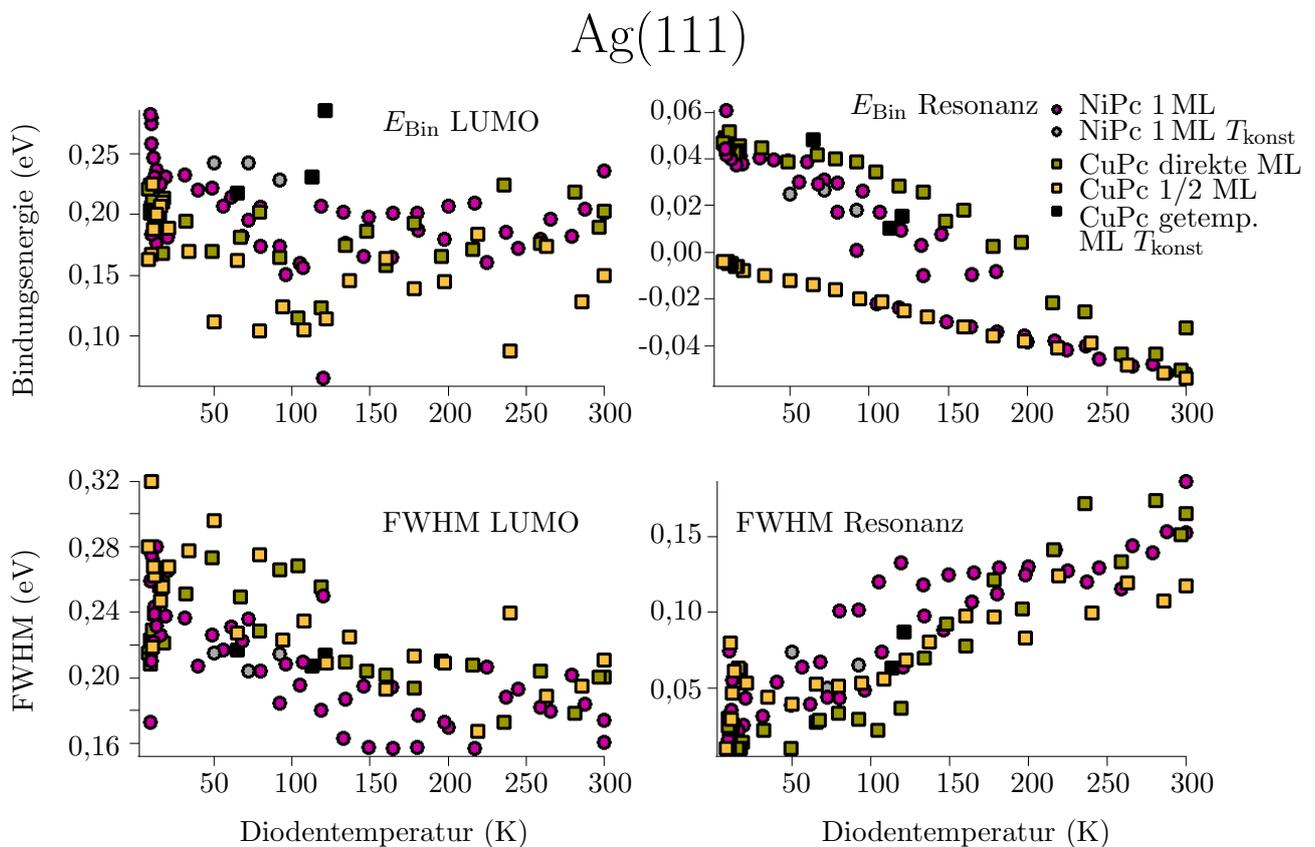
Mit den soeben vorgestellten Schranken einzelner Fitparameter konnten Ausgleichskurven für die während des Einkühlvorgangs erzeugten Messdaten gebildet werden, welche exemplarisch in Abb. 5.7 gezeigt werden. Um die daraus gewonnenen Ergebnisse zu überprüfen, wurde der Manipulator des Würzburger Messplatzes mit einem Heizfilament direkt am Probenkopf versehen, was in Kap. 3.1.2 beschrieben ist. Dadurch ist es möglich geworden, durch gleichzeitiges Kühlen und vorsichtiges Gegenheizen eine stabile Temperatur



**Abb. 5.8.:** Messung von 1 ML NiPc/Ag(111) bei konstant gehaltener Temperatur mit dadurch ermöglichter höherer Statistik als in Abb. 5.7. Gezeigt ist neben den experimentellen Messpunkten (rot) bei einer konstanten Proben temperatur während der Messung von  $T_{\text{konst}} = 50 \text{ K}$ , der Untergrund (grün), das gaußförmige LUMO (blau), die lorentzförmige Resonanz (magenta) und die Summe aller Bestandteile, welche dem angepassten Verlauf entspricht (schwarz). Für einen direkten Vergleich wurde ein entsprechender Verlauf während des Einkühlvorgangs aus dem Datensatz von Abb. 5.7 bei  $T = 40 \text{ K}$  in grün vertikal verschoben mit eingezeichnet.

der Probe mit  $T_{\text{konst}} \leq 120$  K einzustellen. Höhere Temperaturen konnten nicht konstant erreicht werden, da vermutlich das Heizen in diesem Bereich den Helium-Kühlkreislauf zu stark beeinflusste. Der Vorteil dieser Messungen ohne Temperaturdrift liegt darin, dass die Messzeit pro Spektrum nicht mehr auf eine Minute begrenzt werden muss, um den Temperaturunterschied gering zu halten. Deshalb wurden für CuPc/Ag(111) bei  $T_{\text{konst}} = 9$  K, 65 K, 113 K und für NiPc/Ag(111) bei  $T_{\text{konst}} = 50$  K, 72 K, 92 K erneut Messungen mit halbiertem Schrittweite von  $\Delta E = 5$  meV durchgeführt. Die zufällig erscheinende Auswahl an Temperaturen entstand aufgrund der Stabilisierung des Kühlkreislaufes. Da die gewünschte Temperatur in vernünftigen Zeitaufwand lediglich ungefähr vorgegeben werden konnte, wurde die Heizleistung dementsprechend eingestellt und anschließend auf das Stabilisieren der Temperatur gewartet, wodurch die hier gezeigte Auswahl der Messtemperaturen zustande kam. Bei dieser Einstellung wurden jeweils bis zu sechs Einzelspektren akquiriert, welche aufgrund der konstanten Temperatur aufsummiert werden können. Trotz der für diese Messungen jeweils neu präparierten Proben, konnte nach der Messung der dritten Temperatur keine Kondoresonanz mehr ausgemacht werden. Die Ursache hierfür sind sehr wahrscheinlich Verunreinigungen aufgrund des Gegenheizens auf der Probe zusammen mit auftretendem Strahlenschaden. Der Grad an Verunreinigung ist bei dieser Art der Messungen besonders hoch. Durch Abkühlen des Probenkopfes setzen sich zunächst die in der Messkammer vorhandenen Restgase auf diesem ab, wobei die eigentliche Probe hier nur einen kleinen Teil der gekühlten Gesamtfläche ausmacht. Diese Art der Probenverschmutzung konnte bereits in den Messungen während des Einkühlvorgangs ausgemacht werden. In dem vorliegenden Fall sorgt jedoch das vorsichtige Gegenheizen dafür, dass die adsorbierten Restgase in der Nähe oder auf dem Filament selbst wieder desorbieren und den Druck in der Kammer verschlechtern. Da in diesem Zustand die Probe selbst mit einer der kältesten Punkte des Probenkopfes darstellt, ist eine erneute Adsorption dort am wahrscheinlichsten, was zur Reduktion des molekularen Signals führt. Aus diesem Grund konnte die Statistik nicht beliebig erhöht werden, jedoch sollte die doppelte Anzahl an Datenpunkten die Anpassung der Ausgleichskurve deutlich sicherer machen. In Abb. 5.8 ist exemplarisch die Messung (rote Kreise) inklusive angepasster Ausgleichskurve (schwarz) von NiPc/Ag(111) bei  $T_{\text{konst}} = 50$  K zusammen mit den Bestandteilen des LUMO (blau) und der Kondoresonanz (magenta) gezeigt. Zum Vergleich wurde die Messung während des Einkühlvorgangs mit einer mittleren Temperatur von  $T = 40$  K in grün mit konstantem Versatz in y-Richtung eingefügt. Wie deutlich zu erkennen ist, besitzt der rote Datensatz doppelt so viele Messpunkte wie der grüne. Dies sorgt besonders an der Fermikante für eine verbesserte Genauigkeit der Fitkurve, wodurch sich ohne Begrenzung der Parameter eine Temperatur von  $T_{\text{konst, FIT}} = 48$  K ergab. Im Gegensatz dazu musste die Temperatur im grünen Datensatz analog zu den vorherigen Messungen begrenzt werden ( $T_{\text{Probe}} \leq T_{\text{Diode}} + 20$  K), weshalb die Auswertung der Fermikante auch eine Probenem-

peratur von  $T = 60$  K ergab, was dem Maximum des Grenzwertes entspricht. Insgesamt ergibt sich für die Auswertung der Messdaten bei konstanter Temperatur eine sehr gute Übereinstimmung mit den während des Einkühlvorgangs gewonnenen Daten. Dies ist jedoch nur der Fall, wenn für letztere, wie weiter oben beschrieben, die Maximaltemperatur begrenzt wird. Hieraus bestätigt sich auf der einen Seite, dass diese Begrenzung sinnvoll und nötig ist. Auf der anderen Seite zeigt diese Problematik aber auch die experimentellen Grenzen bei der Untersuchung dieser Probensysteme auf, welche immer ein Kompromiss aus Auflösung (bzgl. Energie und Temperatur), Statistik und Strahlenschaden darstellt.



**Abb. 5.9.:** Darstellung der Ergebnisse erhalten aus den oben beschriebenen Kurvenanpassungen von CuPc/Ag(111) mittels Vierecken und NiPc/Ag(111) mittels Kreisen. Die Vierecke von CuPc sind zudem in drei unterschiedliche Aufdampfdauern unterteilt, wobei die direkt aufgedampfte ML in Olivgrün, eine halbe ML in Gelb und eine getemperte Messung bei konstanter Proben temperatur in Schwarz dargestellt ist. Die Kreise von NiPc einer direkt aufgedampften und einer getemperten ML sind in Magenta und die einer getemperten ML bei konstanter Temperatur in Grau dargestellt. Die vier Graphen zeigen neben der Bindungsenergie des LUMO und der Resonanz auch deren FWHM in Abhängigkeit der Diodentemperatur an.

Nachdem nun die verwendete Fitroutine eingeführt und die bei der Durchführung nötigen Schranken einzelner Parameter vorgestellt wurden, sind in Abb. 5.9 die Ergebnisse bezüglich der Bindungsenergie (oben) und der Halbwertsbreite (unten) des LUMO (links)

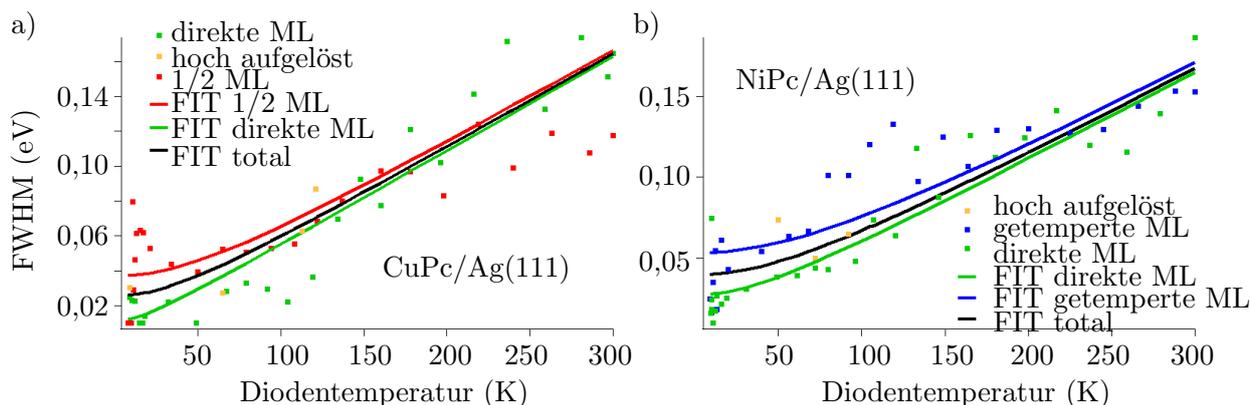
und der Kondoresonanz (rechts) dargestellt. Auf die Auswertung der Flächen oder Intensitäten wird verzichtet, da durch die Begrenzung der Bindungsenergie der Kondoresonanz diese maßgeblich beeinflusst wird (siehe Abb. 5.7), wodurch eine sinnvolle Auswertung nicht mehr möglich ist. In Abb. 5.9 wurden für CuPc quadratische Symbole verwendet, wobei die Ergebnisse einer direkt aufgedampften ML in Olivegrün, einer halben ML in Gelb und der getemperten ML aus Messungen mit konstanter Temperatur in Schwarz gezeigt werden. NiPc wird hingegen durch Kreise symbolisiert, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit sowohl die Datenpunkte einer getemperten als auch die einer direkt aufgedampften ML in Magenta gezeigt werden. Die Messungen bei konstanter Temperatur sind grau eingefärbt.

Beginnend mit dem LUMO, lässt sich in Abb. 5.9 oben links kein signifikanter Trend der Bindungsenergie in Abhängigkeit der Temperatur ausmachen. Was trotz der starken Fluktuationen daraus schließen lässt, dass diese nicht von dem hier untersuchten Temperaturbereich abhängig ist und somit konstant bleibt. Die Ursache der auftretenden Fluktuationen liegt vermutlich an der Teilbesetzung des LUMO. Durch das Abschneiden des gaußförmigen Verlaufs durch die Fermikante, kann die exakte Position mittels Fitroutine nur sehr ungenau festgelegt werden. Aus diesem Grund kann die vorliegende Schwankung als eine Art Fehlerbalken betrachtet werden. Die einzige Aussage die sich möglicherweise feststellen lässt, ist eine etwas höhere Bindungsenergie für NiPc im Vergleich zu CuPc für  $T < 20$  K, was jedoch im Rahmen der Fluktuationen wenig signifikant ist.

Die Halbwertsbreite des LUMO beider Moleküle in Abhängigkeit der Temperatur zeigt ähnlich wie die Bindungsenergie keinen klaren Trend, was sehr wahrscheinlich ebenfalls mit der oben erwähnten Problematik der Teilbesetzung zusammenhängt. Im besten Fall kann eine minimale Zunahme ausgemacht werden. Dies unterstützt die Vermutung der konstanten Bindungsenergie des LUMO, da nach dem Newns-Anderson Modell eine Abnahme der Halbwertsbreite mit steigender Besetzungszahl erwartet wird, was hier nicht vorzufinden ist [112].

Etwas anders sieht es für die Ergebnisse der Fitroutine für die Kondoresonanz in Abb. 5.9 auf der rechten Seite aus. Hier zeigt sich für beide Moleküle eine klare Zunahme der Bindungsenergie, wobei der fast geradlinig verlaufende Anstieg der halben ML CuPc und bei NiPc für  $T \geq 100$  K durch die Parameterbeschränkung zustande kommt. Trotzdem verschiebt sich die Bindungsenergie von  $E_{\text{bin}}(\text{RT}) \approx -50$  meV zu  $E_{\text{bin}}(10 \text{ K}) \approx 50$  meV.

Mit diesem Drift geht eine Reduktion der Halbwertsbreite durch Abkühlen einher, was für die Kondoresonanz auch erwartet wird (vgl. Kap. 2.3) und woraus nun im folgenden Absatz auch die Kondotemperatur bestimmt werden soll. Der theoretische Zusammenhang ergibt sich aus Gl. 2.29. In Abb. 5.10 ist noch einmal der gleiche Datensatz wie aus Abb. 5.9 unten rechts für die Halbwertsbreiten in Abhängigkeit der Temperatur gezeigt. Für eine



**Abb. 5.10.:** Darstellung der bereits in Abb. 5.9 unten rechts gezeigten Ergebnisse der Kurvenanpassung für die FWHM von a) CuPc/Ag(111) und b) NiPc/Ag(111). Die Ergebnisse einer direkt aufgedampften ML sind jeweils in Grün und die der hochauflösenden Messungen in Gelb dargestellt. Zusätzlich sind in a) noch die Ergebnisse einer halben ML in Rot in b) die einer getemperten ML in Blau gezeigt. Außerdem wurde der formelle Zusammenhang nach Gl. 2.29 angepasst und in der jeweiligen Farbe der Datenpunkte eingefügt. Schwarz stellt in beiden Fällen eine Anpassung an die gesamten Daten dar.

bessere Übersicht wurden hierbei beide Moleküle getrennt und CuPc/Ag(111) ist in a) links und NiPc/Ag(111) in b) rechts dargestellt. Da jedoch nicht ohne weiteres klar ist, in wie weit die Art der Präparation oder unterschiedliche Schichtdicken einen Einfluss auf  $T_K$  haben, ist für CuPc die direkt aufgedampfte ML in Grün und die halbe ML in Rot unterschieden. Für NiPc existieren Datensätze einer direkt aufgedampften ML ebenfalls in Grün dargestellt und für eine getemperte ML in Blau. Zusätzlich sind in beiden Graphen die Daten der hochauflösenden Messungen in Gelb eingefügt.

Nimmt man nun die unterschiedlichen Datensätze und legt eine angepasste Ausgleichskurve nach Gl. 2.29 hindurch, ergibt sich für eine direkt aufgedampfte ML CuPc/Ag(111) eine Kondotemperatur von  $T_{K,1} = 46 \pm 30$  K. Der angegebene Fehler ist hierbei die Standardabweichung, welche direkt durch das Softwarepaket *IgorPro 6* anhand der Streuung um die Ausgleichskurve bestimmt wird. Im Vergleich hierzu erhält man aus der halben ML eine Kondotemperatur von  $T_{K,2} = 151 \pm 28$  K, was mehr als dreimal dem Wert von  $T_{K,1}$  entspricht und im Rahmen der Fehler nicht übereinstimmt. In [74] wurde von Ziroff *et al.* für das gleiche System aus CuPc/Ag(111) kein Unterschied in der Halbwertsbreite für Schichtdicken von 0,5 und 0,8 ML bei  $T = 80$  K festgestellt. Dies deutet zumindest daraufhin, dass die Schichtdicke nicht der einzige Grund für diesen markanten Unterschied ist. Auf der anderen Seite ist für dieses System bekannt, dass bei RT erst ab einer Schichtdicke von 0,89 ML molekulare Ordnung entsteht, da sich die Moleküle aufgrund repulsiver Kräfte versuchen aus dem Weg zu gehen [103]. Dieser strukturelle Unterschied sollte jedoch für den an jedem Molekül lokal auftretenden Kondoeffekt nur dann eine Rolle spielen, wenn dadurch die Bindungsenergie des LUMO beeinflusst wird, was anhand

von Abb. 5.9 jedoch nicht aufgelöst werden kann. Was jedoch auffällig ist, ist dass die Bindungsenergie der Kondoresonanz für die halbe ML für alle Messungen durch die Parameterbegrenzung vorgegeben werden musste. Dies liegt daran, dass die Intensität der detektierten Photoelektronen der molekularen Signale aufgrund der halbierten Anzahl an vorhandenen Molekülen ebenfalls nur ca. 50 % betrug. Somit ist in diesen Messungen das Signal-zu-Rausch-Verhältnis wesentlich schlechter, wodurch die Fitroutine ohne Begrenzung der Parameter nicht möglich gewesen wäre. Dies ist auch der wahrscheinlichste Grund für den großen Unterschied der Kondotemperatur in beiden Systemen, weshalb der wahre Fehler von  $T_{K,2}$  vermutlich wesentlich größer als der sich aus der Standardabweichung ergebende Wert von 28 K ist.

Würde man hingegen davon ausgehen, dass beide Datensätze gleichwertig sind und keine Unterschiede aufgrund der Bedeckung auftreten, wäre eine gemeinsame Betrachtung sinnvoll, um die Statistik der Datenpunkte zu erhöhen. Hierbei käme man durch die Anpassungskurve (schwarz) auf eine Kondotemperatur von  $T_{K,1+2} = 105 \pm 19$  K, was wie zu erwarten ungefähr dem Mittelwert aus beiden Datensätzen entspricht.

Insgesamt ist für dieses System das Ergebnis der ML mit  $T_{K,1} = 46 \pm 30$  K jedoch am wahrscheinlichsten, da hierbei die vorhandene Statistik der molekularen Signale ausreichend groß war, wodurch fast keine Begrenzung der Parameter der Anpassungsroutine nötig waren.

Wechselt man nun zur Auswertung der NiPc/Ag(111) Daten, erhält man für die analog zu CuPc direkt aufgedampfte ML eine Kondotemperatur von  $T_{K,3} = 112 \pm 21$  K. Die getemperte ML hingegen ergibt  $T_{K,4} = 217 \pm 26$  K, was fast einem Faktor von 2 zwischen direkt und getemperter ML entspricht und im Rahmen der Fehler ebenfalls nicht vereinbar ist. Da jedoch weder im LEED noch in den Valenzbandspektren Unterschiede zwischen beiden Präparationsmethoden festgestellt werden konnten, ist auch hier der Unterschied nicht allein auf die Präparation zu schieben. Vielmehr macht es den Anschein, dass die durchgeführte Fitroutine nicht ausreichend Informationen zu den einzelnen Bestandteilen (LUMO, Kondo, Breite der Stufenfunktion) aufgrund der Teilbesetzung des LUMO ausmachen kann, wodurch es zu diesen Schwankungen kommt. Eine Möglichkeit dies zu umgehen, wären wesentlich striktere Vorgaben durch Begrenzung aller Parameter zu machen. Auf diese Methode wurde jedoch aufgrund fehlender Informationen absichtlich verzichtet, da man hierdurch die Daten zu sehr in die erwartete Richtung manipuliert. Wäre z.B. die exakte Bindungsenergie der Kondoresonanz über den gesamten Temperaturverlauf bereits in der Literatur bekannt, wäre es möglich und sinnvoll gewesen, diese direkt vorzugeben, was den Fit der Halbwertsbreite wesentlich erleichtert hätte. Da dies jedoch laut aktuellem Stand nicht bekannt ist, wurden die Parameter lediglich in unphysikalischen Bereichen beschränkt und ansonsten frei gelassen. Geht man nun davon aus, dass

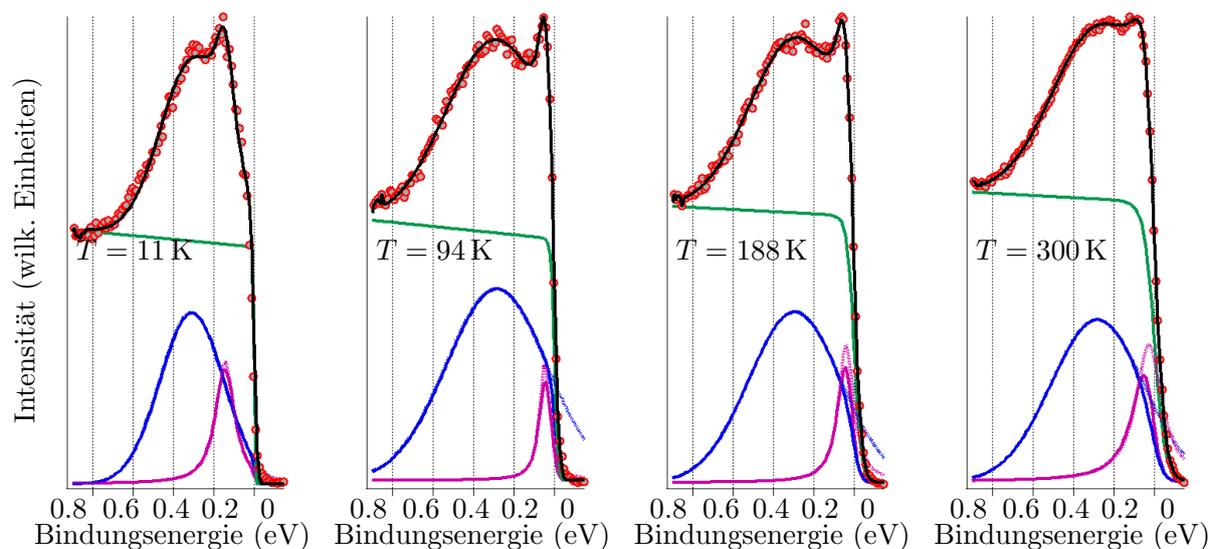
der Unterschied zwischen direkt aufgedampfter und getemperter ML auf Schwierigkeiten in der Fitroutine zurückzuführen ist und nicht auf physikalischen Unterschieden basiert, so ist es in diesem Fall sinnvoll, beide Datensätze zusammen auszuwerten. Die sich ergebende Ausgleichskurve beider ML-Präparationen zusammen ist in Abb. 5.10b) in schwarz eingezeichnet, wobei die sich daraus ergebende Kondotemperatur  $T_{K,3+4} = 162 \pm 17$  K beträgt.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass es durch die Auswertung der Fitergebnisse möglich war, die Kondotemperatur von CuPc und NiPc auf Ag(111) zu bestimmen. Da hierzu die Halbwertsbreite der Kondoresonanz ausgelesen wurde, handelt es sich bei den angegebenen Werten von  $T_K$  um obere Grenzen, da neben den einbezogenen Verbreiterungsmechanismen der experimentellen Auflösung und der Proben temperatur weitere unbekannte Effekte die Breite der Resonanz erhöhen könnten. Des Weiteren wurde aufgrund der Streuung der Werte die Schwierigkeit einer exakten Auswertung dieser Systeme aufgezeigt. Die Ursache dieser Streuung liegt an der vorliegenden Problematik der exakten Bestimmung des von der Fermikante abgeschnittenen Kurvenverlaufs der Kondoresonanz und des LUMO. Hierbei konnte die Statistik aufgrund von Strahlenschaden und der sich mit der Zeit ändernden Temperatur nicht beliebig erhöht werden, was z.B. für eine systematische Auswertung der Kondotemperatur in Abhängigkeit der Schichtdicke oder der Präparationsmethode nötig gewesen wäre. In der Literatur existieren Kondotemperaturen für die hier verwendeten Moleküle, welche jedoch bei Adsorption auf einer Ag(100) Oberfläche ermittelt wurde. Hinzu kommt, dass für die Bestimmung der Kondotemperatur lediglich adsorbierte Einzelmoleküle verwendet wurden und nicht wie im vorliegenden Fall vollständig bedeckende ML. Hierbei fanden Mugarza *et al.* in [113] mittels STS-Messungen für CuPc/Ag(100) eine Kondotemperatur von  $T_{K,CuPc} = 27 \pm 2$  K, welche im Rahmen der Fehler mit dem hier bestimmten Wert der ML auf Ag(111) von  $T_{K,1} = 46 \pm 30$  K übereinstimmt. Im Gegensatz dazu weicht der hier bestimmte Wert einer ML NiPc/Ag(111) mit  $T_{K,3+4} = 162 \pm 17$  K von dem von Mugarza *et al.* für Einzelmoleküle auf Ag(100) erhaltenen ab, welcher  $T_{K,NiPc} = 29 \pm 2$  K beträgt. Die Ursache für diesen Unterschied konnte nicht endgültig geklärt werden, da jedoch weder das Substrat noch der Bedeckungsgrad der beiden Proben gleich sind, ist eine Übereinstimmung der beiden Werte auch nicht zwingend notwendig. Um den Einfluss des Substrates genauer zu untersuchen, werden im nun folgenden Abschnitt die Ergebnisse der Anpassungskurven der Ag(100) und Ag(110) Oberflächen vorgestellt. Im Anschluss daran wird in der Diskussion dieser Messergebnisse auch der Einfluss des Bedeckungsgrades beim Übergang eines Einzelmoleküls hin zur kompletten ML näher betrachtet. Dies wird mit einem Vergleich von STM Ergebnissen mit steigender Anzahl an nächsten Nachbarmolekülen bis hin zur ML von CuPc/Ag(100) durchgeführt [113, 114].

### CuPc und NiPc ML auf Ag(100) und Ag(110)

Im vorherigen Abschnitt konnten für CuPc und NiPc auf einer Ag(111) Oberfläche starke Korrelationseffekte anhand der scharfen Kondoresonanz an der Fermikante nachgewiesen und untersucht werden. Da jedoch bereits in Abb. 5.6 ersichtlich war, dass das Verhalten auf den beiden anderen Substratgeometrien stark davon abweicht, werden diese im nun folgenden Abschnitt gemeinsam betrachtet. Wie in der Diskussion zu Abb. 5.6 bereits erwähnt, kann auf Ag(100) für beide Moleküle zunächst bis  $T \approx 80$  K eine schmale Resonanz an der Fermikante ausgemacht werden. Weiteres Abkühlen führt jedoch zu einem sprunghaften Versatz in Richtung höherer Bindungsenergie, was in diesem Maße ungewöhnlich für Kondosysteme ist [115–117]. Des Weiteren kommt hinzu, dass es so aussieht, als wäre das LUMO nach diesem Versatz der Resonanz komplett gefüllt, da es, wie deutlich zu erkennen ist, nicht mehr von der Fermikante abgeschnitten wird. Auch bei dieser vermeintlichen Vollbesetzung kann jedoch weiterhin eine schmale Resonanz, nun jedoch an der rechten Flanke des LUMO und nicht mehr direkt an der Fermikante, ausgemacht werden. Ähnlich sieht es auf Ag(110) aus, wobei hier der Versatz mit der Änderung der Temperatur eher kontinuierlich von statten geht. Das schmale Maximum tritt aber hier ebenfalls an der rechten Flanke des LUMO auf, nachdem das LUMO unterhalb die Fermienergie gewandert ist. Dieses Verhalten eines vollbesetzten LUMO kann mit der in Kap. 2.3 vorgestellten Theorie die vorhandene Resonanz im Sinne des SIAM nicht erklären, was auch von Ziroff *et al.* für den Fall von NTCDA/Ag(111) gezeigt wurde. Hierbei ist die Position und somit die Teilbesetzung des LUMO, woraus sich der ungepaarte Spin ergibt, ausschlaggebend für das Zustandekommen der Kondoresonanz [74]. Die Autoren konnten nachweisen, dass es bei NTCDA/Ag(111) durch langsames Abkühlen zu einem Phasenübergang kommt, bei welchem das LUMO kontinuierlich stärker besetzt wird. Dies hatte letztlich das Verschwinden der Kondoresonanz zur Folge, wie es aufgrund des theoretischen Modells auch erwartet wird. Auf der anderen Seite konnten Mugarza *et al.* in [113] gerade für dieses System (CuPc und NiPc auf Ag(100)) eine Kondoresonanz und somit starke Korrelationen nachweisen, was jedoch an Einzelmolekülen durchgeführt wurde. Ob es sich im hier vorliegenden Fall ebenfalls um Kondophysik handelt, oder ob das schmale Maximum andere Ursachen hat, soll deshalb im folgenden Abschnitt näher betrachtet werden.

Hierzu wurden analog zu Ag(111) auch für die Ag(100) und Ag(110) Oberflächen Anpassungskurven durch die während des Einkühlvorgangs erzeugten Messdaten im Bereich des LUMO erstellt, wobei die bereits bei Ag(111) erwähnten Parameterbegrenzungen hier ebenfalls verwendet wurden. Vier ausgewählte Beispielerläufe sind in Abb. 5.11 für NiPc/Ag(100) dargestellt, wobei aufgrund der Ähnlichkeit auf Kurven der Ag(110) Oberfläche verzichtet wird. Wie zu erkennen ist, konnte grundsätzlich eine gute Übereinstim-

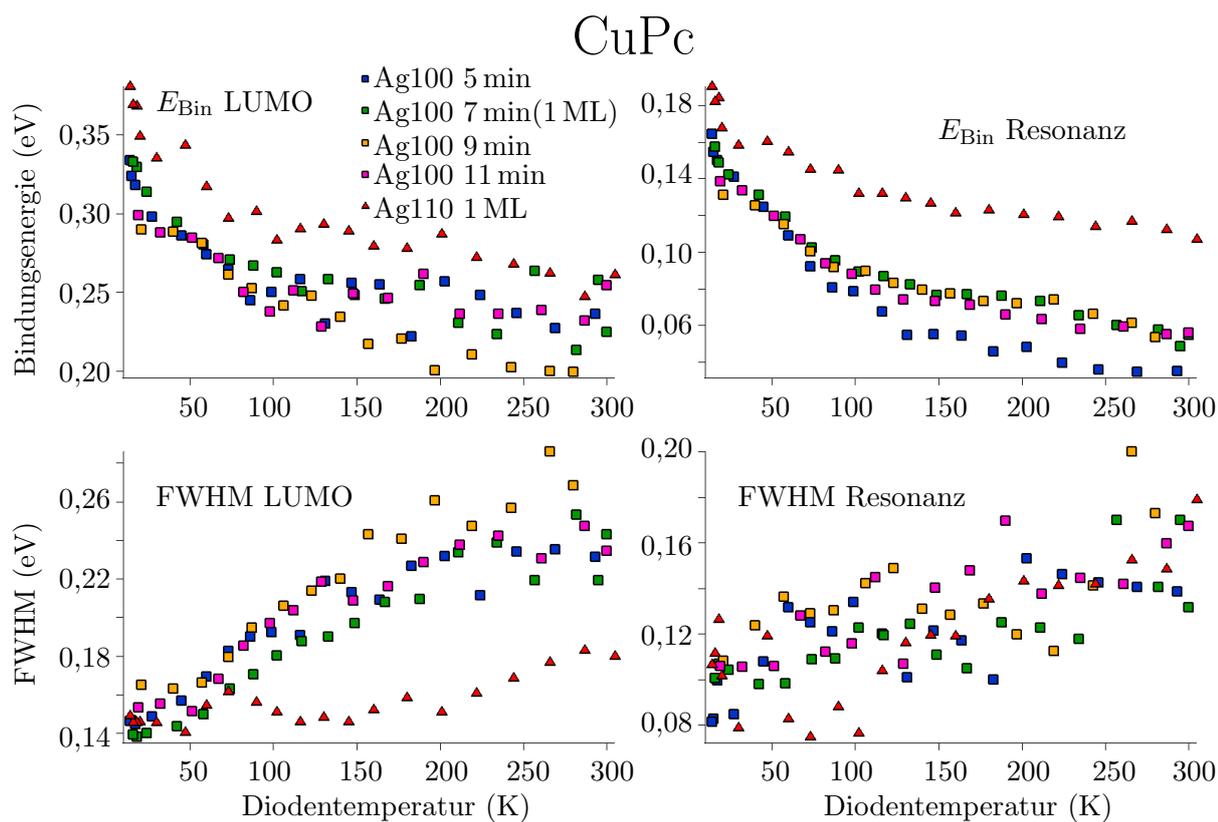


**Abb. 5.11.:** Temperaturabhängiger Verlauf von 1 ML NiPc/Ag100 bei unterschiedlichen Temperaturen. Gezeigt sind neben den experimentellen Messpunkten (rot), der Untergrund (grün), das gaußförmige LUMO (blau), die lorentzförmige Resonanz (magenta) und die Summe aller Bestandteile, welche dem angepassten Verlauf entspricht (schwarz). Der gestrichelte Verlauf der Resonanz und des LUMO stellen die eigentliche Größe des Resultats aus der Anpassung dar, ohne Multiplikation mit der Fermifunktion.

mung zwischen Messdaten und Anpassungskurve erzielt werden. Lediglich bei den Messungen nahe der Basistemperatur (siehe  $T = 11\text{ K}$ -Messung in Abb. 5.11) treten sowohl bei der linken als auch bei der rechten Flanke des LUMO Abweichungen auf. Hierbei wurde vergeblich versucht, die Übereinstimmung durch weitere Beschränkungen der Parameter zu erhöhen. Eine Anpassung der Messdaten durch eine Schwingungsprogression bestehend aus drei mittels Gaußprofil gefalteten Lorentzprofilen, ähnlich wie beispielsweise in Kap. 4.3.2 vorgestellt, führte zu wesentlich schlechteren Übereinstimmungen (siehe hierzu auch [104]). Hierdurch konnten zumindest Schwingungen als alleinige Ursache des unbekanntes Kurvenverlaufs ausgeschlossen werden.

Analog zur Ag(111)-Oberfläche wurden nun wiederum die energetische Position und die Halbwertsbreite des LUMO und der unbekanntes Resonanz, welche aus dem Fit erhalten wurden, gegen die Diodentemperatur aufgetragen. Dies ist in Abb. 5.12 für CuPc auf Ag(100) (Quadrate) und Ag(110) (Dreiecke) zusammen dargestellt. Um festzustellen, ob die Schichtdicke einen Einfluss auf das vorliegende Verhalten hat, wurden für CuPc/Ag(100) vier unterschiedliche Bedeckungen um die ML herum ausgewählt, wobei eine Aufdampfdauer von  $t = 7\text{ min}$  der eigentlichen ML entspricht.

Beginnend mit der Ag(100)-Oberfläche, zeigt sich für die Bindungsenergie des LUMO oberhalb von  $T \approx 80\text{ K}$  zunächst eine starke Streuung, welche sich jedoch bereits bis



**Abb. 5.12.:** Darstellung der Ergebnisse erhalten aus den oben beschriebenen Kurvenanpassungen von CuPc/Ag(100) mittels Vierecken und CuPc/Ag(110) mittels Dreiecken. Die Vierecke von CuPc/Ag(100) sind zudem in vier unterschiedliche Aufdampfdauern unterteilt, wobei 5 min in Blau, 7 min (was einer ML entspricht) in Grün, 9 min in Orange und 11 min in Magenta dargestellt ist. Die vier Graphen zeigen neben der Bindungsenergie des LUMO und der Resonanz auch deren FWHM in Abhängigkeit der Diodentemperatur an.

hin zur angegebenen Grenztemperatur kontinuierlich verringert. Diese Streuung ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Schwierigkeit der exakten energetischen Positionsbestimmung des von der Fermikante abgeschnittenen Verlaufs zurückzuführen, wie das bereits bei Ag(111) der Fall war. Geht man jedoch zu tieferen Temperaturen, reduziert sich die Streuung fast plötzlich und die Bindungsenergie des LUMO bei allen vier unterschiedlichen Bedeckungen rückt auf der energetisch nahe zusammen, wobei insgesamt kein klarer Trend in Abhängigkeit der Schichtdicke erkennbar ist. Auf Ag(110) sieht das Verhalten sehr ähnlich aus, der gesamte Verlauf ist im Mittel lediglich um ca. 40-50 meV zu höheren Bindungsenergien verschoben. Der deutliche Drift unterhalb von  $T \approx 80$  K und die plötzliche Zunahme der Änderungsrate kann jedoch wiederum deutlich ausgemacht werden.

Die Halbwertsbreiten des LUMO verhalten sich bezüglich der Streuung ähnlich zu der der Bindungsenergie, wobei auf Ag(100) eine kontinuierliche Abnahme von im Mittel 250 meV auf 150 meV erkennbar ist. Diese Reduktion ist nach dem Newns-Anderson Modell im Einklang mit einer Vollbesetzung des Orbitals. Betrachtet man die unterschiedlichen Bedeckungen etwas genauer, so scheint es, dass sich die ML in grün immer eher am unteren Rand der auftretenden Halbwertsbreiten aufhält, was jedoch für eine definitive Aussage durch weitere Datensätze bestätigt werden müsste. Im Falle des Ag(110) ist die Abnahme etwas geringer und verläuft von ca. 180 meV bis rund 150 meV.

Für die in Abb. 5.12 oben rechts dargestellte Bindungsenergie des schmalen Maximums ist das Verhalten zunächst ähnlich zu dem des LUMO. Auf Ag(100) verläuft die Zunahme der Bindungsenergie konstant von 50 meV bei RT bis ca. 150-160 meV bei Basistemperatur. Auch hier ist eine deutliche Steigerung der Rate bei  $T \approx 80$  K erkennbar. Auffällig ist hierbei, dass die Bindungsenergie der 5 min Messungen (d.h.  $< 1$  ML) bis zur 80 K Marke ca. 20 meV unterhalb der anderen Bedeckungen (d.h.  $\geq 1$  ML), welche sich in erster Näherung identisch verhalten, verläuft. Da die Ursache des Zustandekommens der Resonanz selbst jedoch noch nicht geklärt ist, kann der Mechanismus dieses geringen Unterschieds letztlich ebenfalls nicht begründet werden. Analog zum Fall des LUMO, verhält sich auch die schmale Resonanz der Ag(110) Messungen sehr ähnlich und die Bindungsenergie erhöht sich von 110 meV bei RT zu 190 meV bei Basistemperatur, wobei auch hier ein Knick bei  $T \approx 80$  K vorhanden ist.

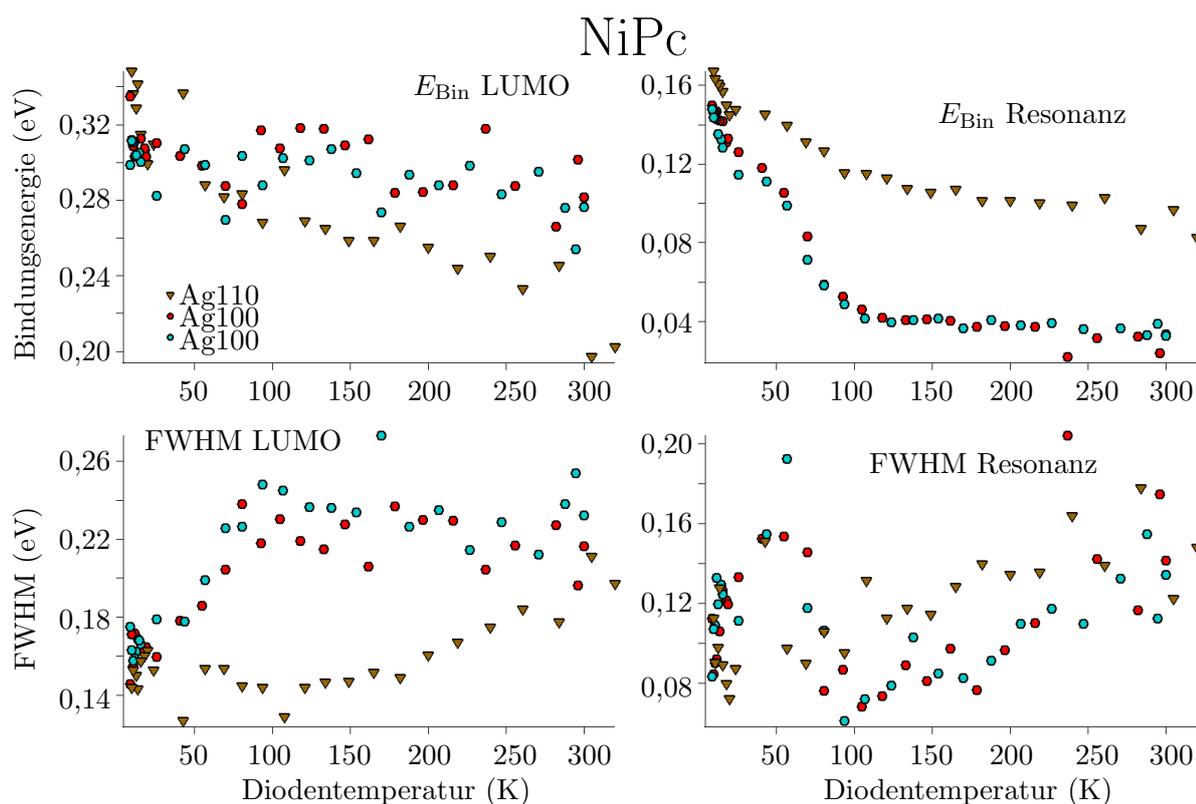
Zuletzt bleibt es, noch die Halbwertsbreite der Resonanz zu betrachten, was in Abb. 5.12 unten rechts gezeigt ist. Hierbei liegt auf Ag(100) ein grundsätzlicher Trend der Abnahme der Halbwertsbreite bei Reduktion der Temperatur von 170 meV auf 100 meV vor, wobei sich die Streuung der Werte nicht wie im Falle des LUMO bei tiefen Temperaturen reduziert. Ebenso kann keinerlei Systematik in Abhängigkeit der Bedeckung

ausgemacht werden. Im Gegensatz dazu steigen die Werte auf Ag(110) nach anfänglicher Reduktion sogar unterhalb von  $T \approx 80$  K erneut signifikant an.

Eine zu Ag(111) analoge Auswertung der Ergebnisse der Halbwertsbreite der Resonanz auf Ag(100) und Ag(110) kann im Sinne des SIAM nicht durchgeführt werden. Hierbei war es nicht möglich eine Ausgleichskurve nach Gl. 2.29 über den gesamten Temperaturverlauf anzupassen, was zunächst gegen das Vorhandensein des Kondoeffekts auf diesen beiden Oberflächen spricht. Bevor jedoch die Ergebnisse genauer diskutiert werden, folgt zunächst die Betrachtung der NiPc-Daten auf Ag(100) und Ag(110).

Hierzu wurden dieses Mal auf Ag(100) zwei identische und auf Ag(110) ein Datensatz aufgenommen, wobei alle drei Präparationen durch Tempern hergestellt wurden. Die Ergebnisse der Anpassungskurven sind in Abb. 5.13 dargestellt, wobei die Kreise für die Ag(100) und die Dreiecke für Ag(110) stehen.

Beginnend wiederum mit der Bindungsenergie des LUMO, zeigt sich auf Ag(100) trotz identischer Präparation eine relativ breite Streuung, wobei lediglich ein minimaler Versatz



**Abb. 5.13.:** Darstellung der Ergebnisse erhalten aus den oben beschriebenen Kurvenanpassungen von NiPc/Ag(100) mittels Kreisen und NiPc/Ag(110) mittels Dreiecken. Die Kreise von NiPc/Ag(100) sind zudem in zwei identische Präparationen unterteilt, um auftretende Fluktuationen bei identischer Präparation einschätzen zu können. Die vier Graphen zeigen neben der Bindungsenergie des LUMO und der Resonanz auch deren FWHM in Abhängigkeit der Diodentemperatur an.

von 40 meV ausgehend von im Mittel 280 meV bei Raumtemperatur erkennbar ist. Eine Reduzierung der Streuung wie sie bei CuPc/Ag(100) nach erfolgter Vollbesetzung des LUMO unterhalb von  $T \leq 80$  K ersichtlich war, bleibt hierbei aus. Auf Ag(110) ergibt sich für das LUMO eine nahezu konstante Verschiebung von 200 meV bei RT bis hin zu 340 meV bei Basistemperatur.

Die Halbwertsbreite des LUMO auf Ag(100) bleibt zunächst bis  $T \approx 80$  K konstant und fällt anschließend von ca. 230 meV auf 160 meV bei Basistemperatur ab. Im Gegensatz dazu verringert sie sich auf Ag(110) zunächst bis ca. 150 K und bleibt anschließend konstant.

Interessanter wird es auch hier wiederum für die Resonanz selbst. Der allgemeine Trend der Bindungsenergie ist hierbei auf beiden Oberflächen identisch und bleibt bis  $T \approx 100$  K nahezu konstant. Anschließend existiert auch hier ein Versatz in positive Richtung, wobei der Effekt auf Ag(100) ausgehend von 40 meV bei RT mit 100 meV wesentlich stärker ist als auf Ag(110), wo dieser nur ca. 60 meV beträgt. Hinzu kommt, dass auf Ag(100) in diesem Fall fast keine Streuung zwischen beiden Präparationen und in den einzelnen Datensätzen selbst auftreten, was nach der Betrachtung des LUMO relativ unerwartet auftritt.

Für die entsprechende Halbwertsbreite scheint es in diesem Fall auf beiden Oberflächen zwei Wendepunkte zu geben. Zunächst geht der Wert von im Mittel 150 meV bei RT zurück auf 70 meV bei  $T \approx 100$  K. Anschließend steigt dieser jedoch wieder auf 160 meV bei  $T \approx 50$  K an und geht im Anschluss auf ca. 100 meV bei Basistemperatur zurück. Aufgrund dieses Verhaltens kann auch für NiPc anhand der Theorie des SIAM keine sinnvolle Ausgleichskurve durch die Daten gelegt werden.

Kurz zusammengefasst zeigt sich für beide Moleküle auf den Ag(100) und Ag(110) Oberflächen das folgende Verhalten durch Abkühlen der Probe:

- Die Bindungsenergie des LUMO steigt, bis es unterhalb von  $T \approx 80$  K nicht mehr von der Fermikante abgeschnitten wird und somit vollbesetzt ist. Dies geht mit einer Reduktion der Halbwertsbreite einher, was in der Literatur bereits etabliert ist und durch das schon mehrfach erwähnte Newns-Anderson Modell erklärt werden kann.
- Die Bindungsenergie der Resonanz hingegen steigt zunächst nicht oder lediglich mit sehr geringer Rate, was sich jedoch ab einer Temperatur im Bereich von 80-100 K schlagartig ändert, wodurch auch die Resonanz unterhalb der Fermienergie auftritt. Dieses Verhalten ist für NiPc/Ag(100) besonders stark ausgeprägt.
- Die entsprechende Halbwertsbreite der Resonanz zeigt jedoch keinen so klaren Trend. Es scheint, dass trotz der starken Streuung eine allgemeine Verringerung des Wertes festgestellt werden kann, welche in manchen Fällen bei niedrigen Temperaturen erneut ansteigt.

Insbesondere für NiPc sieht es so aus, als ob nach diesem erneuten Anstieg ein weiteres Abfallen bis hin zur Basistemperatur folgt.

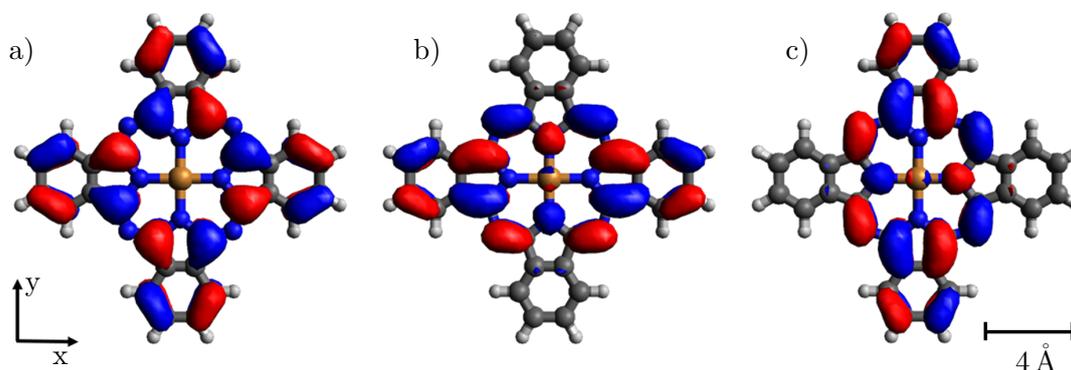
Da dieses Verhalten viele Fragen aufwirft, welche nicht trivial zu beantworten sind, wird im nun folgenden Abschnitt versucht, durch Vergleich mit aktueller Literatur ein genaueres Verständnis und ein Überblick über die Interpretationsmöglichkeiten zu schaffen.

### **CuPc und NiPc ML auf Ag-Oberflächen: Diskussion**

Wie bis hierher dargestellt werden konnte, zeigt CuPc und NiPc auf Ag(111) den Kondoeffekt anhand einer schmalen Resonanz im Valenzbandspektrum an der Fermikante. Aus dieser kann durch die Abhängigkeit der Halbwertsbreite von der Temperatur eine Kondotemperatur, und damit die für den Kondoeffekt vorherrschende Energieskala angegeben werden. Ursache für das Auftreten dieses Korrelationseffektes ist eine Teilbesetzung des LUMO, in welchem dadurch ein ungepaarter Elektronenspin vorliegt, der als lokale Störstelle mit den Valenzelektronen des Silberkristalls wechselwirkt.

Ein ähnliches Verhalten kann zunächst für beide Moleküle sowohl auf Ag(100) als auch auf Ag(110) ebenfalls festgestellt werden. Hierbei liegt wiederum ein teilbesetztes LUMO vor, was von einem schmalen Maximum an der Fermikante begleitet wird. Abkühlen führt in diesem Fall, für Ag(110) eher kontinuierlich und für Ag(100) ab einer gewissen Temperatur ( $T \leq 80$  K) eher spontan, zu einem Versatz sowohl des LUMO als auch der Resonanz zu höherer Bindungsenergie. Da dadurch das LUMO nicht mehr von der Fermikante abgeschnitten wird, kann von einer Doppelbesetzung ausgegangen werden, wodurch kein Einzelelektron und somit keine lokale Störstelle im LUMO mehr vorhanden ist. Die logische Folge wäre ein Verschwinden der Resonanz, was auch für NTCDA/Ag(111) in [74, 75] gezeigt werden konnte. Es gilt also zu klären, worin der Unterschied zwischen den Messungen auf Ag(111) und den Messungen auf Ag(100)/Ag(110) liegt, und ob in diesen Fällen ebenfalls starke Korrelationen für das schmale Maximum verantwortlich sind.

In Kap. 5.2 konnte hierzu durch die Auswertung der LEED-Strukturen festgestellt werden, dass für beide Moleküle auf Ag(111) lediglich eine Überstruktur existiert. Im Gegensatz dazu wurden für Ag(100) und Ag(110) jeweils zwei Überstrukturen benötigt, um die Beugungsreflexe nachzubilden. Dies stimmt auch mit der aktuellen Literatur überein [76, 77, 105], in welcher für beide Oberflächen nachgewiesen wurde, dass durch Abkühlen jeweils eine der beiden Überstrukturen bevorzugt wird. Grundsätzlich ist bei beiden Molekülen das LUMO in der Gasphase zweifach entartet (im Folgenden zum besseren Verständnis als  $LUMO_A$  und  $LUMO_B$  bezeichnet), wobei sich die jeweilige Zustandsdichte um  $90^\circ$  rotiert auf die beiden gegenüberliegenden Flügel des Liganden konzentriert. Dies ist in Abb. 5.14 b) und c) dargestellt, wobei zum Vergleich in Abb. 5.14 a) zusätz-



**Abb. 5.14.:** DFT Rechnungen des HOMO in a) und der beiden energetisch entarteten LUMO mit o.B.d.A LUMO<sub>A</sub> in b) bzw. LUMO<sub>B</sub> in c) eines isolierten CuPc-Moleküls mit positiver/negativer Phase eingezeichnet in Rot/Blau.

lich das CuPc HOMO abgebildet ist, welches sich im Gegensatz dazu nahezu gleichmäßig über den gesamten Liganden verteilt. Hierbei ist zunächst nicht klar, ob die Entartung der beiden LUMO durch Adsorption auf einer Ag-Oberfläche erhalten bleibt und somit LUMO<sub>A</sub> und LUMO<sub>B</sub> gleichermaßen Ladung vom Substrat erhalten, oder ob eines der beiden eventuell bevorzugt wird und somit mehr Ladung vom Substrat erhält, was zur Aufhebung der Entartung führt. Da für das Auftreten des Kondoeffekts aber genau diese Besetzungszahl des/der LUMO einen der wichtigsten Faktoren darstellt, könnte diese Frage vielleicht bei der Klärung des hier beschriebenen Verhaltens helfen.

In der Literatur kann hierzu zumindest für CuPc/Ag(110) eine Antwort gefunden werden. Hierbei ist es hilfreich daran zu erinnern, dass die Moleküle um jeweils  $\approx \pm 32^\circ$  gegenüber der Ag[1 $\bar{1}$ 0]- und der Ag[001] Hochsymmetrierichtung aufwachsen. Schönauer *et al.* konnten in [77] mittels Kombination aus STM, STS, LEED und Molekültomographie zeigen, dass aufgrund des zweifach-symmetrischen Substrates die benachbarten Flügel des Liganden unterschiedliche chemische Umgebungen spüren. Hierdurch wird LUMO<sub>A</sub>, welches o.B.d.A näher an der Ag[001]-Richtung liegt stärker besetzt und sogar etwas näher ans Substrat gezogen. Ob LUMO<sub>B</sub> hierbei gar nicht besetzt wird, konnten die Autoren nicht klären. Fest steht jedoch, dass die Entartung der Gasphase aufgehoben wird, da LUMO<sub>A</sub> signifikant mehr Ladung vom Substrat erhält.

Ein derartiges Szenario wäre äußerst interessant in Hinblick auf auftretende Kondophysik. Zwei teilbesetzte Orbitale in der Nähe der Fermienergie könnten zu zwei unabhängigen Kondosystemen führen, wobei jedes LUMO teilweise gefüllt wäre. Ob diese Konstellation jedoch in der Lage ist, für das Verschieben der Kondoresonanz bei gleichzeitig gefülltem LUMO verantwortlich zu sein, benötigt weiteres Forschungsbemühen und sehr wahrscheinlich theoretische Berechnungen für dieses Probensystem. Dass ein derarti-

ger doppelter Kondoeffekt in einem Molekül nicht unmöglich ist, konnten Knaak *et al.* in [118] für einen CBB ( $\eta_6$ -borabenzene- $\eta_5$ -cyclopentadienylcobalt)-Komplex auf Cu(111) nachweisen. Sie zeigten, dass in einer CBB-Einheit an unterschiedlichen Stellen zwei Kondoresonanzen auftreten, welche auf zwei teilgefüllte d-Orbitale des Cobalt zurückgeführt werden können. Dabei fanden die Autoren neben zwei unterschiedlichen Kondotemperaturen ( $T_{K,1} = 201$  K und  $T_{K,2} = 320$  K) auch zwei unterschiedliche Bindungsenergien der Resonanzen, welche mit  $E_{\text{Bin},1} = 4,1$  meV und  $E_{\text{Bin},2} = 23$  meV oberhalb der Fermienergie angegeben wurden. Es ist also möglich in einem Molekül mehrere eigenständige Kondoresonanzen zu erhalten, wobei der in [118] gezeigte Versatz fast eine Größenordnung kleiner ist, als der des schmalen Maximums der hier präsentierten Daten.

Bis hierher ist es noch nicht gelungen, das Verhalten von CuPc und NiPc auf Ag(110) bei niedrigen Temperaturen zu erklären. Es zeigte sich jedoch in der Literatur, dass zumindest für CuPc durch Reduktion der Temperatur eine der beiden bei RT vorliegenden Überstrukturen bevorzugt wird, was mit hoher Wahrscheinlichkeit auch für NiPc zutrifft. Dies könnte zumindest eine Ursache für den Wechsel der Driftrate unterhalb einer Temperatur von  $T \approx 100$  K sein. Möglicherweise liegt auch bis zu dieser Temperatur der Kondoeffekt vor und durch weiteres Abkühlen ändern sich die energetischen Lagen der Maxima nahe der Fermikante aufgrund eines möglichen Phasenübergangs in nur eine Überstruktur, wodurch sich ein komplexeres System entwickelt, welches noch nicht ausreichend untersucht wurde. Eine naheliegende Möglichkeit Klarheit bezüglich des Auftretens eines derartigen Phasenübergangs zu schaffen sind LEED-Aufnahmen bei tiefen Temperaturen. Da insbesondere jedoch bei tiefen Temperaturen technische Probleme an der LEED-Apparatur auftraten, kann der Phasenübergang hier nicht endgültig bestätigt werden. Geht man von diesem Bild aus und versucht eine Ausgleichskurve im Sinne des SIAM durch die Halbwertsbreite der Resonanzen in Abhängigkeit der Temperatur zu legen, wobei hier beide Werte einmal für lediglich Datenpunkte oberhalb von  $T = 100$  K und einmal für den gesamten Verlauf aufgelistet werden, erhält man folgende Kondotemperaturen:

CuPc/Ag(110)  $T_{K,5}(T > 100 \text{ K}) = (311 \pm 24) \text{ K}$  und  $T_{K,6}(\text{gesamt}) = (362 \pm 20) \text{ K}$

NiPc/Ag(110)  $T_{K,7}(T > 100 \text{ K}) = (329 \pm 42) \text{ K}$  und  $T_{K,8}(\text{gesamt}) = (374 \pm 23) \text{ K}$ .

Wie ist im Vergleich hierzu die Situation bei CuPc und NiPc auf Ag(100)? Auch hier wurden in der Literatur zwei Überstrukturen gefunden, welche bei Reduktion der Temperatur in eine bevorzugt auftretende Struktur übergehen. Dies konnte von Mugarza *et al.* in [76] gezeigt werden und wurde bereits bei der Vorstellung der Adsorptionsstruktur in Kap. 5.2 erläutert. Aus diesem Grund wird auch für die ML dieser beiden Systeme versucht die Kondotemperatur in Analogie zu Ag(110) zu bestimmen, was folgende Werte ergibt:

CuPc/Ag(100)  $T_{K,9}(T > 100 \text{ K}) = (302 \pm 48) \text{ K}$  und  $T_{K,10}(\text{gesamt}) = (362 \pm 26) \text{ K}$

NiPc/Ag(100)  $T_{K,11}(T > 93 \text{ K}) = (109 \pm 64) \text{ K}$  und  $T_{K,12}(\text{gesamt}) = (374 \pm 27) \text{ K}$ .

Ob es sich trotz der angegebenen Kondotemperaturen überhaupt um Kondosysteme handelt, ist noch nicht endgültig geklärt. Was jedoch in der Literatur zu finden ist, ist eine genauere Analyse dieser Systeme für den Fall einzelner Moleküle adsorbiert auf Ag(100). Hierzu wurden auch bereits die ebenfalls von Mugarza *et al.* in [113] bestimmten Kondotemperaturen ( $T_{K,CuPc} = 27 \pm 2 \text{ K}$  und  $T_{K,NiPc} = 29 \pm 2 \text{ K}$ ) in diesem Kapitel erwähnt.

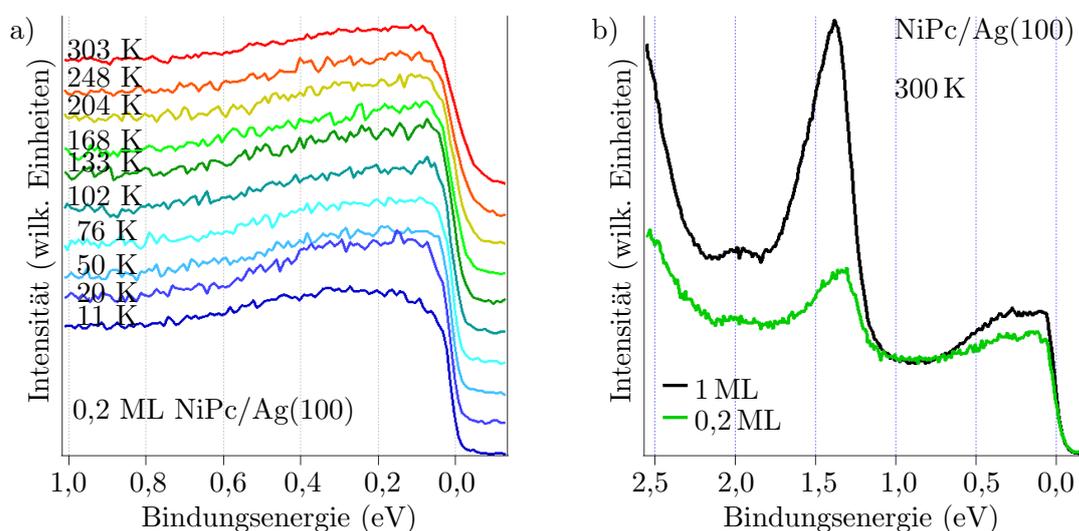
Kurz zusammengefasst konnten die Autoren in diesem Artikel zeigen, dass Einzelmoleküle von CuPc und NiPc auf Ag(100) bei einer Probertemperatur von  $T = 5 \text{ K}$  eine scharfe Kondoresonanz an der Fermikante gemessen mittels STS zeigen. CuPc liegt hierbei in einer Gesamtspinkonfiguration von  $S = 1$  vor, mit einem freien Elektron im  $\pi$ -Orbital des Liganden, also dem LUMO, und einem freien Elektron im  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Kupferzentralatoms. Dies führt zu einer Kopplung der beiden Spins wodurch neben der Kondoresonanz an der Fermikante auch die Singulett-Triplett-Anregung mit  $E_{\text{Bin}} = \pm 23 \text{ meV}$  zwischen Ligand und Metallatom als Nebenintensität auftritt. Es konnte jedoch nachgewiesen werden, dass für den bei  $T = 5 \text{ K}$  messbaren Kondoeffekt lediglich das ungepaarte Elektron des LUMO, welches durch Ladungstransfer vom Substrat auf dieses übergeht, beteiligt ist. Dies ist auch die Ursache weshalb sich laut Mugarza *et al.* für den Fall der Einzelmoleküle die Kondotemperaturen von CuPc und NiPc so stark ähneln, da NiPc mit einer Gesamtspinkonfiguration von  $S = 1/2$  ebenfalls ein freies Elektron aufgrund von Ladungstransfer vom Substrat im LUMO besitzt, welches demnach als lokale Störstelle fungiert und somit identisch zu CuPc ist.

Ein weiterer sehr interessanter Aspekt, welcher in diesem Artikel [113] und in der Dissertation von Cornelius Krull [114] untersucht wurde, ist der Übergang vom Einzelmolekül zum Cluster und welche Auswirkungen dies auf das Auftreten des Kondoeffekts hat. Diese Thematik spielt eine sehr wichtige Rolle im Vergleich zu den Daten dieser Dissertation, da ein Cluster mit vier nächsten Nachbarn (nN) der Konfiguration einer vollen ML, und somit einem direkt vergleichbaren System entspricht. Da es mit dem STM möglich ist, Moleküle über die Kristalloberfläche zu ziehen, konnten Mugarza *et al.* gezielt Strukturen mit variabler Anzahl an nN konstruieren. Hieraus ergaben sich folgende Ergebnisse [113, 114]:

1. Die Kondoresonanz verliert an Intensität beim Übergang von 0 zu 1 zu 2 nN und verschwindet komplett für mehr als 2 nN.
2. Die Entartung des LUMO wird ab 1 nN aufgehoben, wobei  $\text{LUMO}_A$  teilweise besetzt ist und das Kondosystem bildet und  $\text{LUMO}_B$  komplett im unbesetzten Bereich auftritt.

3. Eine weitere Erhöhung der  $nN$  lässt das  $LUMO_A$  näher an die Fermikante wandern, welches ab drei und mehr  $nN$  nicht mehr besetzt ist. Dies geht einher mit dem Verschwinden der Kondoresonanz aus Punkt 1.
4. Für 4  $nN$  erscheint ein neues scharfes Maximum bei einer Bindungsenergie von  $E_{Bin} \approx 80$  meV, wobei dessen Zustandsdichte sehr wahrscheinlich zwischen den Molekülen lokalisiert ist.

Vergleicht man nun diese vier Punkte mit den in dieser Dissertation präsentierten Daten, lässt sich auf den ersten Blick nur wenig Übereinstimmung finden. Im Falle der ML ist hierbei besonders rätselhaft, dass Mugarza *et al.* das LUMO bei  $T = 5$  K komplett im unbesetzten Bereich detektieren, während die hier präsentierten Daten dieses Orbital bei  $T \leq 80$  K als vollbesetzt vorweisen. Auf der anderen Seite zeigt sich in den STS-Messungen an der ML ein neues schmales Maximum bei  $E_{Bin} \approx 80$  meV, welches womöglich mit der schmalen Resonanz an der rechten Flanke des LUMO für  $T < 80$  K der hier vorgestellten Messungen in Bezug gebracht werden kann. Da aufgrund der aktuellen Datenlage jedoch keine definitiven Aussagen zu diesen Unterschieden zwischen STM- und PES-Messungen am Probensystem der ML gemacht werden können, wurde versucht die STS-Ergebnisse der Einzelmoleküle per PES zu reproduzieren.



**Abb. 5.15.:** a) Darstellung von 0,2 ML NiPc/Ag(100) im Valenzbandbereich des LUMO gemessen während des Einkühlvorgangs. Der bereits bei der kompletten ML vorgefundene Trend des Versatzes der Resonanz und des LUMO kann erahnt werden. b) Direkter Vergleich von 1 ML (schwarz) und 0,2 ML (grün) von NiPc/Ag(100) gemessen bei RT. Neben einer geringfügigen zu erwarteten Verschiebung des grünen Spektrums ist zusätzlich eine Reduktion der Intensitätsmaxima ersichtlich, was beides auf die geringere Bedeckung zurückzuführen ist.

Hierzu wurde eine Probe mit einer Bedeckung von 0,2 ML CuPc/Ag(100) hergestellt. Die entsprechenden Messungen des Übersichtsspektrums und der Messungen während des Einkühlvorgangs sind in Abb. 5.15 gezeigt. Mittels LEED-Aufnahmen konnte keinerlei Molekülordnung festgestellt werden, wodurch auftretendes Inselwachstum unwahrscheinlich ist. Hinzu kommt, dass Kröger *et al.* für das Wachstum von CuPc auf Ag(111) in [103] zeigen konnten, dass sich die Moleküle aufgrund von repulsiven intermolekularen Kräften bei geringer Bedeckung versuchen aus dem Weg zu gehen und erst ab 0,89 ML bei RT beginnen sich anzuordnen. Somit sollte dieses System den Messungen an Einzelmolekülen soweit wie möglich ähneln. Das Übersichtsspektrum in Abb. 5.15 b) zeigt im Vergleich zur ML deutlich die zu erwartenden Maxima. Diese sind aufgrund der geringen Bedeckung geringer in der Intensität und zumindest das HOMO ist nachweislich zu geringerer Bindungsenergie verschoben. Dieses Verhalten ist beispielsweise aus [103] bekannt und kann auf einen etwas geringeren Abstand zum Substrat zurückgeführt werden. In Abb. 5.15 a) sind die Messungen des vorderen Valenzbandes während des Einkühlvorgangs gezeigt. Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass die geringe Anzahl an Molekülen das Signal-zu-Rausch Verhältnis wesentlich verschlechtert. Nichtsdestotrotz kann auch hier der Versatz des LUMO bei Reduktion der Temperatur festgestellt werden, was bis auf das Fehlen des schmalen Maximums, welches jedoch vermutlich im Rauschen untergeht, mit dem hier gezeigten Verhalten der ML übereinstimmt. Somit kann auch für geringe Bedeckungen keine Übereinstimmung zwischen den hier gezeigten PES-Daten und den STS-Ergebnissen aus der Literatur gefunden werden.

Zusammenfassend konnte bis hierher gezeigt werden, dass der Versatz des schmalen Maximums auf Ag(100) nicht mit vergleichbaren STS-Daten aus der Literatur erklärt werden kann. Außerdem wurde bereits weiter oben vorgestellt, dass die Tieftemperatur-spektren für beide Oberflächen nicht mittels Schwingungsprogression angepasst werden können (vgl. [104]). Da jedoch Signale der hier verwendeten Moleküle, gemessen mittels Photoemission, in der Regel Halbwertsbreiten von ungefähr 500 meV vorweisen [74], ist die Liste der möglichen Ursachen begrenzt.

Ein relativ bekanntes Maximum der gesuchten Breite, welches zumindest auf Ag(100) am  $\bar{Y}$ -Punkt und auf Ag(111) am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt des sauberen Kristalls vorzufinden ist, ist der Oberflächenzustand. Marks *et al.* konnten jedoch in [119] für den Shokley-Zustand von Ag(111) zeigen, dass dieser für bedeckte ML von Molekülen mit ausgedehnten  $\pi$ -Orbitalen, ähnlich zu den hier verwendeten MePc, in den unbesetzten Bereich oberhalb der Fermikante geschoben wird. Außerdem kommt hinzu, dass die Winkelabhängigkeit des schmalen Maximums der des LUMO gleicht, was im nächsten Unterkapitel anhand der Messungen mittels k-PEEM vorgestellt wird. Somit kommt der Oberflächenzustand auch nicht in Frage, das vorliegende Verhalten zu erklären.

Bislang bleibt die wahrscheinlichste Erklärung für beide Substrate die, dass aufgrund der Temperaturreduktion und der daraus resultierenden Bevorzugung einer der beiden Überstrukturen eine Art Phasenübergang stattfindet, wodurch das LUMO zusammen mit dem schmalen Maximum stärker gebunden werden. Die Natur des schmalen Maximums selbst kann hiermit allerdings auch nicht erklärt werden und bleibt weiterhin unklar.

Ein wichtiger Aspekt, der möglicherweise zur Lösung des Rätsels beitragen könnte, wurde bis hierher noch nicht beachtet. Es handelt sich dabei um die Ordnung der Moleküle. Im SIAM geht man von einer einzelnen lokalen Störstelle aus, welche mit den Valenzelektronen der Umgebung in Wechselwirkung tritt, um den neuen Grundzustand des Systems zu bilden. Was passiert jedoch, wenn man anstelle einer einzigen Störstelle einen geordneten Film dieser ungepaarten Elektronen erzeugt? Betrachten wir das ganze zunächst mit Blick auf die typischen Vertreter dieser Theorie, die Schwerfermionensysteme wie z.B. CeCu<sub>6</sub>. CeCu<sub>6</sub> kann bei ausreichend hoher Temperatur trotz des für geordnete Kristalle stark vereinfachten Modells erstaunlich gut mittels SIAM beschrieben werden. Reduziert man jedoch die Temperatur unterhalb eine gewisse Kohärenztemperatur  $T^*$  mit  $T^* \ll T_K$ , beginnen die einzelnen Störstellen miteinander zu wechselwirken. Da für die Wellenfunktionen der f-Orbitale aufgrund ihrer starken Lokalisierung keine ausreichende Überlappung möglich ist, läuft diese Wechselwirkung indirekt über die, das magnetische Moment der f-Elektronen abschirmenden Ladungsträgerwolken. Diese bilden kohärente, sehr schwere Quasiteilchen, was weitreichende Folgen auf die Eigenschaften des Systems hat. Anstelle der logarithmischen Divergenz des Widerstandes nach Durchlaufen des Minimums bei Reduktion der Temperatur, was zu Beginn dieses Kapitels als prominentes Kondoproblem vorgestellt wurde, zeigt sich für geordnete Filme z.B. stattdessen eine quadratische Abhängigkeit, was dem Verhalten einer Fermiflüssigkeit entspricht. Insgesamt hat sich ein Wechsel der Eigenschaften des Probenystems von lokalisierten Störstellen zu Eigenschaften itineranter Quasiteilchen vollzogen. Theoretisch geht man hierbei vom SIAM über in das sogenannte periodische Anderson Modell (PAM), welches in Kap. 2.3 bereits kurz vorgestellt wurde [43–45]. Der dazugehörige Hamiltonoperator aus Gleichung 2.30 unterscheidet sich hierbei zum Hamilton des SIAM dadurch, dass die Valenzelektronen nun mit den am Gitterplatz  $i$  lokalisierten f-Elektronen wechselwirken. Dieser vermeintlich geringe Unterschied sorgt jedoch dafür, dass im Hamiltonoperator nun lokale Eigenschaften mit denen eines periodischen Gitters gleichzeitig auftreten, wodurch sich das Lösen dieser Gleichung als extrem schwierig darstellt. Doch wie äußert sich dieser Übergang zum periodischen Gitter experimentell? Um dies zu beantworten haben Tahvildar-Zadeh *et al.* in [120] die beiden Modelle (SIAM und PAM) miteinander verglichen. Die sich ergebenden Hauptmerkmale des PAM im Unterschied zum SIAM sind zum einen eine geringere Rate der Intensitätsänderung der Kondoresonanz bei Variation der Temperatur zusammen mit dem Bestehen der Kondoresonanz bis hin zu wesentlich höheren Temperaturen im

PAM. Außerdem dispergiert die Kondoresonanz, was zur Ausbildung von Bändern schwerer Quasiteilchen inklusive möglicher Bandlücken an der Fermikante führt. Mit den soeben kurz eingeführten Eigenschaften eines periodischen Gitters an Einzelelektronen-Störstellen könnte man das bei CuPc und NiPc auf Ag(100) und Ag(110) gezeigte Verhalten des Versatzes auch folgendermaßen interpretieren. Es sei jedoch betont, dass es sich hierbei um nicht nachgewiesene Spekulationen handelt, welche unbedingt weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet von theoretischer als auch experimenteller Seite benötigen.

Beginnend bei RT kann für alle 4 Systeme bereits die Kondoresonanz an der Fermikante ausgemacht werden. Hierbei befindet man sich in der Größenordnung von  $T_K$  oder etwas darüber, da wie in [120] gezeigt wurde die Kondoresonanz im PAM weit über  $T_K$  ersichtlich ist. Reduktion der Temperatur bis  $T \approx 100$  K führt zunächst zu einer deutlicheren Ausprägung der Kondoresonanz, wobei die Abnahme der Halbwertsbreite weniger ausgeprägt verläuft wie im SIAM erwartet. Auch dies wurde von Tahvildar-Zadeh *et al.* in [120] für das PAM bestätigt. Im Bereich von  $T < 100$  K beginnen allmählich die Kohärenzeffekte des Gitters zum Tragen zu kommen und es zeigt sich ein Band schwerer Quasiteilchen, mit gleichzeitigem Öffnen einer Bandlücke an der Fermikante, wodurch das LUMO zusammen mit der Kondoresonanz zu höherer Bindungsenergie verschoben wird. Die dabei erwartete Doppelbesetzung des LUMO wird aufgrund der Coulombabstoßung  $U$  verhindert. Begünstigt wird das ganze dadurch, dass es sich bei den Elektronen der Störstellen nicht, wie im Fall der Schwerfermionen-Systeme um stark abgeschirmte 4f bzw. 5f Elektronen handelt, sondern zum Hauptbestandteil um das  $\pi$ -Orbital bildende 2p Valenzelektronen. Auch für diese ergibt sich für benachbarte Moleküle eine geringe laterale Wechselwirkung, welche jedoch durch die Hybridisierung mit dem Substrat verstärkt wird. Wießner *et al.* konnten hierzu für PTCDA/Ag(110) eine Banddispersion des LUMO von bis zu 230 meV nachweisen, welche durch die Kopplung der Moleküle über das Substrat in der Molekülebene zustande kommt [121].

Bis hierher wurden lediglich winkelintegrierte Spektren der verwendeten Probensysteme in Abhängigkeit der Temperatur vorgestellt. Um nun weitere Informationen über die verwendeten Probensysteme zu erhalten, welche möglicherweise die Existenz eines periodischen Gitters anhand einer Dispersion nachweisen können, werden im nun folgenden Abschnitt winkelaufgelöste Daten vorgestellt und diskutiert.

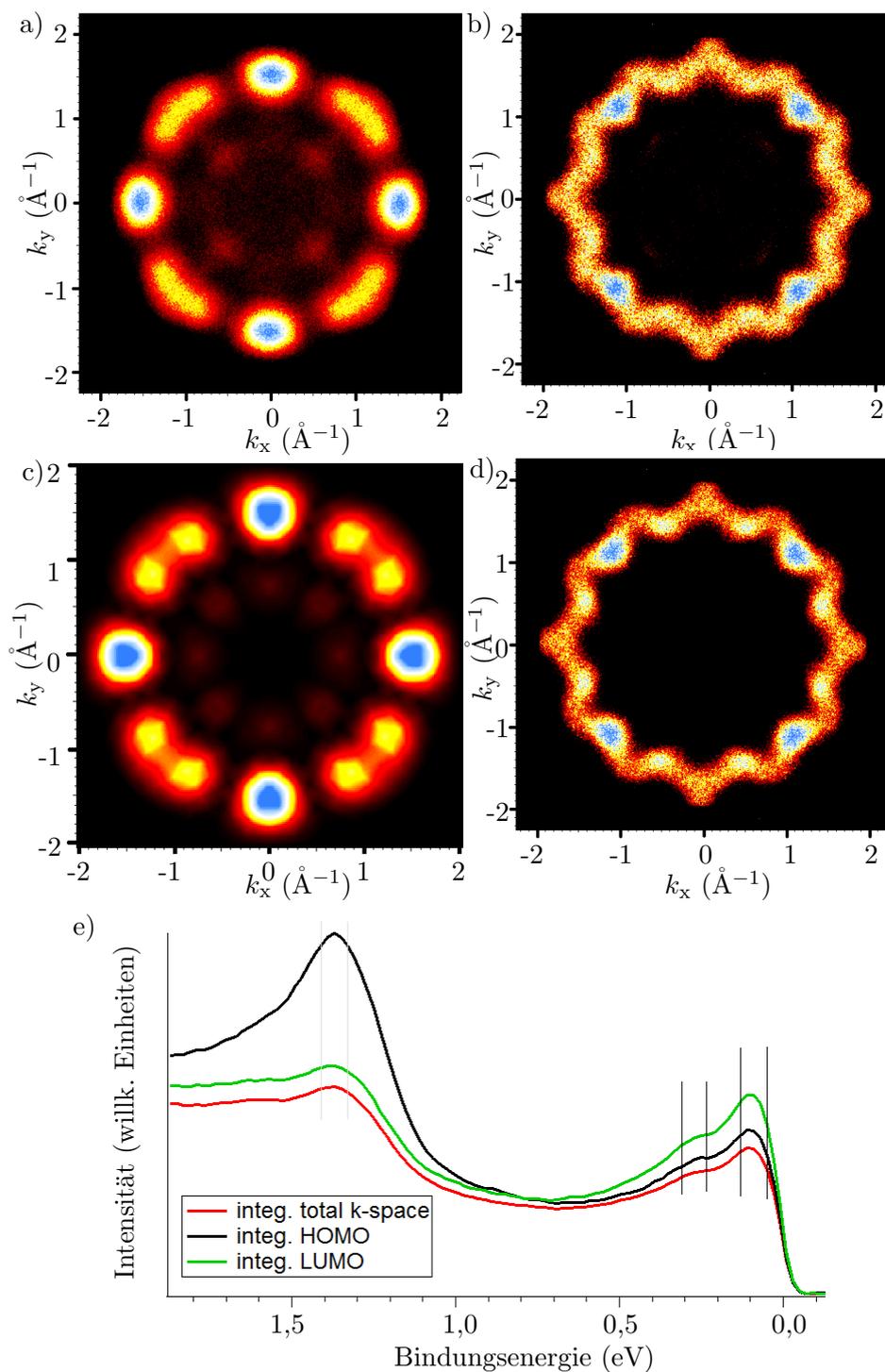
## 5.4. Winkelaufgelöste Valenzbandspektren

Nach der Auswertung der winkelintegrierten Datensätze, welche im Labor in Würzburg erstellt wurden, geht es im nun folgenden Abschnitt darum, weitere Informationen über das Probensystem der MePc auf Ag-Oberflächen in Bezug zu starken Korrelationen anhand

von winkelaufgelösten Daten zu erhalten. Hierbei sollte beispielsweise versucht werden, folgende Fragen zu beantworten: Was ist die Ursache für den Versatz des LUMO und der Resonanz bei tiefen Temperaturen? Zeigt Ag(100) und Ag(110) überhaupt den Kondo-Effekt und ist das teilbesetzte LUMO hierbei als Hybridisierungspartner auszumachen? Zeigen diese Oberflächen womöglich Dispersion der schweren Quasiteilchenbänder mit Hinweisen auf Effekte eines periodischen Gitters? Die hierzu verwendeten Datensätze wurden auf externen Messzeiten, zum einen am Impulsmikroskop des Max-Planck-Institutes für Mikrostrukturphysik in Halle und am NanoESCA am Synchrotron Elletra in Triest aufgenommen, wobei letztere in Kap. C des Anhanges aufgrund von fehlender Zusatzinformation aus den Ergebnissen verschoben wurde. Da insbesondere bei Messzeiten an externen Einrichtungen die Zeit immer einen limitierenden Faktor darstellt, wurde versucht, durch gezielte Auswahl an Molekül/Substrat Kombinationen die gesuchten Informationen zu erhalten, da es nicht möglich gewesen wäre, alle Permutationen zu messen. Den Anfang macht hierbei CuPc/Ag(100) mit Messungen durchgeführt am Impulsmikroskop am MPI Halle.

### CuPc/Ag100

Die experimentellen Details des Impulsmikroskops in Halle sind bereits in Kap. 3.1.4 dargestellt. Zur Probenpräparation wurden die gleichen Verdampfer des Würzburger Labors inklusive identischer Molekülsubstanz verwendet. Die ML wurde durch direktes Aufdampfen erzeugt und die LEED-Struktur ergab das bereits weiter oben vorgestellte Muster. Nach der Präparation, welche bei RT geschah, wurde die Probe ins Mikroskop transferiert, welches bereits mittels flüssigem Helium auf Basistemperatur gebracht wurde. Somit ist die Probe in kürzest möglicher Zeit von RT auf  $T_{\text{Basis,Halle}} = 20 \pm 5 \text{ K}$  gebracht worden. Die Angabe der Temperatur im dortigen Labor entspricht im Rahmen des Fehlers der Proben-temperatur, da aufgrund des in Halle entworfenen Probenhaltersystems die Temperatur fast direkt am Kristall selbst gemessen wird. Bislang konnten für CuPc/Ag(100), im Gegensatz zu NTCDA/Ag(111) (vgl. [74]) keine Unterschiede durch schnelles und langsames Einkühlen festgestellt werden. In Abb. 5.16 sind die Impulskarten des HOMO a) gemessen und c) simuliert, die des LUMO in b) und der Resonanz in d) und die dazugehörige EDC in e) dargestellt. Hierbei wurde der Datensatz entsprechend der Symmetrie des Ag(100) Substrates jeweils viermal um  $90^\circ$  rotiert und aufsummiert. Durch diese Methode ist es möglich, die Asymmetrie aufgrund des  $\vec{A} \cdot \vec{k}$ -Faktors auszugleichen und die Statistik zu verbessern. Man muss sich dabei allerdings bewusst sein, dass durch die Symmetrisierung kleinere Details, insbesondere wenn deren Ursprung auf den  $\vec{A} \cdot \vec{k}$ -Faktor zurückzuführen ist, ausgelöscht werden können, was von Graus *et al.* in [122] gezeigt werden konnte. Bei einem Vergleich der Rohdaten mit den hier gezeigten symmetrisierten Daten konnte je-



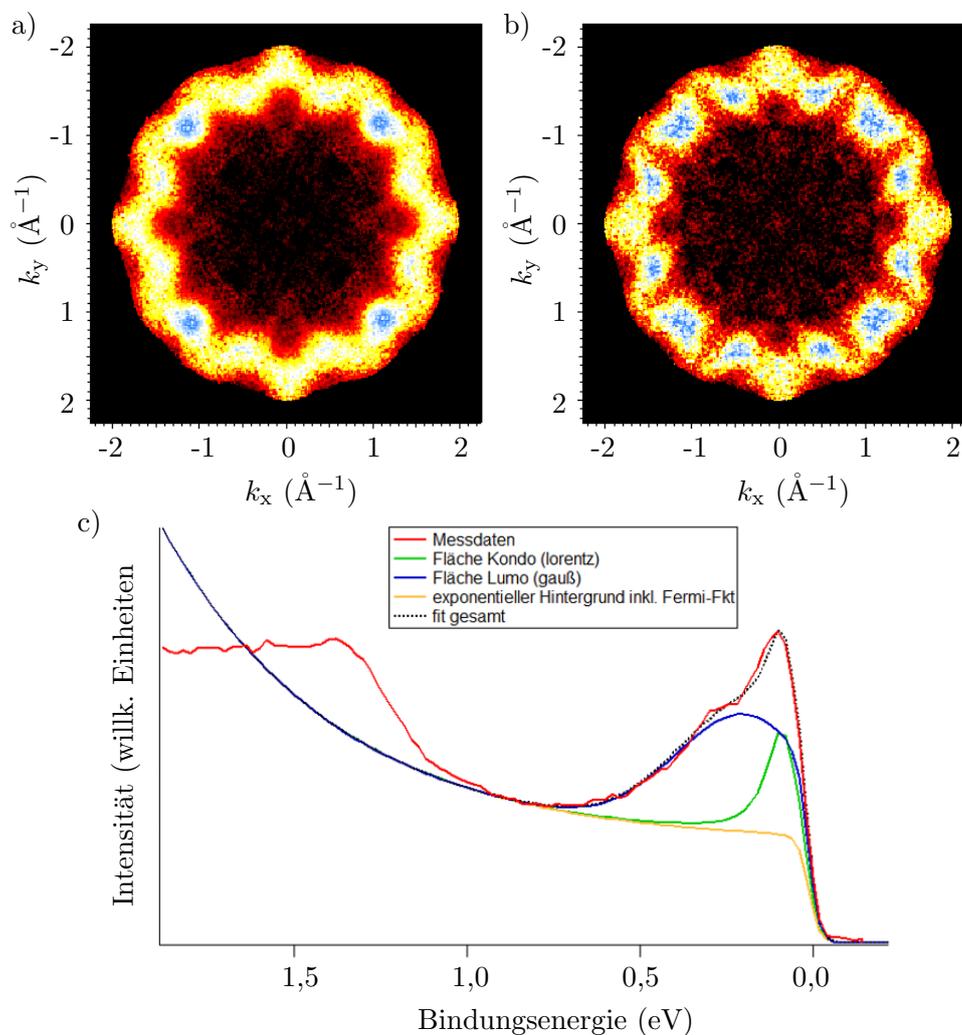
**Abb. 5.16.:** Impulskarten (vierfach symmetrisiert) und Valenzbandspektrum einer ML CuPc/Ag(100) gemessen am Impulsmikroskop in Halle bei einer Proben­temperatur von  $T_{\text{Basis,Halle}} = 20 \pm 5$  K. a) gemessene Impuls­karte des HOMO, b) gemessene Impuls­karte des LUMO, c) Simulation des HOMO zur Bestimmung des Winkel der Moleküle bezüglich der Hochsymmetrierichtung des Substrates, d) gemessene Impuls­karte der Resonanz und e) Valenzbandspektrum erstellt aus dem Datensatz der Impuls­karten integriert über den gesamten  $k$ -Raum (rot), auf dem Intensitätsmaximum des HOMO (schwarz) und auf dem Intensitätsmaximum des LUMO (grün).

doch für dieses System im Rahmen der Auflösung kein Unterschied ausgemacht werden. In Kap. 2.1 wurde gezeigt, dass die gemessenen Impulskarten unter gewissen Bedingungen mit dem Quadrat der fouriertransformierten Wellenfunktion des Moleküls im Realraum gleichgesetzt werden können. Dieses Wissen angewandt, wurde in Abb. 5.16 versucht, durch Vergleich der Messung mit einer Simulation den Rotationswinkel der CuPc Moleküle gegenüber den Hochsymmetrieachsen des Substrates zu bestimmen. Hierbei ergab sich ein Verdrehen der Moleküle gegenüber der [011]-Richtung des Ag-Kristalls von  $\pm 28^\circ$ , was mit der Literatur sowohl fürs STM [76] als auch für PES-Messungen [107] übereinstimmt. In Abb. 5.16 ist die Impulskarte des LUMO in b) und die der schmalen Resonanz in d) gezeigt. In der darunterliegenden EDC ist hierzu das jeweilige Bindungsenergiefenster markiert, über welches zur Erstellung der HOMO, LUMO und Resonanz Impulskarte integriert worden ist. Auf den ersten Blick sehen beide Verteilungen bis auf geringe Intensitätsunterschiede identisch aus. Geht man nun davon aus, dass es sich bei der schmalen Resonanz tatsächlich um das Merkmal des Kondoeffekts handelt, können daraus weitere Schlüsse gezogen werden.

Im Hybridisierungsterm des Anderson-Hamiltonian aus Gl. 2.27 besitzt das Übergangsmatrixelement  $V_{m\sigma}(\vec{k})$  zwischen lokaler Störstelle und Valenzband eine explizite  $\vec{k}$ -Abhängigkeit. Dies liegt daran, dass die virtuellen Elektronenhüpfprozesse nur an den Stellen in  $\vec{k}$  stattfinden können, an denen beide Teilhaber freie/besetzte Zustände vorweisen. Da die Impulskarte der Resonanz in erster Näherung identisch zu der des LUMO ist, kann dadurch das LUMO als Ursache des Kondoeffekts und somit der Spin des ungepaarten Elektrons im LUMO als Ursprung der Störstelle im Sinne des SIAM verifiziert werden. Diese Schlussfolgerung wurde ebenfalls von Mugarza *et al.* in [113] durch Vergleich der  $dI/dV$ -Karten des LUMO und der Kondoresonanz an Einzelmolekülen mittels STM getroffen.

Kommen wir noch einmal zurück zur Hypothese der winkelintegrierten Daten. Dort wurde erläutert, dass der Versatz des LUMO und der Resonanz möglicherweise durch die Ausbildung eines periodischen Gitters im Sinne des PAM gedeutet werden kann. Hierbei öffnet sich durch die Ausbildung der Bänder der Quasiteilchen eine Bandlücke am Fermi-niveau, wodurch die beiden Zustände zu höheren Bindungsenergien verschoben werden. In [123] fanden Danzenbächer *et al.* für eine CePd<sub>3</sub>-Probe mittels winkelaufgelöster Photoemission eine Variation der Intensität des Kondomaximums in Abhängigkeit des Wellenvektors heraus. Dieses Verhalten kann laut der Autoren nicht im Sinne des SIAM erklärt werden, weshalb dies Anzeichen für die Bildung eines periodischen Gitters sind und eine Erweiterung des theoretischen Modells hin zum PAM notwendig machen.

Um nun zu überprüfen, ob in dem hier präsentierten Fall ebenfalls Unterschiede in  $k_{||}$  zwischen LUMO und Resonanz ausgemacht werden können, wurde eine Fitroutine ähnlich



**Abb. 5.17.:** Mittels Kurvenanpassung erstellte Impulskarten einer  $90^\circ$ symmetrisierten und auf  $256 \times 256$  Pixel gemittelten ML CuPc/Ag(100) gemessen am Impulsmikroskop in Halle bei einer Proben­temperatur von 20 K. a) Gezeigt ist die Fläche der an das jeweilige LUMO-Maximum angepassten Gaußkurve an jedem Pixel. b) Gezeigt ist die Fläche der an das jeweilige Kondo-Maximum angepassten Lorentzkurve an jedem Pixel. c) Beispielhafte EDC eines Pixels zur Erstellung der Impulskarten aus a) und b). Gezeigt ist der Verlauf der extrahierten EDC (rot) inklusive Anpassungskurven für das LUMO (blau), die Kondoresonanz (grün), den exponentiellen Hintergrund hauptsächlich aufgrund der Silbervalenzelektronen (gelb) und die Summe aller Bestandteile (schwarz gestrichelt).

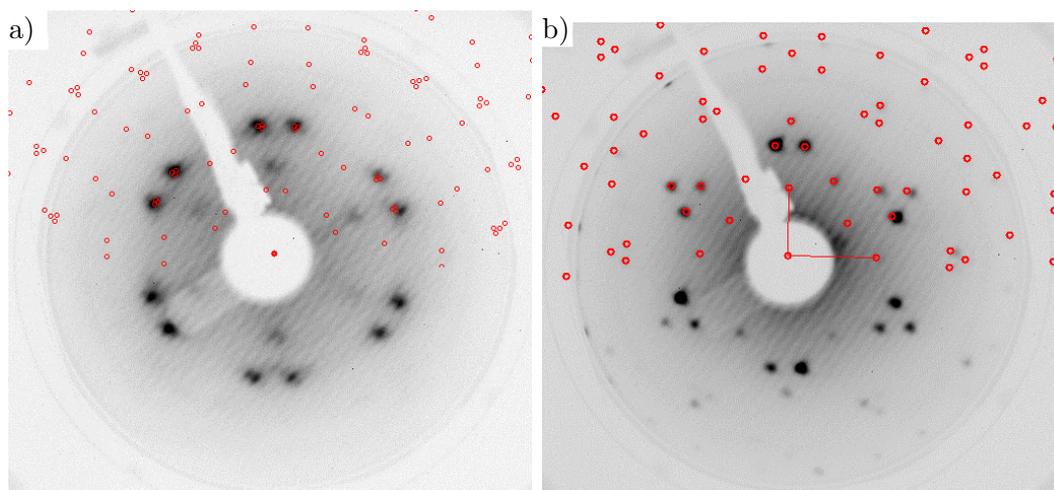
zu der in Kap. 5.3 angewandt. Hierzu wurde der 1024 x 1024 Pixel große Datensatz auf 256 x 256 Pixel durch Mittelwertbildung verkleinert, wodurch gleichzeitig das Signal-zu-Rauschverhältnis der einzelnen EDC verbessert wurde. Anschließend wurde an jedem der über 65000 Pixel eine EDC extrahiert und die Anpassungsfunktion, bestehend aus einem exponentiellem Untergrund, einer Gaußkurve für das LUMO, einer Lorentzkurve für die Resonanz und einer Fermifunktion, darauf angewandt. Da besonders außerhalb des Photoemissionshorizonts, was in den Impulskarten durch die schwarze Umrandung ersichtlich ist, diese Anpassungskurve aufgrund des fehlenden Signals keinen Sinn macht, musste das Maximum jeder EDC einen bestimmten Schwellenwert überschreiten, um die Anpassungsroutine auszulösen. Da trotz dieses Schwellenwertes die Anzahl der EDC pro Impulskarte immer noch sehr groß ist, wurde darauf verzichtet, die experimentelle Auflösung mittels Faltung vorzugeben, wie dies in Kap. 5.3 für einzelne Kurvenverläufe durchgeführt werden konnte. Ein weiterer Unterschied zu den Messungen des Würzburger Labors liegt darin, dass bei den hier gezeigten Datensätzen die Temperatur immer konstant gehalten wurde. Somit konnten die Halbwertsbreiten des LUMO und der Resonanz für die Anpassungsroutine konstant gehalten werden. In Abb. 5.17 sind als Resultat die Fläche der Gauß- und der Lorentzkurve zusammen mit einer beispielhaften EDC inklusive angepasster Verläufe gezeigt. Die Farbskala wurde derartig gewählt, dass die Maximalwerte in Blau erscheinen und über gelb und rot bis zum Minimalwert in Schwarz die Werte linear abnehmen. Wie deutlich zu erkennen ist, bestehen zwischen LUMO und Resonanz deutlich erkennbare Unterschiede, was man bereits in den symmetrisierten Rohdaten erahnen konnte. Am deutlichsten fällt auf, dass im Falle des LUMO lediglich vier kleine Bereiche Maximalintensität (blau) vorweisen und der Rest des Signals deutlich schwächer erscheint (gelb). Im Gegensatz hierzu liegen bei der Impulskarte der Resonanz auf dem gesamten  $k_{||}$  Bereich des Molekülsignals Abschnitte gleicher Intensität vor, was ebenfalls in Blau dargestellt ist. Dieses Ergebnis zeigt einen physikalisch sehr interessanten Sachverhalt auf, wenn man davon ausgeht, dass die auftretende Resonanz aufgrund des Kondoeffektes entsteht. In diesem Fall weist der Unterschied zwischen den Impulskarten des LUMO und der Kondoresonanz auf eine Wellenvektorabhängigkeit des Matrixelementes des Elektronenhüpfprozesses zwischen Störstelle und Valenzband hin. Das bedeutet, wie bereits in der Literatur auch bestätigt, dass der ungepaarte Spin des teilbesetzten LUMO von CuPc/Ag(100), die dem f-Orbital der Schwerfermionensysteme entsprechende Störstelle im Kondomodell darstellt. Da nun aber die Intensitätsverteilung der Kondoresonanz im  $\vec{k}$ -Raum, mit der des LUMO nicht komplett übereinstimmt, müssen hierfür physikalische Ursachen existieren, die diesen Unterschied hervorrufen. Eine Möglichkeit, welche bereits in Kap. 5.3 für die Erklärung des Versatzes für dieses System in Frage kam, ist die Ausbildung kohärenter Quasiteilchen aufgrund der periodischen Anordnung und der daraus folgenden Wechselwirkung der Störstellen. Genau diese Quasiteilchen könnten aufgrund

ihrer möglichen Dispersion in der Lage sein, den hier in den Impulskarten auftretenden Unterschied zwischen LUMO und Kondoresonanz zu erzeugen.

Somit konnten für dieses Probensystem bereits zwei Anomalien ausgemacht werden, welche im Rahmen des SIAM nicht erklärt werden können. Ein Übergang zum periodischen Gitter mit der Erweiterung zum PAM ist allerdings in der Lage, das gezeigte Verhalten zu erklären. Warum jedoch der in Würzburg reproduzierbar auftretende Versatz in den in Halle gemessenen Daten nicht auftritt, konnte nicht endgültig geklärt werden. Da die Messungen in Halle jedoch zeitlich vor der Entdeckung des Versatzes durchgeführt wurden und es danach nicht mehr möglich war, dort zu messen, konnte auch nicht explizit bei der Wahl der Messparameter darauf geachtet werden. So wurde z.B. in Halle aufgrund der benötigten Statistik in den Impulskarten eine Auflösung von  $\Delta_{\text{Aufl.Halle}} = 70 \pm 10 \text{ meV}$  gewählt, was einen Faktor zwei größer ist, als die der Messungen im Würzburger Labor. Hinzu kommt, dass sich aufgrund der beschränkten Messzeit auf die Gewinnung von Datensätzen bei tiefster Temperatur konzentriert wurde. Somit existieren keine temperaturabhängigen Daten, bei welchen möglicherweise auch trotz der größeren Auflösung, ein Versatz hätte festgestellt werden können.

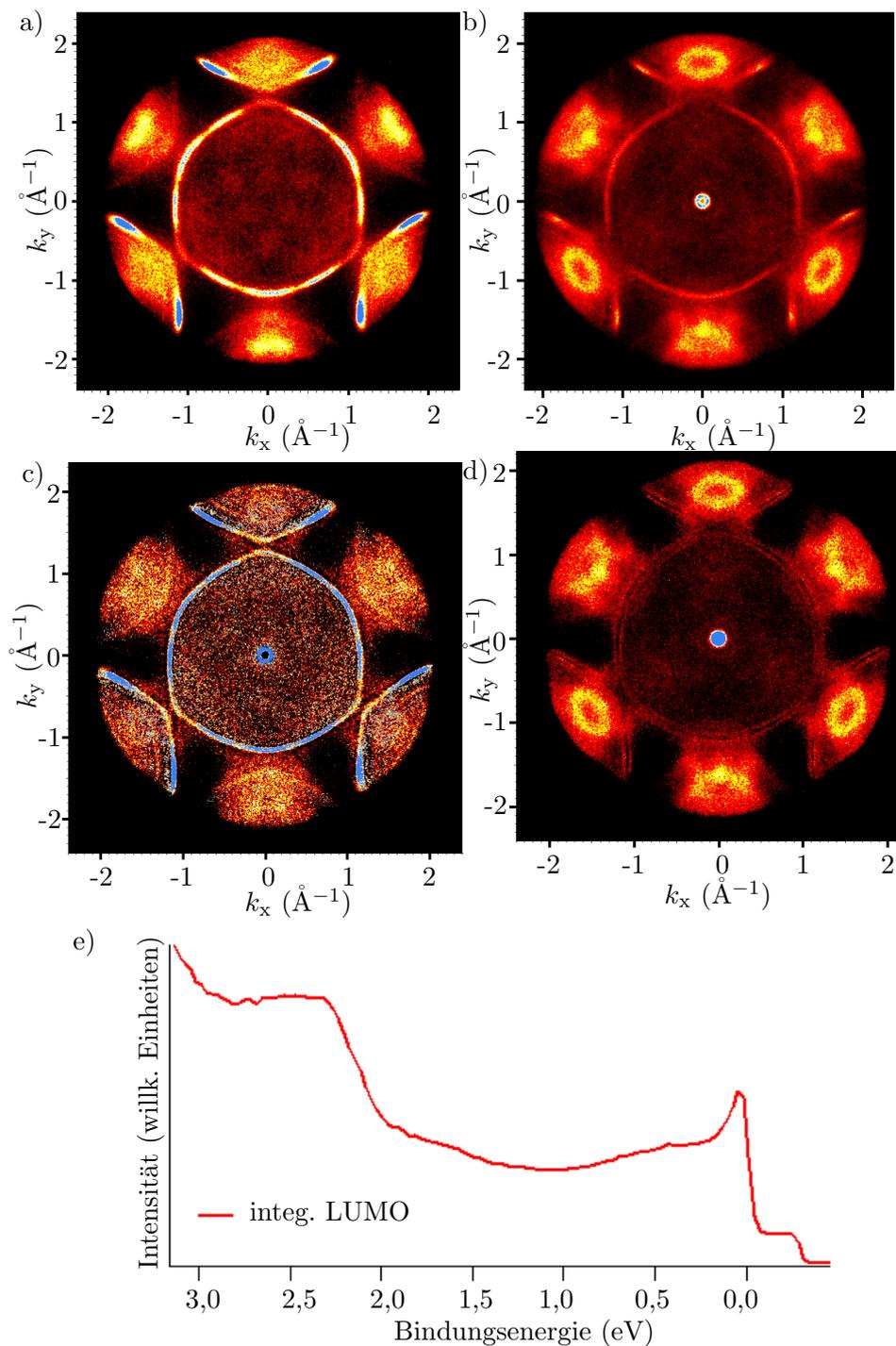
## NTCDA /Ag111

Ein weiteres Molekül, welches zwar nicht zu der Gruppe der MePc gehört, jedoch bereits mehrfach in diesem Kapitel aufgrund des auftretenden Kondoeffekts erwähnt wurde, ist NTCDA (*1,4,5,8-Naphtalin-Tetracarbonsäure-Dianhydrid*) adsorbiert auf Ag(111). Auch dieses System konnte in Halle am Impulsmikroskop gemessen werden, was im folgenden Unterkapitel vorgestellt wird. Bei der Präparation der Probe ( $T_{\text{Verdampfer}} = 210^\circ \text{C}$  für  $t = 10 \text{ min}$ ) wurde zunächst eine Schicht mit etwas über einer ML aufgedampft, wodurch sich eine Adsorptionsstruktur ergab, welche in der Literatur als komprimierte ML bezeichnet wird [124], was in Abb. 5.18a) gezeigt ist. Die zusätzliche diffuse und nur schwach erkennbare Intensität jeweils innerhalb der sechs doppelkartartigen Reflexe, welche durch die simulierte Überstruktur der komprimierten ML nicht abgedeckt wird, lässt sich sehr wahrscheinlich auf die Bedeckung von etwas über einer ML zurückführen. Ein anschließendes Tempern der Probe auf  $T_{\text{temper}} = 130^\circ \text{C}$  für 5 min sorgte für die Desorption der Moleküle aus der zweiten oder höheren Lagen, wodurch sich die Überstruktur der relaxierten ML ergab (siehe Abb. 5.18b)). Da in [125, 126] mittels STM und LEED gezeigt werden konnte, dass die relaxierte ML nur bis zu einer Bedeckung von 0,8 ML auftritt, ist davon auszugehen, dass durch das angewandte Tempern auch einige Moleküle der ersten Lage desorbiert wurden, wodurch in den hier folgenden Messungen, eine Bedeckung von 0,8 ML hergestellt wurde. Schöll *et al.* konnten in [75] für diese Struktur der relaxierten ML NTCDA/Ag(111) einen reversiblen Phasenübergang von geordneter zu ungeordneter



**Abb. 5.18.:** a) LEED-Bild einer komprimierten ML NTCDA/Ag(111) mit einer inkommensurablen Überstrukturmatrix von  $(3,97 \quad 6,52 / -2,98 \quad 0,58)$  eingezeichnet in Rot. b) LEED-Bild einer relaxierten ML NTCDA/Ag(111) erhalten durch Tempern der Schicht aus a) bei  $130^\circ\text{C}$  für 5 min mit einer kommensurablen Überstrukturmatrix von  $(4,00 \quad 0,00 / 3,00 \quad 6,00)$  eingezeichnet in Rot.

Phase durch langsames Abkühlen von RT bis hin zu 130 K nachweisen. Dieser Übergang hat außerdem zur Folge, dass in der ungeordneten Phase das LUMO komplett unter die Fermienergie verschoben wird, wodurch die Kondoresonanz verschwindet. Zirotz *et al.* untersuchten in [74] die auftretende Kondoresonanz und stellten fest, dass der Übergang in die ungeordnete Phase durch schnelles Abkühlen der Probe vermieden werden kann. Hierdurch ändert sich die Bindungsenergie des LUMO nur geringfügig und somit bleibt auch bei Temperaturen von  $T \leq 130^\circ$  die Kondoresonanz erhalten. Diese Methode wurde für die nun folgenden Messergebnisse ebenfalls angewandt, indem analog zu CuPc/Ag(100) die Präparation zunächst bei RT durchgeführt wurde und die Probe im Anschluss in das sich bereits auf Basistemperatur befindende Mikroskop transferiert wurde. In Abb. 5.19 ist in e) die EDC der Übersichtsmessung gezeigt, in der die Maxima von links beginnend, dem HOMO, LUMO und der Kondoresonanz zugeordnet werden können. Im weiteren Verlauf wurde sich auf den vorderen Bereich des Valenzbandes konzentriert, weshalb die beiden Impulskarten lediglich das LUMO in a) und die Kondoresonanz in b) darstellen. Auch hier wurden die Messdaten der Substratgeometrie entsprechend symmetrisiert. Hierbei liegt für Silber, welches kubisch flächenzentriert kristallisiert, bei einer (111)-Oberfläche in der ersten Lage eine  $60^\circ$  Symmetrie vor. Bezieht man jedoch die zweite Lage mit in die Betrachtung ein, reduziert sich diese Symmetrie auf lediglich  $120^\circ$ , was in den hier vorliegenden Messdaten eindeutig anhand der sp-Bänder des Silbersubstrates ersichtlich wird. In Abb. 5.19 sind zusätzlich die jeweiligen Impulskarten des Fits des LUMO in c) und der Kondoresonanz in d) dargestellt, welche identisch zu CuPc/Ag(100) des vorherigen



**Abb. 5.19.:** Impulskarten (dreifach symmetrisiert) und Valenzbandspektrum einer ML NTC-DA/Ag(111) gemessen am Impulsmikroskop in Halle bei einer Proben­temperatur von  $T_{\text{Basis,Halle}} = 20 \pm 5$  K. a) gemessene Impulskarte des LUMO, b) gemessene Impulskarte der Kondoresonanz, c) Darstellung der Fläche des gaußförmigen Maximums des LUMO angepasst an die EDC eines jeden Pixels der Impulskarte d) Darstellung der Fläche des lorentzförmigen Maximums der Kondoresonanz angepasst an die EDC eines jeden Pixels der Impulskarte e) Valenzbandspektrum erstellt aus dem Datensatz der Impulskarten integriert über auf dem Intensitätsmaximum des LUMO.

Abschnitts durch Darstellung der Fläche des gauß- und lorentzförmigen Maximums der einzelnen EDC erzeugt wurden. Da in diesem Fall der Fit jedoch zum größten Teil das reproduziert, was bereits in den Messdaten ersichtlich ist, beginnen wir zunächst mit deren Betrachtung. Das LUMO des NTCDA/Ag(111) besteht aus sechs Intensitätsstrukturen, welche durch den Photoemissionshorizont abgeschnitten werden. Drei dieser Strukturen werden hierbei durch die sp-Bänder des Substrates auf der Innenseite umrandet, wodurch sich die 3-fache Rotationssymmetrie des Datensatzes ergibt. Ein Blick auf die Impulskarte der Kondoresonanz zeigt zunächst grundsätzlich eine dem LUMO sehr ähnliche Struktur, wobei einige Unterschiede vorliegen. Zum einen zeigt sich am  $\Gamma$ -Punkt in der Mitte des Bildes eine kreisförmige Intensität. Diese kann auf den Shockley-Zustand des unbedeckten Silbers zurückgeführt werden, welcher aufgrund einer die Oberfläche nicht vollständig bedeckenden Molekülschicht an der Fermikante zu finden ist. Da jedoch wie in [126] erläutert, die relaxierte ML von NTCDA/Ag(111) bereits aber einer Bedeckung von 0,1 ML aufgrund von Inselwachstum der Moleküle auftritt, ist der Oberflächenzustand trotz deutlicher Struktur im LEED-Bild nicht verwunderlich. Es scheint als ob durch das hier angewandte Temper-Verfahren freie Stellen auf der Silberoberfläche entstanden sind, an denen sich der Shockley-Zustand im besetzten Bereich ausbilden kann.

Ein weiterer Unterschied zwischen den Impulskarten des LUMO und der Kondoresonanz ist die ovale Intensitätsstruktur, welche an den Stellen in  $k_{||}$  auftritt, an denen die Silberbänder die Intensität des LUMO umranden. Um zu überprüfen, ob diese Struktur wirklich auf das schmale Maximum der Kondoresonanz zurückzuführen ist, wurde auch dieser Datensatz der Anpassungsroutine unterzogen, bei der die Fläche der auftretenden Intensitäten jeder EDC, direkt den entsprechenden Stellen in  $k_{||}$  zugeordnet werden können. Hierbei bestätigt sich in der mittleren Reihe von Abb. 5.19 sehr deutlich die Vermutung, dass diese ovalen Strukturen aufgrund der Kondoresonanz zustande kommen. Da jedoch sowohl die Kondoresonanz der Moleküle als auch der Oberflächenzustand des Substrates anhand der Halbwertsbreite ein sehr ähnliches Maximum darstellen und zudem beide an der Fermikante in einer in  $k_{||}$  mehr oder weniger runden Ringform erscheinen, muss der Oberflächenzustand als Ursache zunächst ausgeschlossen werden. Eine prinzipielle Möglichkeit, den Shockley-Zustand, oder im Allgemeinen jedes Signal in  $k_{||}$  zu verschieben, ist durch Rückfaltung an der Überstruktur der Moleküle. Diese Umklappprozesse treten auf, da sich durch die Vergrößerung der Wigner-Seitz-Zelle des Gesamtsystems (Molekül plus Substrat) im Realraum, die Brillouinzone im k-Raum um den reziproken Faktor verkleinert. Graus *et al.* konnten in [67] für Coronen auf Au(111) zeigen, dass es für dieses System zur Rückfaltung der Substratbänder an der molekularen Überstruktur kommt, und dass diese für die auftretende unbekannte Struktur in den Impulskarten verantwortlich gemacht werden kann. Es gibt jedoch zwei Fakten, die in dem hier präsentierten Fall von NTCDA/Ag(111) gegen Rückfaltungen als Ursache der ovalen Intensität

sprechen. Zum einen tritt das Signal durch Rückfaltung in unveränderter Form an anderer Stelle in  $k_{||}$  wieder auf. Die hier vorliegenden Ringstrukturen des Shockley-Zustandes und der Kondoresonanz ähneln sich jedoch weder in der Symmetrie des Ringes (rund und oval) noch in der Größe. Zum anderen ist ein markantes Merkmal der Rückfaltung das wiederholte Auftreten der Substratbänder. Dieses fehlt in den hier gezeigten Messungen komplett. Beide Punkte zusammen machen es sehr unwahrscheinlich, dass der ovale Ring durch Rückfaltung des Shockley-Zustandes an die Stelle der Kondoresonanz verschoben wird.

Ein wahrscheinlicheres Szenario, welches jedoch im Rahmen dieser Dissertation nicht endgültig nachgewiesen werden konnte, sind ebenfalls Einflüsse starker Korrelationen. Auch für dieses Probensystem wäre eine Wellenvektorabhängigkeit des Matrixelements des Elektronenhüpfprozesses zwischen der Störstelle (LUMO) und dem Valenzband des Substrates möglich, wie es auch schon für CuPc/Ag(100) diskutiert wurde. Auch hier kann es sein, dass aufgrund der Ordnung der Moleküle/Störstellen der Kondoeffekt nicht mehr ausreichend im Rahmen des SIAM beschrieben werden kann und aufgrund der Wechselwirkung der Störstellen untereinander ein Wechsel zu einem periodischen Modell wie dem PAM nötig ist.

## 5.5. Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurden die Probensysteme CuPc und NiPc auf den drei Silberoberflächen (100), (110) und (111) mit einer Schichtdicke von zumeist 1 ML näher betrachtet. Hierbei lag der Fokus auf der Untersuchung auftretender energetisch schmaler Intensitätsmaxima, welche mit Vielteilcheneffekten und Kondophysik in Verbindung gebracht werden können. Zu Beginn dieses Kapitels wurde versucht, dem Leser durch eine allgemeine Einführung in das Themengebiet den Einstieg zu erleichtern. Zudem wurden die angeführten Beispiele verwendet, um die für den Kondoeffekt charakteristischen Größen und Parameter vorzustellen. Anschließend wandte sich der Fokus zurück zu den eigentlichen Probensystemen und es konnte deren Wachstumsstruktur anhand von LEED-Aufnahmen und unter Zuhilfenahme der Literatur vorgestellt werden. Nach der Bestimmung der geometrischen Struktur folgte die Charakterisierung elektronischer Strukturen anhand von winkelintegrierten Valenzbandspektren bei RT und Basistemperatur. Hierbei zeigte sich lediglich bei NiPc/Ag(111) ein temperaturabhängiges Verschwinden/Erscheinen eines Maximums direkt neben dem HOMO, dessen Winkelverteilung anhand von Impulskarten mit dem HOMO übereinzustimmen scheint. Die Ursache für das gegenläufige Verhalten durch Abkühlen, welches bei Elettra bzw. im Würzburger Labor festgestellt werden konnte, wurde im Rahmen dieser Dissertation nicht gefunden.

Neben dieser Besonderheit konnte bei allen sechs Proben ein energetisch schmales Maximum an der Fermikante festgestellt werden. Dieses kann auf Ag(111) in Übereinstimmung mit der Literatur durch Auswertung der FWHM in Abhängigkeit der Temperatur dem Kondoeffekt zugeordnet werden. Auf Ag(100) und Ag(110) hingegen wandert das Maximum inklusive LUMO mit sinkender Temperatur zu höherer Bindungsenergie. Dieses Verhalten ist unerwartet und konnte in der aktuellen Literatur, z.B. Einzelmoleküle von NiPc und CuPc auf Ag(100) gemessen mittels STM, auch nicht wiedergefunden werden. Als möglicher Lösungsansatz wurde in diesem Kapitel unter Anderem das Ausbilden eines Kondogitters vorgeschlagen, welches im periodischen Anderson Model in der Lage ist, eine Bandlücke an der Fermikante zu öffnen, wodurch man den Versatz des schmalen Maximums erklären kann. Um diese These zu untersuchen, wurde nach weiteren möglichen Anzeichen eines periodischen Gitters gesucht, welche sich unter anderem durch eine Dispersion der Störstelle oder zumindest einem Unterschied der  $k_{||}$ -Abhängigkeit zwischen LUMO und Resonanz zeigen könnte. In den winkelaufgelösten Messdaten von CuPc/Ag(100) konnten mittels Kurvenanpassung geringe Abweichungen der Impulskarten zwischen LUMO und Resonanz gefunden werden, welche jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht endgültig dem Kondogitter als Ursache zugeordnet werden konnten.

Zum Schluss wurde ein weiteres Probensystem, nämlich NTCDA/Ag(111), kurz vorgestellt, bei welchem hier und in der Literatur ebenfalls eine Kondoresonanz nachgewiesen werden konnte. Auch hier handelt es sich um eine geordnete ML an Molekülen, bei welcher Gittereigenschaften der Störstellen auftreten könnten. Ein analoger Vergleich der Impulskarten zwischen LUMO und Resonanz zeigte auch hier geringfügige Unterschiede auf, welche das LUMO zwar als Ursache der Störstelle identifizieren, aber eine Wechselwirkung der Störstellen untereinander, und somit Effekte des periodischen Kondogitters, nicht ausschließen können.

Insgesamt stellt die These des Kondogitters für die hier gezeigten molekularen Systeme, vorwiegend bestehend aus Atomen niedriger Kernladungszahl, einen eher ungewöhnlichen Lösungsansatz dar, da dieser Effekt selbst bei typischen Schwerfermionensystemen nur vereinzelt bei zumeist sehr tiefen Temperaturen auftritt. Nichtsdestotrotz sind diese Probensysteme in der Lage, bereits bei RT eine Kondoresonanz auszubilden, was ebenfalls verwunderlich ist. Hinzu kommt, dass die für den konventionellen Kondoeffekt benötigte Lokalisierung der Störstelle, sich in den hier gezeigten molekularen Systemen aufgrund der Zustandsdichte des LUMO über das gesamte Molekül ausdehnt und somit bei Weitem nicht als lokalisiert im Sinne der f-Elektronen bezeichnet werden kann. Es gibt also deutliche Unterschiede zwischen den molekularen Kondosystemen und den konventionellen Schwerfermionensystemen, welche möglicherweise auch für eine erleichterte Ausbildung

eines Kondogitters führen. Um dies jedoch zu bestätigen oder zu widerlegen, ist weitere Forschungsarbeit sowohl auf theoretischer als auch experimenteller Seite von Nöten.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Zum Abschluss dieser Arbeit werden noch einmal die wichtigsten Erkenntnisse, aber auch aufgekommene Fragestellungen aufgelistet und im Zusammenhang zur aktuellen Forschung eingeordnet.

Als Ausgangspunkt des ersten Teils der vorgestellten wissenschaftlichen Auswertung diente zum einen der Artikel von Wang *et al.* [63], in welchem die Adsorptionsgeometrie der ML Pen/Ag(110) bereits anhand von LEED-Messungen bestimmt wurde und vier Möglichkeiten der Realraumgeometrie mittels Simulationen vorgeschlagen wurden. Andererseits war durch Söhnchen *et al.* in [64] eine Verkipfung der Pentacenmoleküle auf einer Cu(110)-Oberfläche für Multilagenwachstum bekannt. Darauf aufbauend konnte durch Vergleich von experimentellen Messergebnissen mit theoretischen Simulationen für eine BL Pen/Ag(110) gezeigt werden, dass nicht nur die oberste Lage der Moleküle aufgrund des sich bereits ausbildenden Multilagenwachstums entlang der langen Molekülachse verkippt, sondern auch die sich darunter befindende erste Lage signifikant aus der flach liegenden Geometrie verkippt in Bezug zum Substrat vorliegt. Die hierbei erzielte Genauigkeit von  $\pm 2^\circ$  für flach liegende Moleküle bis hin zu lediglich  $\pm 0,5^\circ$  für verkippte Moleküle zeigt, wie vielversprechend die Methodik der Orbitaltomographie für zukünftige Fragestellungen an weniger bekannten Systemen sein kann. Reinisch *et al.* verwendeten in [127] eine sehr ähnliche Technik zur Untersuchung von Modifikationen einer BL sexiphenyl (6p)/Cu(110) aufgrund von unterschiedlicher Dotierung mit Caesium, was ein weiteres Anwendungsgebiet dieser Messtechnik darlegt. Hierbei ergab sich eine Verkipfung der ersten Lage 6p von  $22 \pm 5^\circ$  hervorgerufen durch eine Entkopplung der Moleküle vom Substrat durch die Dotierung, welche zuvor ähnlich zu dem hier gezeigten Messungen von Pentacen/Ag(110) flach auflag. Außerdem konnten Reinisch *et al.* neben der Verkipfung auch eine Verdrehung der Moleküle feststellen.

In den in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurde bei allen Experimenten über eine relativ große Probenfläche integriert, welche im Würzburger Labor einen Durchmesser von ca. 500  $\mu\text{m}$  hat und bei Elettra auf bis zu ca. 10  $\mu\text{m}$  reduziert werden kann, wodurch je nach Probensystem über mehrere Domänen gemittelt wurde. Eine aktuelle Weiterentwicklung der Orbitaltomographie im Bereich der Realraumaufösung hin zu immer kleineren Probenspots mit einem Durchmesser der Größenordnung von 1 - 5  $\mu\text{m}$ , welche deshalb auch

als  $\mu$ -Tomographie bezeichnet wird, konnten Felter *et al.* in [128] unter anderem durch geeignete Aperturbliquen erreichen. Hierbei demonstrierten die Autoren die Analyse einkomplexer Bereiche von NTCDA/Cu(001) als eine Art Grundsatzbeweis um zu zeigen, wie weit man im Bereich der lokalen Realraumauflosung bei Photoemissionstomographie-Messungen bereits gekommen ist. Der limitierende Faktor wird hierbei jedoch nicht durch die Technik vorgegeben, sondern wie auch in den hier gezeigten Messungen durch die erforderliche Statistik begrenzt. Mochte man zum Beispiel bei gleicher Statistik eine Messung mit 5  $\mu\text{m}$  Blende mit einer 1  $\mu\text{m}$  Blende wiederholen, muss die Messdauer 25-fach verlengert werden. Somit zeigt sich, dass fur zeitlich veranderliche Probensysteme, was fur organische Molekule aufgrund des zumeist auftretenden Strahlenschadens der Fall ist, die Frage der Auflosung fur alle drei Bereiche (Winkel-, Energie- und Realraumauflosung) nicht am aktuellen Limit des technischen Aufbaus gemessen werden kann, sondern der Faktor Zeit in Bezug zur Stabilitat des Probensystems immer mit einbezogen werden muss. Gleichermassen ist es notwendig je nach Forschungsinteresse einen Kompromiss fur die unterschiedlichen Auflosungen der jeweiligen Experimente zu finden.

Dies wurde im weiteren Verlauf dieses Kapitels durch Verzicht auf die Winkelinformation und eine dadurch mogliche Steigerung der Energieauflosung fur das Pen/Ag(110) System durchgefuhrt. Hierdurch konnten energetische Feinstrukturen festgestellt werden, welche zum einen auf die bereits bekannten Vibrationen zuruckgefuhrt werden konnten. Zum anderen zeigte sich sehr wahrscheinlich eine adsorptionsplatzabhangige Bindungsenergie der Pentacenmolekule der zweiten Lage in Bezug zu den Molekulen der ersten Lage.

Im zweiten Hauptteil dieser Arbeit lag der Fokus zunachst auf einer fur organische Systeme eher untypischen energetischen Feinstruktur, der Kondoresonanz. Grundlage hierfur waren unter anderem Arbeiten von Kroger *et al.* (CuPc/Ag(111)) [103], Ziroff *et al.* (NTCDA/Ag(111)) [74] im Bereich der PES und Mugarza *et al.* (TMPc/Ag(100) mit TM=Fe, Co, Ni und Cu) [113, 129], sowie Kugel *et al.* (MnPc/Ag(100)) [90] im Bereich des STM. In diesen Veroffentlichungen wurde das Auftreten einer Resonanz bereits festgestellt und mit dem Kondoeffekt als (mogliche) Ursache in Bezug gebracht. Ziel dieses zweiten Abschnitts dieser Arbeit war es, durch eine systematische Untersuchung zweier die Resonanz aufweisender Molekule CuPc und NiPc auf den drei Silberkristalloberflachengeometrien Ag(100), Ag(110) und Ag(111) in Abhangigkeit der Temperatur einen Beitrag zum Verstandnis dieses ungewohnlichen Effektes an molekularen System zu leisten. Auch hier konnten aufgrund der hohen Energieauflosung verbluffende Ergebnisse erzielt werden, welche sich insbesondere durch einen temperaturabhangigen Versatz der Resonanzstruktur in den EDC hin zu groerer Bindungsenergie von bis zu  $\Delta E_{\text{bin,Resonanz}} \approx 100 \text{ meV}$  zeigte. Dieser Versatz war aus der oben genannten Literatur noch nicht bekannt. Krull zeigt in [114]

für 1 ML CuPc/Ag(100) mittels STM einen Grenzflächenzustand, welcher möglicherweise im Zusammenhang zu der hier präsentierten Resonanzstruktur steht. Beide Maxima sind bis heute aber nicht endgültig verstanden, könnten jedoch auf der Ordnung der Moleküle basieren, wodurch es zur Ausbildung kohärenter Zustände kommen könnte, ähnlich zu einem Kondogitter. Blickt man auf eher typischere Kondosysteme bestehend aus Elementen mit teilbesetzten d- und f-Elektronenschalen wie z.B. URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> so findet man in der Literatur im Vergleich zu organischen Kondosystemen eine lebhaftere Diskussion, insbesondere über das auftreten des Kondogitters und die hierfür nötigen Bedingungen. Hierbei besitzt die aufgrund der Hybridisierung des zumeist f-artigen Elektronenbandes mit dem Leitungsband auftretende Energielücke eine Größenordnung von  $\Delta E_{\text{Hyb1}} \approx 10 \text{ meV}$  [115–117]. Für CePt<sub>5</sub> konnten Klein *et al.* außerdem in [130] eine Energielücke von lediglich  $\Delta E_{\text{Hyb2}} \approx 2 \text{ meV}$  nachweisen. Da diese Werte der auftretenden Energielücke der anorganischen Kondosysteme lediglich 5 – 10% des Versatzes, der hier vorgestellten möglicherweise organischen Kondosysteme beträgt, welcher ebenfalls aufgrund eines ähnlichen bandausbildenden Prozesses zustande kommen könnte, ist es umso interessanter die physikalische Ursache dieses Versatzes der Resonanz zu erforschen. Hierbei gelang es im Zuge dieser Doktorarbeit leider nicht, eine Zusammenarbeit mit anderen Forschergruppen zu etablieren, um z.B. weitere Einblicke in diese Systeme durch theoretische Modelle/Simulationen oder andere experimentelle Messtechniken zu erhalten. Berechnungen dieser Art sind aufgrund der Größe der Moleküle und der im Modell benötigten Vielzahl derer um eine geordnete Schicht zu simulieren nahezu beliebig komplex. Nichtsdestotrotz möchte ich diese letzten Seiten nochmals nutzen, darauf hinzuweisen, dass die hier vorgestellten Systeme ein physikalisches Verhalten aufweisen, welches mit der aktuellen (mir bekannten) Theorie nicht in Übereinstimmung gebracht werden kann. Diese Tatsache sollte der Forschungsgemeinschaft Anreiz geben, vielleicht im Zuge weiterer Entwicklung sowohl auf experimenteller als auch theoretischer Seite diese Systeme intensiver zu betrachten.

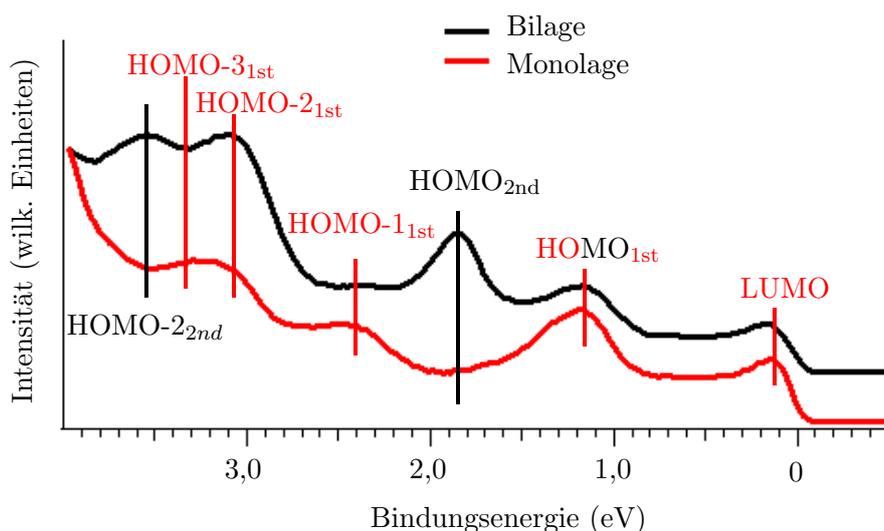
Im weiteren Verlauf des zweiten Hauptkapitels dieser Arbeit wurden winkelaufgelöste Messergebnisse vorgestellt, bei welchen geringfügige Unterschiede beim Vergleich der  $k_{\parallel}$  Verteilung bei der Bindungsenergie des LUMO und bei der Bindungsenergie der Resonanz ausgemacht werden konnten. Aufgrund der jedoch gering ausfallenden Unterschiede kann davon ausgegangen werden, dass in den hier vorgestellten Probensystemen das LUMO als Störstelle des Kondoeffekts in Übereinstimmung zu der oben genannten Literatur [113, 129] bestätigt wurde. Auch hier bleibt jedoch die Frage der Ursache der Unterschiede ungeklärt.

Insgesamt bleibt zu hoffen, dass durch weitere Entwicklungen im Bereich der experimentellen Auflösung, Transmission und k-Raum-Abdeckung ein Teil der offenen Fragen in Zukunft beantwortet werden kann. Hierbei sei erwähnt, dass gerade auf dem Gebiet

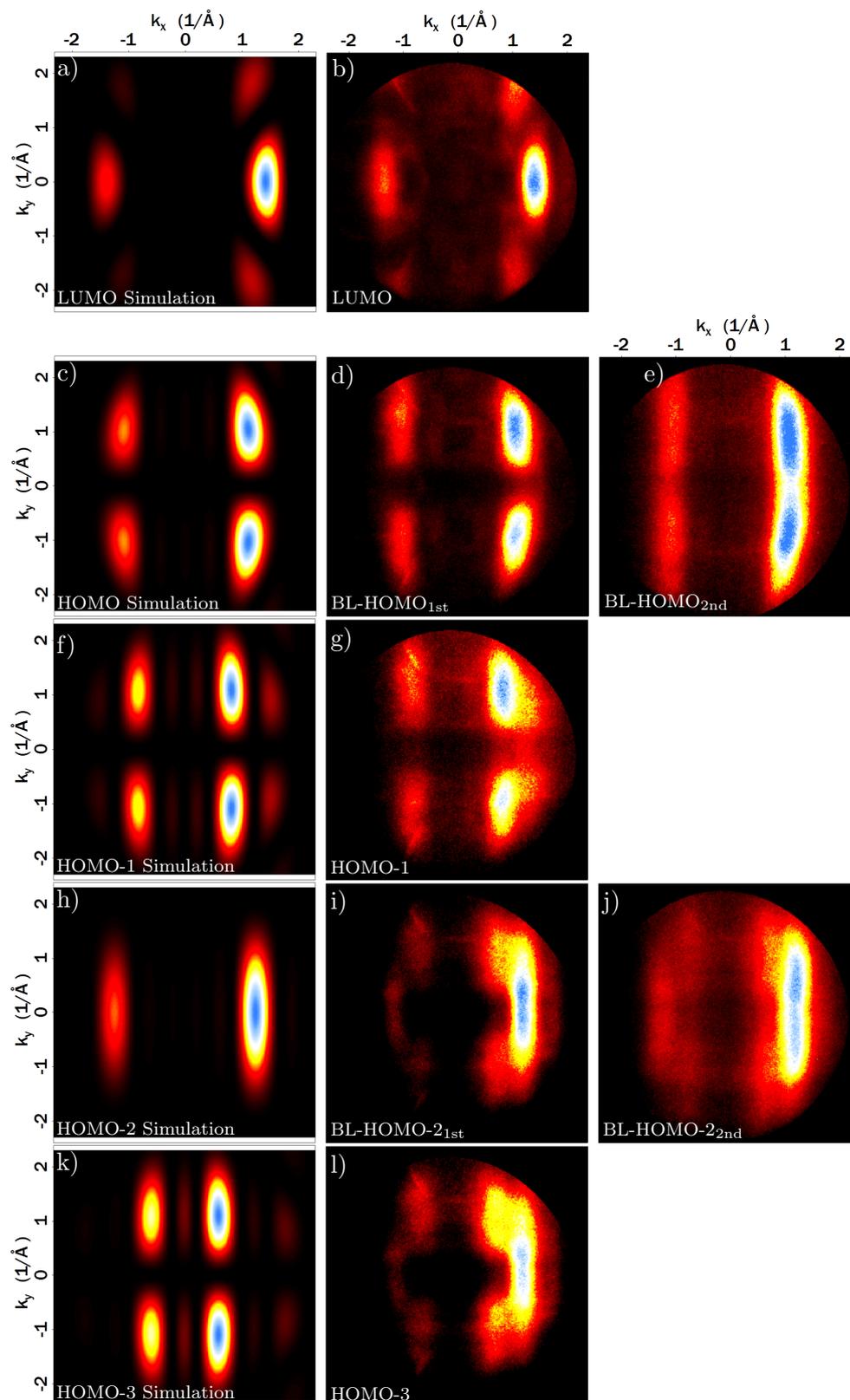
der Impulsmikroskopie in den letzten Jahren große Fortschritte erzielt wurden, welche sicherlich auch in Zukunft dafür genutzt werden, in bereits ausgiebig erforschten Systemen neue physikalische Effekte und ungewöhnliches Verhalten zu entdecken. In Bezug zu dieser Arbeit wäre es sicherlich interessant, die in Kap. 5.4 gezeigten Unterschiede der Impulskarten mit erhöhter Energieauflösung erneut zu betrachten. Außerdem könnte hierbei ein Vergleich der Systeme NiPc/Ag(111) mit NiPc/Ag(100) vielleicht Einblick in das unterschiedliche Verhalten der Resonanz liefern. Auch für das System von Pen/Ag(110) könnte wahrscheinlich bei ausreichender Auflösung durch weitere Messungen am Impulsmikroskop die Ursache des in Abb. 4.15 in Kap. 4.3.1 auftretenden ungewöhnlichen Kurvenverlaufs des HOMO verstanden werden. Auch eine Betrachtung der aufgekomenen Fragestellungen mit anderen experimentellen Techniken, wie z.B. mittels STM, mit dem Fokus auf den vorliegenden Unterschieden der auftretenden Effekte beider Messtechniken, führt sicherlich zu weiteren interessanten Erkenntnissen.

## A. Pen/Ag(110): Identifizierung der Maxima im Valenzbandspektrum

In Kap. 4.2 wurden in Abb. 4.11 die Valenzbandspektren der ML und BL von Pentacen/Ag(110) vorgestellt. Neben den Maxima des LUMO und des HOMO wurden in dieser Abbildung auch weitere Maxima den molekularen Orbitalen zugeordnet. Dies war durch Vergleich der berechneten Impulskarten mit denen der Messungen möglich. Bei den energetisch nahe beieinanderliegenden Maxima des HOMO-2<sub>1st</sub> und des HOMO-3<sub>1st</sub> ist eine genaue Bestimmung der Bindungsenergie aus Abb. 4.11 nicht möglich, da beide Verläufe stark überlappen. Bei diesen Messungen wurde über die gesamte Impulskarte integriert, um die entsprechende EDC zu erhalten. Integriert man stattdessen lediglich über einen kleinen Bereich der Impulskarte, in dem das jeweilige Orbital seine Intensitätsverteilung vorweist und bevorzugt das benachbarte Orbital nicht, kann man die energetische Position des Maximums relativ genau bestimmen. In Abb. A.2 ist nun die Gegenüberstellung der simulierten und gemessenen Impulskarten gezeigt, aus welchen die Zuordnung der Maxima in Abb. 4.11 erstellt wurde. Um den direkten Vergleich zu erleichtern, wird die Messung der Valenzbandspektren hier in Abb. A.1 ebenfalls nochmals aufgeführt.



**Abb. A.1.:** EDC der ML (rot) und der BL (schwarz) von Pen/Ag(110) aufgenommen mit 30 eV Anregungsenergie. In beiden Verläufen wurde die Position der identifizierten Molekülorbitale eingezeichnet, welche mittels der Impulskarten aus Abb. A.2 bestimmt wurden. BL-Messung in y-Richtung verschoben.

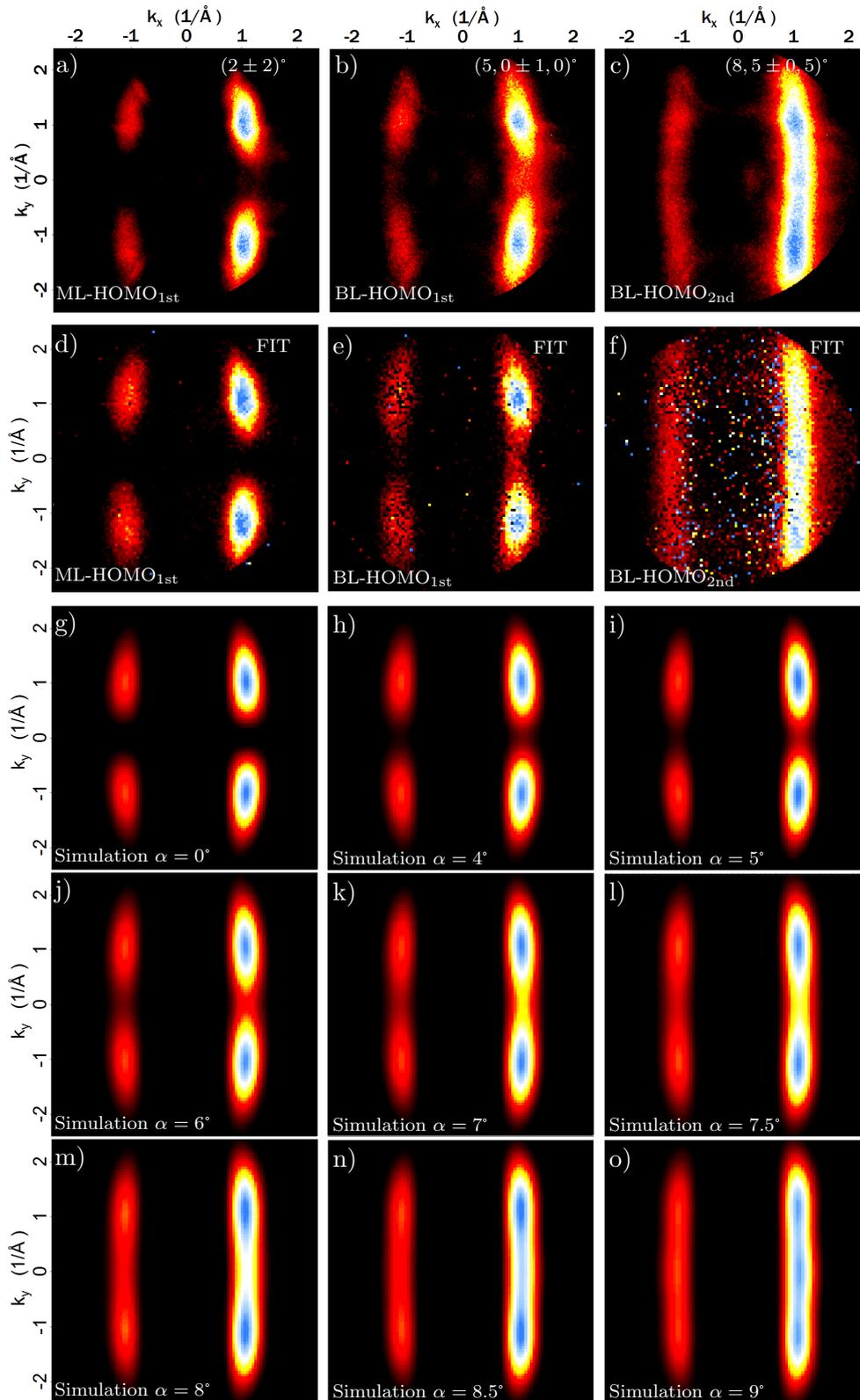


**Abb. A.2.:** Vergleich von simulierten (linke Spalte) und gemessenen (mittlere und rechte Spalte) Impulskarten von Pen/Ag(110) zur Identifizierung einzelner Maxima im Verlauf der EDC aus Abb. 4.11.

## **B. Pen/Ag(110) - 40 eV**

### **Anregungsenergie**

In Kap.4.2 wurde die Auswertung der Verkippungswinkel der Moleküle einer BL Pen/Ag(110) bei einer Anregungsenergie von 30 eV und 50 eV durch Vergleich von experimentellen und daran angepassten Impulskarten mit theoretischen Simulationen vorgestellt. Im Zuge der Messzeit wurde damals auch ein Datensatz mit 40 eV Anregungsenergie aufgenommen, um einen Verlauf in Abhängigkeit der Photonenenergie betrachten zu können. Da hierbei jedoch eine erneute Bestätigung der bereits erhaltenen Ergebnisse auftrat, wurde die Darstellung der Messdaten auf dieses Kapitel im Anhang verschoben. Es sei erwähnt, dass eine Bestätigung der Ergebnisse der beiden anderen Energien prinzipiell das erhoffte Verhalten darstellt, da hierdurch eine erneute Bestätigung des angenommenen Modells erreicht wurde. Um jedoch den Hauptteil dieser Dissertation auf das Wesentliche zu beschränken, ist die Darstellung der Messdaten im Anhang eine sinnvolle Variante.



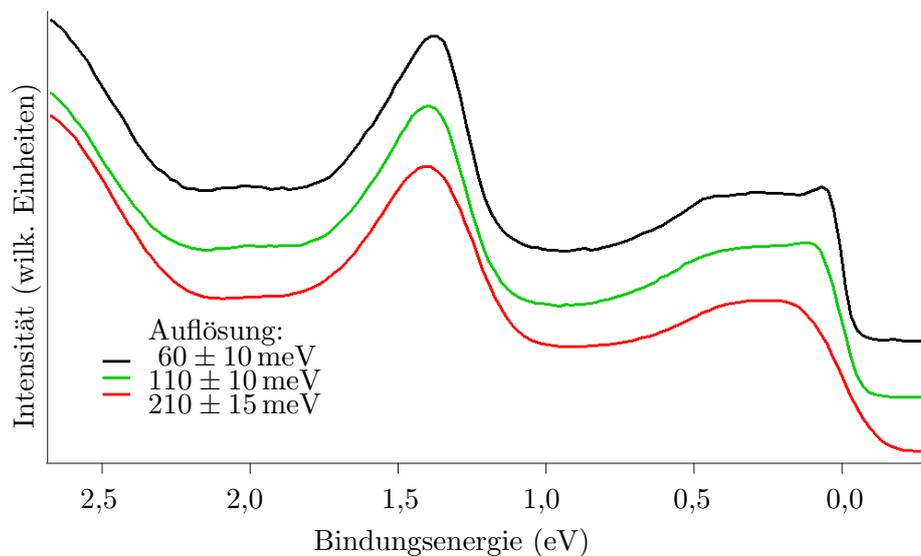
**Abb. B.1.:** a)-c) Experimentell bestimmte Impulskarten des HOMO Signals der ersten und zweiten Lage von Pen/Ag(110) gemessen mit einer Anregungsenergie von  $h\nu = 40$  eV. d)-f) Mittels Kurvenanpassung erstellte Impulskarten. Gezeigt ist die Fläche der an das jeweilige HOMO-Maximum angepassten Gaußkurve. g)-o): Photoemissionsrechnungen für unterschiedliche Verkippungswinkel eines Pentacenmoleküls.

## C. NiPc/Ag(100) - Impulsmikroskopie am Synchrotron Elettra

In diesem Abschnitt, welcher aufgrund fehlender Zusatzinformation der Resultate in den Anhang verschoben wurde, sollen die bereits angesprochenen Messergebnisse der untersuchten Probensysteme bezüglich des Kondoeffekts gemessen am NanoESCA bei Elettra gezeigt werden. Dies dient zum einen der Vollständigkeit und zum anderen sollen dadurch auch die aktuellen Limitationen und technischen Schwierigkeiten nicht unerwähnt bleiben und erläutert werden. Der verwendete Messaufbau ist hierbei identisch zu dem in Kap. 3.1.3 bereits eingeführten Setup und die folgenden Messungen wurden zusammen mit dem Großteil der in Kap. 4.2 präsentierten Daten von Pen/Ag(110) aufgezeichnet. Ziel dieser Messzeit war es, den im Würzburger Labor reproduzierbar festgestellten Versatz der Resonanz durch Messungen der Impulskarten näher zu untersuchen. Hierbei wurde aufgrund der begrenzten Messzeit lediglich das Molekül NiPc ausgewählt, da es den deutlichsten Sprung der Bindungsenergie der Resonanz in Abhängigkeit der Temperatur aufweist. Außerdem war geplant, Messungen auf den beiden Substraten Ag(100) und Ag(111) aufgrund ihres unterschiedlichen temperaturabhängigen Verhaltens miteinander zu vergleichen. Da der erwartete Effekt erst bei gekühlten Proben auftritt, wurden die beiden am derzeitigen dortigen Aufbau tiefst-möglichen Temperaturen erzeugt mittels LN- und lHe-Kühlung verwendet. Hierbei ergaben sich Probentemperaturen von  $T_{\text{Basis,Elettra,lHe}} = 75 \pm 5 \text{ K}$  und  $T_{\text{Basis,Elettra,IN}} = 135 \pm 5 \text{ K}$ . Da auch bei diesen Messungen am Rande der technischen Möglichkeiten ein Kompromiss zwischen Statistik, insbesondere in Bezug auf die Qualität der Impulskarten (siehe Abb. C.2) und experimenteller Auflösung (siehe Abb. C.1) getroffen werden musste, wurden zunächst Übersichtsspektren der ML NiPc/Ag(100) bei LN-Kühlung mit verschiedenen Eintrittsspalten durchgeführt, um ein Auftreten der Resonanz in Abhängigkeit der Auflösung festzustellen. Dies ist in Abb. C.1 dargestellt, wobei hierbei Auflösungen von  $\Delta E_{1\text{mm}} = 210 \pm 15 \text{ meV}$ ,  $\Delta E_{0,5\text{mm}} = 110 \pm 10 \text{ meV}$  und  $\Delta E_{0,2\text{mm}} = 60 \pm 10 \text{ meV}$  erreicht wurden. Die Bestimmung der Auflösung wurde durch Integration der Impulskarten um den  $\Gamma$ -Punkt herum, an welchem neben den üblichen Substratelektronen lediglich gestreute Molekülintensität vorliegen sollte durchgeführt. Im Anschluss wurde eine Fermi-Verteilungsfunktion an die erhaltene EDC angepasst und der Fehler aus der Schwankung der resultierenden Werte bestimmt. Wie deutlich zu sehen ist, nimmt die Auflösung von rot über grün zur schwarzen Messung zu. Die Resonanz an der Fermikante kann bei der grünen Messung bereits erahnt werden, ist jedoch erst bei der schwarzen Messung mit einer Auflösung von

$\Delta E_{0,2\text{mm}} = 60 \pm 10 \text{ meV}$  deutlich auszumachen. Betrachtet man folglich lediglich Abb. C.1, so wäre die Wahl der besten Auflösung am sinnvollsten.

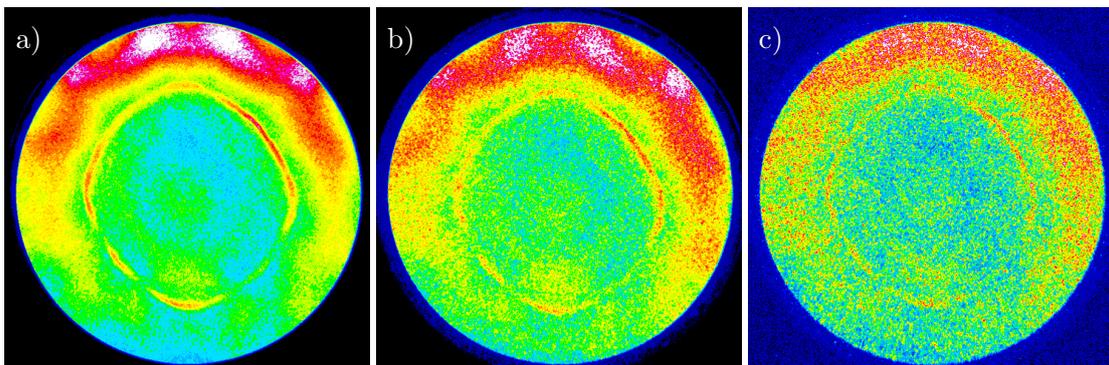
Um nun zu vergleichen, welchen Einfluss die Eintrittsspaltgröße auf die Statistik d.h. die Zahl der  $k_{\parallel}$ -aufgelösten Elektronen am Detektor bei konstanter kinetischer Energie nimmt, wurden die zu Abb. C.1 entsprechenden Impulskarten in Abb. C.2 erstellt. Hierbei sieht man deutlich, dass sich von a) über b) zu c) die Statistik verschlechtert, was mit der Verwendung des kleiner werdenden Eintrittsspalt einhergeht. Um die Statistik der unterschiedlichen Messungen direkt vergleichen zu können, wurde durch Summation mehrerer Impulskarten im energetischen Bereich des LUMO eine identische (relative) Integrationszeit erzeugt. Bei einer Integrationszeit von 5 Sekunden pro Energie wurden beispielsweise für Abb. C.2 b) acht Impulskarten aufsummiert, was einer relativen Integrationszeit von 40 Sekunden entspricht. Aufgrund einer Integrationszeit von 10 Sekunden pro Energie wurden folglich für c) lediglich vier Impulskarten aufsummiert, und aufgrund von 8 Sekunden für a) fünf Impulskarten. Würde man lediglich diese Messungen betrachten, wären für eine signifikante Strukturanalyse des Molekülsignals der Impulskarten die Parameter der Messung von a) d.h. ein Eintrittsspalt von 1 mm zu wählen. Hierbei zeigt sich deutlich die Problematik der geplanten Messungen. Wie in Kap. 5.4 bereits diskutiert wurde, war das Ziel dieser Messungen, eine Untersuchung der Impulskarten auf Unterschiede zwischen der Intensitätsverteilung des LUMO und der Resonanz. Von besonderem Interesse ist außerdem der Vergleich der Impulskarten der beiden unterschiedlichen Silberoberflächen Ag(100) und Ag(111). Da durch die Übersichtsmessungen aus Abb. C.1



**Abb. C.1.:** Valenzbandspektrum einer ML NiPc/Ag(100) gemessen am Synchrotron Elettra mit einer Photonenenergie von  $E_{\text{Photon}} = 30 \text{ eV}$  bei einer Proben temperatur von  $T = 135 \pm 5 \text{ K}$  mit unterschiedlichen Eintrittsspaltgrößen von 1,0 mm (rot), 0,5 mm (grün) und 0,2 mm (schwarz).

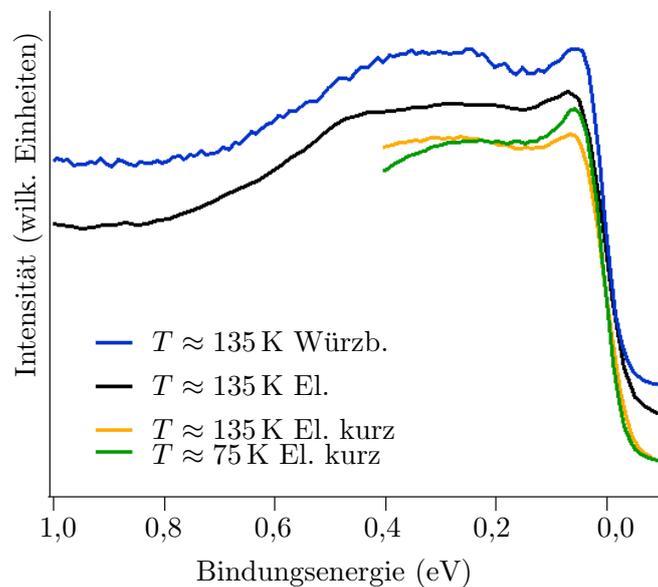
gezeigt werden konnte, dass für eine signifikante Feststellbarkeit der Resonanz die kleinste Eintrittsspaltgröße von 0,2 mm gewählt werden muss, wurde diese für die weiteren Messungen verwendet. Um jedoch zusätzlich auch die Statistik im Vergleich zu Abb. C.2 c) in der zur Verfügung stehenden Messzeit zu erhöhen, wurde außerdem der Messbereich der Bindungsenergie auf das LUMO inklusive Fermikante begrenzt und derartige Messungen mit gleichbleibenden Parametern mehrere Male für die beiden Probertemperaturen wiederholt. Im Anschluss wurden die entsprechenden Datensätze aufsummiert. Aus den dadurch entstandenen Impulskarten wurden wiederum EDCs im Bereich maximaler Molekülintensität erzeugt, welche in Abb. C.3 dargestellt sind. Hierbei entspricht der gelbe Verlauf der Summe der bei  $T_{\text{Basis,Electra,IN}} = 135 \pm 5 \text{ K}$  durchgeführten Messungen und der grüne Verlauf der Summe der Messungen bei  $T_{\text{Basis,Electra,IHE}} = 75 \pm 5 \text{ K}$ . Zum Vergleich wurde zusätzlich die schwarze EDC des Übersichtsspektrums aus Abb. C.1 mit eingefügt, welche ebenfalls mit einer Auflösung von  $\Delta E_{0,2\text{mm}} = 60 \pm 10 \text{ meV}$  gemessen wurde. Außerdem zeigt die blaue Kurve den summierten Verlauf der Messungen von NiPc/Ag(100) des Würzburger Labors aus Kap. 5 Abb. 5.6f) mit einer Auflösung von  $\Delta E_{\text{Wue}} = 34 \text{ meV}$  bei den Temperaturen  $T = 133, 147$  und  $162 \text{ K}$ , welche im Mittel der Temperatur der gelben Kurve entspricht. Im Folgenden folgt nun eine Diskussion dieser Messdaten durch Vergleich der jeweiligen Verläufe.

■ gelb und schwarz Beginnen wir zunächst mit dem Vergleich der Übersichtsmessung (schwarz) und der Summe der bei gleicher Temperatur aufgezeichneten Messungen mit kleinerem Bindungsenergiefenster (gelb). Beide Messungen wurden bei einer Probertemperatur von  $T = 135 \pm 5 \text{ K}$  durchgeführt. Betrachtet man nun die relative Intensität der Resonanz in Bezug zum Maximum des LUMO, so ist diese im gelben Verlauf nahezu



**Abb. C.2.:** Impulskarten einer 1 ML NiPc/Ag(100) gemessen bei  $T = 135 \pm 5 \text{ K}$  in Abhängigkeit der Auflösung/Statistik mit einer Eingangsspaltgröße von a) 1 mm, b) 0,5 mm und c) 0,2 mm. Bei allen drei Messungen wurde durch Summation mehrerer Impulskarten im energetischen Bereich des LUMO eine identische (relative) Integrationszeit erzeugt. Der Farbverlauf wurde für jede Impulskarte optimiert.

identisch. Im schwarzen Verlauf zeigt sich jedoch eine höhere Intensität der Resonanz. Da der experimentelle Unterschied lediglich in einer doppelten Integrationszeit bei halber Schrittweite der Bindungsenergie bei den Messungen der gelben Kurve liegt, ist es nicht naheliegend woher dieser Unterschied stammt. Es sei erwähnt, dass in beiden Messungen die Probe mit identischen Parametern gerastert wurde, wodurch sich die längere Integrationszeit nicht durch Strahlenschaden auswirken sollte. Außerdem sollte der Unterschied der energetischen Schrittweite (20 meV in Blau und 10 meV in Gelb) bei einer vorliegenden Auflösung von  $\Delta E_{0,2\text{mm}} = 60 \pm 10 \text{ meV}$  auch nicht die Ursache für den vorliegenden Unterschied sein.



**Abb. C.3.:** Vergleich der Valenzbandspektren einer ML NiPc/Ag(100). *blau*: Summe der in Würzburg mit einer Auflösung von 34 meV gemessenen EDC bei einer mittleren Temperatur von  $T \approx 135 \text{ K}$ . Messungen am Synchrotron Elettra mit einer Photonenenergie von  $E_{\text{Photon}} = 30 \text{ eV}$  mit einer Eintrittsspaltgröße 0,2 mm: hierbei ist die *schwarze* Kurve identisch zu der aus Abb. C.2 bei  $T = (135 \pm 5) \text{ K}$ , *gelb* wurde mit gleichen Parametern gemessen jedoch aus mehreren kurzen Scans gemittelt. *Grün* zeigt die identische Messung zu gelb jedoch bei  $T = (75 \pm 5) \text{ K}$ .

■ gelb und grün Vergleicht man den Verlauf der gelben Messung ( $T = 135 \pm 5 \text{ K}$ ) mit dem der grünen ( $T = 75 \pm 5 \text{ K}$ ), welche bis auf die Proben­temperatur identisch gemessen wurden, sieht man eine deutliche Zunahme der Resonanzintensität bei niedrigerer Temperatur. Ein derartiges Verhalten der Intensität der Resonanz wird für Kondosysteme laut [131] für  $T > T_K$  erwartet. Gleichzeitig liegt jedoch bei beiden Messungen ein Unterschied im Verlauf des LUMO, zumindest im Bezug zur Bindungsenergie, vor. Es scheint, als wäre bei der grünen Messung das LUMO näher an der Fermikante, was einer anderen Besetzungszahl entspräche, wodurch sich ebenfalls die Intensität der Resonanz ändern würde.

Um nun jedoch darzulegen, weshalb keine detaillierte Auswertung des bis hierher vorgestellten Datensatzes im Hauptteil dieser Arbeit durchgeführt wurde, folgt abschließend eine kurze Diskussion der Schwierigkeiten, welche hierbei auftraten. Es sei nochmals erwähnt, dass es ein Ziel dieser Messzeit war, geringe Unterschiede in den Impulskarten zu untersuchen, welche am aktuellen Limit der möglichen experimentellen Auflösung gemessen wurden. Hierfür wurden kleine energetische Bereiche (in diesem Fall im Bereich des LUMO) mit hoher Integrationszeit pro Energie (zumeist 20 Sekunden) ca. 15 - 20 Mal gemessen. Gleichzeitig wurde während dieser Messungen die Probe gerastert, um eine Veränderung des Messsignals aufgrund von Strahlenschaden zu vermeiden / zu reduzieren. Bei der Auswertung zeigte sich, dass durch die gewählte maximale Auflösung und die geringe Schrittweite bereits minimale Messungenauigkeiten deutlichen Einfluss hatten. So zeigte sich beispielsweise, dass der Verlauf der Einzelmessungen, welche in Abb. C.3 als grüne und gelbe Kurve aufaddiert gezeigt sind, Unterschiede vorwies, je nachdem ob die Probe während der Messung nach links oder rechts gerastert wurde. Dies könnte an einer minimalen Fehlausrichtung des Kristalls in Bezug zum Linsensystem des Impulsmikroskops liegen, wodurch sich der Probenabstand am linken Kristallrand von dem am rechten Kristallrand unterscheidet. Hinzu kommt, dass vermutlich minimale Schwankungen der Energie der anregenden Photonen des Synchrotrons zu geringfügigen Verschiebungen der Fermikante führten. Dies könnte bei geringer Intensitätsvariation an der Fermikante mit relativ geringem Aufwand korrigiert werden. Da jedoch gerade für die hier vorliegenden Messungen die dort energetisch ansässigen Resonanzintensität dazu führt, dass die genaue Position der Fermikante nicht trivial gefunden werden kann, führen derartige Verschiebungen zu Problemen. Diese und weitere Probleme, welche für derartige Messungen am experimentellen Limit jedoch nicht ungewöhnlich sind, führten dazu, dass eine genaue Auswertung dieser Messdaten für das zurzeit noch relativ wenig verstandene System / vielleicht auch Kondosystem nicht angeführt werden konnte.

Bei den Vergleichsmessungen von NiPc/Ag(111) traten zudem weitere unverstandene Schwierigkeiten auf, wodurch hierbei keinerlei verwertbare (reproduzierbare) Daten erzeugt wurden.



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei allen bedanken, die beim Gelingen dieser Arbeit beteiligt waren und mich während dieser Zeit unterstützt haben.

Als erstes möchte ich mich bei PD Dr. Achim Schöll für das Betreuen dieser Arbeit bedanken. Von Anfang an hatte er stets ein offenes Ohr für Fragen und Probleme, aber auch immer mindestens eine gute Idee, sollte es mit Dingen wie dem experimentellen Aufbau oder den geplanten Messungen mal nicht so funktionieren wie erhofft. Des Weiteren danke ich ihm für die vielen externen Messzeiten und die Erfahrungen die ich dabei sammeln durfte, welche aufgrund seiner Expertise und der damit zusammenhängenden erfolgreichen Beantragung aber auch durch seine offene Art mit Mitmenschen umzugehen zustande kamen. Bei der Auswertung und Diskussion der erlangten Messdaten konnte man stets seine Begeisterung für das Themengebiet der organischen Moleküle erleben und von seiner ausgiebigen Erfahrung nicht nur in diesem Bereich profitieren. *„Das sind echt geile Daten“* war nur eines der Zitate welches mir bis heute in den Ohren liegt.

Als quasi zweiter Betreuer dieser Arbeit danke ich Prof. Dr. Friedrich Reinert, welcher durch sein Fachwissen im Bereich der Photoemission und auch im Bereich der korrelierten Systeme durch seine etwas andere Herangehensweise zusätzliche Fragen aufwarf, welche mir dabei halfen, in der richtigen Richtung nach Antworten zu suchen. Des Weiteren danke ich ihm für die Aufnahme am Lehrstuhl.

Achim und Friedel, ich möchte euch beiden auf diesem Wege auch nochmal besonders dafür danken, mir während dieser Arbeit, aber insbesondere auch während der Schreibphase großes Vertrauen und viel Freiraum gegeben zu haben, diese Dissertation auf eine etwas unkonventionelle Art fertigzustellen, vielen Dank.

Für die Bereitschaft das Zweitgutachten für diese Doktorarbeit zu übernehmen, danke ich Prof. Dr. Matthias Bode, welcher aufgrund seiner eigenen Forschungsinteressen, ebenfalls auf dem Gebiet der organischen Moleküle und insbesondere auch im Bereich der molekularen Kondophysik im Bereich des STM einer der Experten auf diesem Gebiet ist. Außerdem danke ich Prof. Dr. Giorgio Sangiovanni für die Übernahme der Aufgabe des dritten Prüfers im Promotionskolloquium, welcher ebenfalls im Bereich der molekularen Kondophysik aus theoretischer Sicht das Expertengremium vervollständigt.

Außerdem danke ich allen Kooperationspartnern außerhalb der Experimentellen Physik VII, ohne deren Hilfe auf Messzeiten diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre: Dr. Vitaliy Feyer, Dr. Giovanni Zamborlini und Matteo Jugovac von der NanoESCA-Strahlführung am Synchrotron Elettra in Triest für die immer freundliche Zusammenarbeit und die Hilfe

auch zu späterer Stunde; Prof. Dr. Jürgen Kirschner und Dr. Christian Tusche vom Max-Planck-Institut in Halle für die Möglichkeit an einem zur damaligen Zeit einzigartigen experimentellen Aufbau Experimente durchführen zu können. Außerdem Danke ich Prof. Dr. Nicolas Lorente und Prof. Dr. Aitor Mugarza für Ihre Zeit, die Ergebnisse bezüglich starker Korrelationen mit mir zu diskutieren.

Danke auch an alle ehemaligen und aktuellen Mitarbeiter der Experimentellen Physik VII aus Würzburg, die mich im Labor aber insbesondere auch auf externen Messzeiten begleitet und unterstützt haben: Hierbei ist besonders Dr. Martin Graus zu danken, welcher mich neben den Messzeiten außerdem in allen Belangen des UHV-Labors und der Photoemission anlernen durfte und Christian Metzger, der neben ebenfalls tatkräftiger Unterstützung auf Messzeiten mir die theoretischen Berechnungen des Pentacen-Systems zu Verfügung stellte. Ihnen und Dr. Peter Lutz, Dr. Sebastian Fiedler und Kiana Baumgärtner danke ich auch für die amüsante und stets fachlich-diskussionsbereite Atmosphäre im Büro. Außerdem danke ich Dennis Hein, dessen Masterarbeit ich betreuen durfte für die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit.

Danke auch an alle Mitarbeiter der Tieftemperaturtechnik, der Mechanik- und Elektronikwerkstatt der Physik. Ohne ihre Hilfe wäre ein reibungsfreier Laborbetrieb nicht möglich gewesen. Ganz besonders zu erwähnen sind außerdem Felix Reis, Philipp Schütz und Simon Hartinger, mit denen ich seit Beginn meines Studiums unzählige Stunden über Gott und die Welt diskutierend verbrachte und auch während dieser Dissertation den ein oder anderen Kaffee zusammen genießen konnte. Zuletzt danke ich meinen Eltern, die mich während dieses Studium nicht nur finanziell unterstützten und zu guter Letzt danke ich meiner Frau Katharina, die mich immer ermunterte noch ein paar Seiten zu schreiben und sich dafür unzählige Stunden alleine um unseren Sohn Jasper kümmerte.

## Eigene Publikationen

L. Maier, E. Bocquillon, **M. Grimm**, J. B. Oostinga, C. Ames, C. Gould, C. Brüne, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, „Phase-sensitive SQUIDs based on the 3D topological insulator HgTe“, *Physica Scripta*, vol. 2015, no. T164, p. 014002, 2015.

M. Graus, **M. Grimm**, C. Metzger, M. Dauth, C. Tusche, J. Kirschner, S. Kümmel, A. Schöll, F. Reinert, „Electron-Vibration coupling in molecular materials: Assignment of vibronic modes from photoelectron momentum mapping“, *Physical Review Letters*, vol. 116, no. 14, p. 147601, 2016.

M. Graus, C. Metzger, **M. Grimm**, V. Feyer, P. Puschnig, A. Schöll, F. Reinert, „Degeneracy lifting of adsorbate orbitals imaged by high-resolution momentum microscopy“, *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 87, no. 6, p. 061009, 2018.

P. Kliuiev, T. Latychevskaia, G. Zamborlini, M. Jugovac, C. Metzger, **M. Grimm**, A. Schöll, J. Osterwalder, M. Hengsberger, L. Castiglioni, „Algorithms and image formation in orbital tomography“, *Physical Review B*, vol. 98, no. 8, p. 085426, 2018.

**M. Grimm**, C. Metzger, M. Graus, M. Jugovac, G. Zamborlini, V. Feyer, A. Schöll, F. Reinert, „Molecular orbital imaging beyond the first monolayer: Insights into the penta-cene/Ag(110) interface“, *Physical Review B*, vol. 98, no. 19, p. 195412, 2018.

M. Graus, C. Metzger, **M. Grimm**, P. Nigge, V. Feyer, A. Schöll, F. Reinert, „Three-dimensional tomographic imaging of molecular orbitals by photoelectron momentum microscopy“, *The European Physical Journal B*, vol. 92, no. 4, p. 80, 2019.



# Literaturverzeichnis

- [1] C. Nordling, E. Sokolowski, and K. Siegbahn, "Precision method for obtaining absolute values of atomic binding energies," *Physical Review*, vol. 105, no. 5, p. 1676, 1957.
- [2] T. Takahashi, H. Matsuyama, H. Katayama-Yoshida, Y. Okabe, S. Hosoya, K. Seki, H. Fujimoto, M. Sato, and H. Inokuchi, "Evidence from angle-resolved resonant photoemission for oxygen-2p nature of the fermi-liquid states in  $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ ," *Nature*, vol. 334, no. 6184, p. 691, 1988.
- [3] C. Olson, R. Liu, D. W. Lynch, R. List, A. Arko, B. Veal, Y. Chang, P. Jiang, and A. Paulikas, "High-resolution angle-resolved photoemission study of the fermi surface and the normal-state electronic structure of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ," *Physical Review B*, vol. 42, no. 1, p. 381, 1990.
- [4] C. Olson, R. Liu, A.-B. Yang, D. Lynch, A. Arko, R. List, B. Veal, Y. Chang, P. Jiang, and A. Paulikas, "Superconducting gap in  $\text{Bi-Sr-Ca-Cu-O}$  by high-resolution angle-resolved photoelectron spectroscopy," *Science*, vol. 245, no. 4919, pp. 731–733, 1989.
- [5] Z.-X. Shen, D. S. Desau, B. O. Wells, D. M. King, W. E. Spicer, A. J. Arko, D. Marshall, L. W. Lombardo, A. Kapitulnik, P. Dickinson, S. Doniach, J. DiCarlo, T. Loeser, and C. H. Park, "Anomalously large gap anisotropy in the a-b plane of  $\text{Bi-Sr-Ca-Cu-O}$ ," *Physical review letters*, vol. 70, no. 10, pp. 1533–1556, 1993.
- [6] T. Yokoya, T. Kiss, T. Watanabe, S. Shin, M. Nohara, H. Takagi, and T. Oguchi, "Ultrahigh-resolution photoemission spectroscopy of ni borocarbides: Direct observation of the superconducting gap and a change in gap anisotropy by impurity," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, pp. 4952–4955, 2000.
- [7] A. Damascelli, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, "Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 75, pp. 473–541, 2003.
- [8] F. Reinert and S. Hüfner, "Photoemission spectroscopy—from early days to recent applications," *New Journal of Physics*, vol. 7, no. 1, p. 97, 2005.
- [9] H. Hertz, "Ueber einen einfluss des ultravioletten lichtetes auf die electrische entladung," *Annalen der Physik*, vol. 267, no. 8, pp. 983–1000, 1887.

- [10] W. Hallwachs, "Ueber den einfluss des lichtes auf electrostatisch geladene körper," *Annalen der Physik*, vol. 269, no. 2, pp. 301–312, 1888.
- [11] A. Einstein, "Über einen die erzeugung und verwandlung des lichtes betreffenden heuristischen gesichtspunkt," *Annalen der physik*, vol. 322, no. 6, pp. 132–148, 1905.
- [12] H. P. Bonzel and C. Kleint, "On the history of photoemission," *Progress in surface science*, vol. 49, no. 2, pp. 107–153, 1995.
- [13] P. J. Feibelman, "Pj feibelman and de eastman, phys. rev. b 10, 4932 (1974).," *Phys. Rev. B*, vol. 10, p. 4932, 1974.
- [14] L. Hedin and J. Lee, "Sudden approximation in photoemission and beyond," *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, vol. 124, no. 2-3, pp. 289–315, 2002.
- [15] C. Melania Oana and A. I. Krylov, "Dyson orbitals for ionization from the ground and electronically excited states within equation-of-motion coupled-cluster formalism: Theory, implementation, and examples," *The Journal of chemical physics*, vol. 127, no. 23, p. 234106, 2007.
- [16] M. Walter and H. Häkkinen, "Photoelectron spectra from first principles: from the many-body to the single-particle picture," *New Journal of Physics*, vol. 10, no. 4, p. 043018, 2008.
- [17] M. Dauth, M. Wiessner, V. Feyer, A. Schöll, P. Puschnig, F. Reinert, and S. Kümmel, "Angle resolved photoemission from organic semiconductors: orbital imaging beyond the molecular orbital interpretation," *New journal of physics*, vol. 16, no. 10, p. 103005, 2014.
- [18] S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy: principles and applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [19] W. D. Grobman, "Angle-resolved photoemission from molecules in the independent-atomic-center approximation," *Physical Review B*, vol. 17, no. 12, p. 4573, 1978.
- [20] M. J. Frisch, G. Trucks, H. B. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. Petersson, *et al.*, "Gaussian 09, revision a. 1," *Gaussian Inc. Wallingford CT*, vol. 27, p. 34, 2009.
- [21] P. Puschnig, S. Berkebile, A. J. Fleming, G. Koller, K. Emtsev, T. Seyller, J. D. Riley, C. Ambrosch-Draxl, F. P. Netzer, and M. G. Ramsey, "Reconstruction of molecular orbital densities from photoemission data," *Science*, vol. 326, no. 5953, pp. 702–706, 2009.

- [22] J. W. Gadzuk, "Surface molecules and chemisorption. ii. photoemission angular distributions," *Physical Review B*, vol. 10, no. 12, p. 5030, 1974.
- [23] P. Puschnig, S. Berkebile, A. J. Fleming, G. Koller, K. Emtsev, T. Seyller, J. D. Riley, C. Ambrosch-Draxl, F. P. Netzer, and M. G. Ramsey, "Supporting online material of: Reconstruction of molecular orbital densities from photoemission data," *Science*, vol. 326, no. 5953, pp. 702–706, 2009.
- [24] H. Lüth, *Solid surfaces, interfaces and thin films*, vol. 4. Springer, 2001.
- [25] N. Ueno, S. Kera, and K. Kanai, "Fundamental electronic structure of organic solids and their interfaces by photoemission spectroscopy and related methods," *The Molecule–Metal Interface*, pp. 173–217, 2013.
- [26] N. Mårtensson, P. Baltzer, P. Brühwiler, J.-O. Forsell, A. Nilsson, A. Stenborg, and B. Wannberg, "A very high resolution electron spectrometer," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 70, no. 2, pp. 117–128, 1994.
- [27] M. Escher, N. Weber, M. Merkel, C. Ziethen, P. Bernhard, G. Schönhense, S. Schmidt, F. Forster, F. Reinert, B. Krömker, *et al.*, "Nanoesca: a novel energy filter for imaging x-ray photoemission spectroscopy," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 17, no. 16, p. S1329, 2005.
- [28] F. Hadjarab and J. Erskine, "Image properties of the hemispherical analyzer applied to multichannel energy detection," *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, vol. 36, no. 3, pp. 227–243, 1985.
- [29] M. Escher, K. Winkler, O. Renault, and N. Barrett, "Applications of high lateral and energy resolution imaging xps with a double hemispherical analyser based spectromicroscope," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 178, pp. 303–316, 2010.
- [30] C. Tusche, A. Krasnyuk, and J. Kirschner, "Spin resolved bandstructure imaging with a high resolution momentum microscope," *Ultramicroscopy*, vol. 159, pp. 520–529, 2015.
- [31] B. Krömker, M. Escher, D. Funnemann, D. Hartung, H. Engelhard, and J. Kirschner, "Development of a momentum microscope for time resolved band structure imaging," *Review of Scientific Instruments*, vol. 79, no. 5, p. 053702, 2008.
- [32] J. Franck *et al.*, "The specific heat of pure copper and of some dilute copper+ iron alloys showing a minimum in the electrical resistance at low temperatures," *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 263, no. 1315, pp. 494–507, 1961.

- [33] J. Kondo, "Resistance minimum in dilute magnetic alloys," *Progress of theoretical physics*, vol. 32, no. 1, pp. 37–49, 1964.
- [34] C. Zener, "Interaction between the d shells in the transition metals," *Physical Review*, vol. 81, no. 3, p. 440, 1951.
- [35] T. Kasuya, "A theory of metallic ferro-and antiferromagnetism on zener's model," *Progress of theoretical physics*, vol. 16, no. 1, pp. 45–57, 1956.
- [36] K. Yosida, "Magnetic properties of cu-mn alloys," *Physical Review*, vol. 106, no. 5, p. 893, 1957.
- [37] P. W. Anderson, "Localized magnetic states in metals," *Physical Review*, vol. 124, no. 1, p. 41, 1961.
- [38] P. Fulde, *Electron correlations in molecules and solids*, vol. 100. Springer Science & Business Media, 2012.
- [39] M. Ternes, A. J. Heinrich, and W.-D. Schneider, "Spectroscopic manifestations of the kondo effect on single adatoms," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, no. 5, p. 053001, 2008.
- [40] K. Nagaoka, T. Jamneala, M. Grobis, and M. Crommie, "Temperature dependence of a single kondo impurity," *Physical review letters*, vol. 88, no. 7, p. 077205, 2002.
- [41] F. Haldane, "Scaling theory of the asymmetric anderson model," *Physical Review Letters*, vol. 40, no. 6, p. 416, 1978.
- [42] M. A. Ruderman and C. Kittel, "Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons," *Physical Review*, vol. 96, no. 1, p. 99, 1954.
- [43] R. Jullien and R. M. Martin, "Ground-state and low-lying excitations of the periodic anderson hamiltonian in one dimension from finite-cell calculations," *Physical Review B*, vol. 26, no. 11, p. 6173, 1982.
- [44] T. Rice and K. Ueda, "Gutzwiller variational approximation to the heavy-fermion ground state of the periodic anderson model," *Physical review letters*, vol. 55, no. 9, p. 995, 1985.
- [45] R. Blankenbecler, J. Fulco, W. Gill, and D. Scalapino, "Ground-state properties of the periodic anderson model," *Physical review letters*, vol. 58, no. 4, p. 411, 1987.
- [46] Specs GmbH, "UV Sources Series." [http://www.specs.de/cms/upload/PDFs/UV/SPECS\\_Brochure\\_UV-Source-Series.pdf](http://www.specs.de/cms/upload/PDFs/UV/SPECS_Brochure_UV-Source-Series.pdf). [Online; accessed 26-Januar-2019].

- [47] Elettra Synchrotron, “Beamline Description.” <https://www.elettra.trieste.it/it/lightsources/elettra/elettra-beamlines/nanoesca/nanoesca-beamline-description/all.html>. [Online; accessed 26-Januar-2019].
- [48] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm, and S. Hüfner, “Direct measurements of the l-gap surface states on the (111) face of noble metals by photoelectron spectroscopy,” *Physical Review B*, vol. 63, no. 11, p. 115415, 2001.
- [49] F. Reinert, “Spin–orbit interaction in the photoemission spectra of noble metal surface states,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 15, no. 5, p. S693, 2003.
- [50] P. Bayersdorfer, “Spot-plotter v1.2.1.4,” <http://spot-plotter.software.informer.com/>, 2008.
- [51] W. H. Mills and M. Mills, “Ccxix.—the synthetical production of derivatives of dinaphthanthracene,” *Journal of the Chemical Society, Transactions*, vol. 101, pp. 2194–2208, 1912.
- [52] P. Spears, “Flexibles display.”
- [53] Y.-Y. Lin, D. Gundlach, S. Nelson, and T. Jackson, “Stacked pentacene layer organic thin-film transistors with improved characteristics,” *IEEE Electron Device Letters*, vol. 18, no. 12, pp. 606–608, 1997.
- [54] C. R. Kagan and P. Andry, *Thin-film transistors*. CRC Press, 2003.
- [55] V. C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R. L. Willett, T. Someya, M. E. Gershenson, and J. A. Rogers, “Elastomeric transistor stamps: reversible probing of charge transport in organic crystals,” *Science*, vol. 303, no. 5664, pp. 1644–1646, 2004.
- [56] A. Brown, A. Pomp, C. Hart, and D. De Leeuw, “Logic gates made from polymer transistors and their use in ring oscillators,” *Science*, vol. 270, no. 5238, pp. 972–974, 1995.
- [57] H. Sirringhaus, T. Kawase, R. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, and E. Woo, “High-resolution inkjet printing of all-polymer transistor circuits,” *Science*, vol. 290, no. 5499, pp. 2123–2126, 2000.
- [58] M. Pope and C. E. Swenberg, *Electronic processes in organic crystals and polymers*. Oxford University Press on Demand, 1999.

- [59] V. Podzorov, V. Pudalov, and M. Gershenson, “Field-effect transistors on rubrene single crystals with parylene gate insulator,” *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 11, pp. 1739–1741, 2003.
- [60] V. Podzorov, S. Sysoev, E. Loginova, V. Pudalov, and M. Gershenson, “Single-crystal organic field effect transistors with the hole mobility  $8 \text{ cm}^2/\text{v s}$ ,” *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 17, pp. 3504–3506, 2003.
- [61] R. De Boer, T. Klapwijk, and A. Morpurgo, “Field-effect transistors on tetracene single crystals,” *Applied physics letters*, vol. 83, no. 21, pp. 4345–4347, 2003.
- [62] D. Gundlach, J. Nichols, L. Zhou, and T. Jackson, “Thin-film transistors based on well-ordered thermally evaporated naphthacene films,” *Applied physics letters*, vol. 80, no. 16, pp. 2925–2927, 2002.
- [63] Y. Wang, W. Ji, D. Shi, S. Du, C. Seidel, Y. Ma, H.-J. Gao, L. Chi, and H. Fuchs, “Structural evolution of pentacene on a  $\text{Ag}(110)$  surface,” *Physical Review B*, vol. 69, no. 7, p. 075408, 2004.
- [64] S. Söhnchen, S. Lukas, and G. Witte, “Epitaxial growth of pentacene films on  $\text{Cu}(110)$ ,” *The Journal of chemical physics*, vol. 121, no. 1, pp. 525–534, 2004.
- [65] B. Stadtmüller, I. Kröger, F. Reinert, and C. Kumpf, “Submonolayer growth of cupc on noble metal surfaces,” *Physical Review B*, vol. 83, no. 8, p. 085416, 2011.
- [66] T.-C. Chiang, G. Kaindl, and T. Mandel, “Layer-resolved shifts of photoemission and auger spectra from physisorbed rare-gas multilayers,” *Physical Review B*, vol. 33, no. 2, p. 695, 1986.
- [67] M. Graus, M. Grimm, C. Metzger, M. Dauth, C. Tusche, J. Kirschner, S. Kümmel, A. Schöll, and F. Reinert, “Electron-vibration coupling in molecular materials: assignment of vibronic modes from photoelectron momentum mapping,” *Physical review letters*, vol. 116, no. 14, p. 147601, 2016.
- [68] C. A. Schneider, W. S. Rasband, and K. W. Eliceiri, “Nih image to imagej: 25 years of image analysis,” *Nature methods*, vol. 9, no. 7, p. 671, 2012.
- [69] M. D. Abràmoff, P. J. Magalhães, and S. J. Ram, “Image processing with imagej,” *Biophotonics international*, vol. 11, no. 7, pp. 36–42, 2004.
- [70] S. Weiß, D. Lüftner, T. Ules, E. Reinisch, H. Kaser, A. Gottwald, M. Richter, S. Soubatch, G. Koller, M. Ramsey, *et al.*, “Exploring three-dimensional orbital imaging with energy-dependent photoemission tomography,” *Nature communications*, vol. 6, p. 8287, 2015.

- [71] J. Yeh and I. Lindau, "Atomic data and nuclear data tables," *Academic Press*, vol. 32, pp. 1–155, 1985.
- [72] J.-J. Yeh, *Atomic calculation of photoionization cross-sections and asymmetry parameters*. Gordon & Breach Science Publ.; AT&T Bell Laboratories, 1993.
- [73] A. Fleming, "On the antibacterial action of cultures of a penicillium, with special reference to their use in the isolation of b. influenzae," *British journal of experimental pathology*, vol. 10, no. 3, p. 226, 1929.
- [74] J. Ziroff, S. Hame, M. Kochler, A. Bendounan, A. Schöll, and F. Reinert, "Low-energy scale excitations in the spectral function of organic monolayer systems," *Physical Review B*, vol. 85, no. 16, p. 161404, 2012.
- [75] A. Schöll, L. Kilian, Y. Zou, J. Ziroff, S. Hame, F. Reinert, E. Umbach, and R. Fink, "Disordering of an organic overlayer on a metal surface upon cooling," *Science*, vol. 329, no. 5989, pp. 303–305, 2010.
- [76] A. Mugarza, N. Lorente, P. Ordejón, C. Krull, S. Stepanow, M.-L. Bocquet, J. Fraxedas, G. Ceballos, and P. Gambardella, "Orbital specific chirality and homochiral self-assembly of achiral molecules induced by charge transfer and spontaneous symmetry breaking," *Physical review letters*, vol. 105, no. 11, p. 115702, 2010.
- [77] K. Schönauer, S. Weiss, V. Feyer, D. Lüftner, B. Stadtmüller, D. Schwarz, T. Suyoshi, C. Kumpf, P. Puschnig, M. Ramsey, *et al.*, "Charge transfer and symmetry reduction at the cupc/ag (110) interface studied by photoemission tomography," *Physical Review B*, vol. 94, no. 20, p. 205144, 2016.
- [78] J. Wilson, "Systematics of the breakdown of mott insulation in binary transition metal compounds," *Advances in Physics*, vol. 21, no. 89, pp. 143–198, 1972.
- [79] S. Hufner, "Hybridization and electron interaction in nickel compounds," *Solid state communications*, vol. 53, no. 8, pp. 707–710, 1985.
- [80] N. Mott and M.-I. Transitions, "Taylor & francis ltd," *Metal-insulator transitions. Metal-insulator transitions in*, vol. 2, 1974.
- [81] N. Mott *et al.*, "Nf mott, proc. phys. soc. london, sect. a 62, 416 (1949).," in *Proc. Phys. Soc. London, Sect. A*, vol. 62, p. 416, 1949.
- [82] J. Zaanen, G. Sawatzky, and J. Allen, "Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds," *Physical Review Letters*, vol. 55, no. 4, p. 418, 1985.
- [83] S. Hufner, "S. hufner, z. phys. b 58, 1 (1984)," *Z. Phys. B*, vol. 58, p. 1, 1984.

- [84] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, "Theory of superconductivity," *Physical Review*, vol. 108, no. 5, p. 1175, 1957.
- [85] G.-H. Gweon, T. Sasagawa, S. Zhou, J. Graf, H. Takagi, D.-H. Lee, and A. Lanzara, "An unusual isotope effect in a high-transition-temperature superconductor," *Nature*, vol. 430, no. 6996, p. 187, 2004.
- [86] B. Barbara, "B. barbara, h. bartholin, d. florence, mf rossignol, and e. walker, physica (utrecht) b 86-88, 177 (1977)," *Physica (Utrecht) B*, vol. 86, p. 177, 1977.
- [87] F. Nolting, A. Eichler, S. Mentink, and J. Mydosh, "Specific heat of  $\text{CePd}_2\text{Al}_3$  under high pressure," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 199, pp. 614–615, 1994.
- [88] "Comparison of  $\text{CeRh}_2\text{Si}_2$  and  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  near their magnetic-nonmagnetic boundaries," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, p. 3769, 1997.
- [89] V. Madhavan, W. Chen, T. Jamneala, M. Crommie, and N. Wingreen, "Tunneling into a single magnetic atom: spectroscopic evidence of the kondo resonance," *Science*, vol. 280, no. 5363, pp. 567–569, 1998.
- [90] J. Kugel, M. Karolak, J. Senkpiel, P.-J. Hsu, G. Sangiovanni, and M. Bode, "Relevance of hybridization and filling of 3d orbitals for the kondo effect in transition metal phthalocyanines," *Nano letters*, vol. 14, no. 7, pp. 3895–3902, 2014.
- [91] F. Reinert, D. Ehm, S. Schmidt, G. Nicolay, S. Hufner, J. Kroha, O. Trovarelli, and C. Geibel, "Temperature dependence of the kondo resonance and its satellites in  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ ," *Physical review letters*, vol. 87, no. 10, p. 106401, 2001.
- [92] J. Allen, S. Oh, O. Gunnarsson, K. Schonhammer, M. Maple, M. Torikachvili, and I. Lindau, "Electronic structure of cerium and light rare-earth intermetallics," *Advances in Physics*, vol. 35, no. 3, pp. 275–316, 1986.
- [93] D. C. Gesellschaft, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*. No. 2 in 40, Verlag Chemie., 1907.
- [94] R. Linstead, "212. phthalocyanines. part i. a new type of synthetic colouring matters," *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pp. 1016–1017, 1934.
- [95] G. Byrne, R. Linstead, and A. Lowe, "213. phthalocyanines. part ii. the preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from o-cyanobenzamide and phthalimide," *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pp. 1017–1022, 1934.

- [96] R. Linstead and A. Lowe, "214. phthalocyanines. part iii. preliminary experiments on the preparation of phthalocyanines from phthalonitrile," *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pp. 1022–1027, 1934.
- [97] C. Dent and R. Linstead, "215. phthalocyanines. part iv. copper phthalocyanines," *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pp. 1027–1031, 1934.
- [98] R. Linstead and A. Lowe, "216. phthalocyanines. part v. the molecular weight of magnesium phthalocyanine," *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pp. 1031–1033, 1934.
- [99] C. Dent, R. Linstead, and A. Lowe, "217. phthalocyanines. part vi. the structure of the phthalocyanines," *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pp. 1033–1039, 1934.
- [100] N. B. McKeown, *Phthalocyanine materials: synthesis, structure and function*. No. 6, Cambridge University Press, 1998.
- [101] P. Gregory, "Industrial applications of phthalocyanines," *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2012.
- [102] E. Orti and J. L. Bredas, "Photoelectron spectra of phthalocyanine thin films: a valence band theoretical interpretation," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 114, no. 22, pp. 8669–8675, 1992.
- [103] I. Kröger, B. Stadtmüller, C. Stadler, J. Ziroff, M. Kochler, A. Stahl, F. Pollinger, T.-L. Lee, J. Zegenhagen, F. Reinert, *et al.*, "Submonolayer growth of copper-phthalocyanine on ag (111)," *New Journal of Physics*, vol. 12, no. 8, p. 083038, 2010.
- [104] D. Hein, "Systematik des kondo-effekts an molekül-metall grenzflächen," *Masterarbeit, Universität Würzburg*, 2018.
- [105] A. Mugarza, N. Lorente, P. Ordejón, C. Krull, S. Stepanow, M.-L. Bocquet, J. Fraxedas, G. Ceballos, and P. Gambardella, "Orbital specific chirality and homochiral self-assembly of achiral molecules induced by charge transfer and spontaneous symmetry breaking," *Physical review letters*, vol. 105, no. 11, 2010. Supplemental Material.
- [106] H. Roloff and H. Neddermeyer, "High-resolution photoemission from ag (100), ag (110), and ag (111)," *Solid State Communications*, vol. 21, no. 6, pp. 561–564, 1977.

- [107] V. Feyer, M. Graus, P. Nigge, M. Wießner, R. Acres, C. Wiemann, C. Schneider, A. Schöll, and F. Reinert, “Adsorption geometry and electronic structure of iron phthalocyanine on ag surfaces: A leed and photoelectron momentum mapping study,” *Surface science*, vol. 621, pp. 64–68, 2014.
- [108] S. Kera, H. Yamane, and N. Ueno, “First-principles measurements of charge mobility in organic semiconductors: Valence hole–vibration coupling in organic ultrathin films,” *Progress in Surface Science*, vol. 84, no. 5-6, pp. 135–154, 2009.
- [109] I. Kröger, B. Stadtmüller, and C. Kumpf, “Submonolayer and multilayer growth of titaniumoxide-phthalocyanine on ag (111),” *New Journal of Physics*, vol. 18, no. 11, p. 113022, 2016.
- [110] S. Sachs, C. H. Schwalb, M. Marks, A. Schöll, F. Reinert, E. Umbach, and U. Höfer, “Electronic structure at the perylene-tetracarboxylic acid dianhydride/ag (111) interface studied with two-photon photoelectron spectroscopy,” *The Journal of chemical physics*, vol. 131, no. 14, p. 144701, 2009.
- [111] L. Kilian, A. Hauschild, R. Temirov, S. Soubatch, A. Schöll, A. Bendounan, F. Reinert, T.-L. Lee, F. Tautz, M. Sokolowski, *et al.*, “Role of intermolecular interactions on the electronic and geometric structure of a large  $\pi$ -conjugated molecule adsorbed on a metal surface,” *Physical review letters*, vol. 100, no. 13, p. 136103, 2008.
- [112] A. M. Wodtke, D. Matsiev, and D. J. Auerbach, “Energy transfer and chemical dynamics at solid surfaces: The special role of charge transfer,” *Progress in surface science*, vol. 83, no. 3, pp. 167–214, 2008.
- [113] A. Mugarza, C. Krull, R. Robles, S. Stepanow, G. Ceballos, and P. Gambardella, “Spin coupling and relaxation inside molecule–metal contacts,” *Nature communications*, vol. 2, p. 490, 2011.
- [114] C. Krull, *Electronic structure of metal phthalocyanines on Ag (100)*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [115] A. F. Santander-Syro, M. Klein, F. L. Boariu, A. Nuber, P. Lejay, and F. Reinert, “Fermi-surface instability at the ‘hidden-order’ transition of  $\text{Uru}_2\text{Si}_2$ ,” *Nature physics*, vol. 5, no. 9, p. 637, 2009.
- [116] W. K. Park, P. H. Tobash, F. Ronning, E. D. Bauer, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, and L. H. Greene, “Observation of the hybridization gap and fano resonance in the kondo lattice  $\text{Uru}_2\text{Si}_2$ ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, p. 246403, 2012.

- [117] F. L. Boariu, C. Bareille, H. Schwab, A. Nuber, P. Lejay, T. Durakiewicz, F. Reinert, and A. F. Santander-Syro, “Momentum-resolved evolution of the kondo lattice into “hidden order” in  $\text{Uru}_2\text{Si}_2$ ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, p. 156404, 2013.
- [118] T. Knaak, M. Gruber, C. Lindström, M.-L. Bocquet, J. Heck, and R. Berndt, “Ligand-induced energy shift and localization of kondo resonances in cobalt-based complexes on Cu (111),” *Nano letters*, vol. 17, no. 11, pp. 7146–7151, 2017.
- [119] M. Marks, N. L. Zaitsev, B. Schmidt, C. Schwalb, A. Schöll, I. Nechaev, P. Echenique, E. Chulkov, and U. Höfer, “Energy shift and wave function overlap of metal-organic interface states,” *Physical Review B*, vol. 84, no. 8, p. 081301, 2011.
- [120] A. Tahvildar-Zadeh, M. Jarrell, and J. Freericks, “Low-temperature coherence in the periodic Anderson model: predictions for photoemission of heavy fermions,” *Physical review letters*, vol. 80, no. 23, p. 5168, 1998.
- [121] M. Wießner, J. Ziroff, F. Forster, M. Arita, K. Shimada, P. Puschnig, A. Schöll, and F. Reinert, “Substrate-mediated band-dispersion of adsorbate molecular states,” *Nature communications*, vol. 4, p. 1514, 2013.
- [122] M. Graus, C. Metzger, M. Grimm, P. Nigge, V. Feyer, A. Schöll, and F. Reinert, “Three-dimensional tomographic imaging of molecular orbitals by photoelectron momentum microscopy,” *The European Physical Journal B*, vol. 92, no. 4, p. 80, 2019.
- [123] S. Danzenbächer, Y. Kucherenko, M. Heber, D. Vyalikh, S. Molodtsov, V. Servedio, and C. Laubschat, “Wave-vector dependent intensity variations of the kondo peak in photoemission from CePd 3,” *Physical Review B*, vol. 72, no. 3, p. 033104, 2005.
- [124] A. Schöll, Y. Zou, T. Schmidt, R. Fink, and E. Umbach, “High-resolution photoemission study of different nTcDA monolayers on Ag (111): Bonding and screening influences on the line shapes,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 38, pp. 14741–14748, 2004.
- [125] R. Fink, D. Gador, U. Stahl, Y. Zou, and E. Umbach, “Substrate-dependent lateral order in naphthalene-tetracarboxylic-dianhydride monolayers,” *Physical Review B*, vol. 60, no. 4, p. 2818, 1999.
- [126] U. Stahl, D. Gador, A. Soukopp, R. Fink, and E. Umbach, “Coverage-dependent superstructures in chemisorbed nTcDA monolayers: a combined LEED and STM study,” *Surface science*, vol. 414, no. 3, pp. 423–434, 1998.

- 
- [127] E. Reinisch, P. Puschnig, T. Ules, M. Ramsey, and G. Koller, "Layer-resolved photoemission tomography: The p-sexiphenyl bilayer upon cs doping," *Physical Review B*, vol. 93, no. 15, p. 155438, 2016.
- [128] J. Felter, J. Wolters, F. C. Bocquet, F. S. Tautz, and C. Kumpf, "Momentum microscopy on the micrometer scale: Photoemission micro-tomography applied to single molecular domains," *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2019.
- [129] A. Mugarza, R. Robles, C. Krull, R. Korytár, N. Lorente, and P. Gambardella, "Electronic and magnetic properties of molecule-metal interfaces: Transition-metal phthalocyanines adsorbed on ag(100)," *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 155437, 2012.
- [130] M. Klein, A. Nuber, H. Schwab, C. Albers, N. Tobita, M. Higashiguchi, J. Jiang, S. Fukuda, K. Tanaka, K. Shimada, M. Mulazzi, F. F. Assaad, and F. Reinert, "Coherent heavy quasiparticles in a Cept<sub>5</sub> surface alloy," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, p. 186407, 2011.
- [131] A. C. Hewson, *The Kondo problem to heavy fermions*, vol. 2. Cambridge university press, 1997.