

3*d*-Übergangsmetallphthalocyanin-
Moleküle auf Metalloberflächen:
Der Einfluss der *d*-Orbitalbesetzung



Dissertation

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

vorgelegt von
Jens Kügel
aus Bamberg

Würzburg 2015

Eingereicht am 31.03.2015
bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. Matthias Bode
2. Gutachter: Prof. Dr. Jens Pflaum
3. Gutachter:
der Dissertation

Vorsitzende(r):

1. Prüfer: Prof. Dr. Matthias Bode
2. Prüfer: Prof. Dr. Jens Pflaum
3. Prüfer: Prof. Dr. Giorgio Sangiovanni
im Promotionskolloquium

Tag des Promotionskolloquiums: 22.09.2015

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wird die Untersuchung von $3d$ -Übergangsmetallphthalocyanin-Molekülen ($\ddot{U}MPc$) – quadratisch-planaren organischen Molekülen, welche im Zentrum ein $3d$ -Übergangsmetallion besitzen – auf metallischen Oberflächen vorgestellt. Der Fokus dieser Arbeit liegt dabei auf dem Einfluss der d -Orbitalbesetzung auf die magnetischen, elektronischen und strukturellen Eigenschaften der adsorbierten Moleküle, die mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie charakterisiert wurden. Die gewonnenen Ergebnisse werden zum Teil mit theoretischen Berechnungen analysiert und interpretiert.

Die erste Hälfte der experimentellen Auswertung behandelt die Untersuchung dieser Moleküle auf Ag(001) in Hinblick auf die Existenz einer magnetischen Wechselwirkung, bei der ein unkompensiertes magnetisches Moment des Moleküls durch die Substratelektronen abgeschirmt wird. Dieser Effekt wird als Kondo-Abschirmung bezeichnet und erzeugt in der Zustandsdichte des Moleküls eine Resonanz am Fermi-Niveau. Die Messungen zeigen, dass diese Resonanz ausschließlich am Zentralion von MnPc vorgefunden wird, wohingegen sie bei allen anderen $3d$ -Übergangsmetallphthalocyanin-Molekülen, die eine höhere d -Orbitalbesetzung besitzen, nicht vorhanden ist. Anhand theoretischer Berechnungen kann die Ursache für dieses Verhalten darauf zurückgeführt werden, dass von allen d -Orbitalen einzig das d_{z^2} -Orbital mit dem Substrat geeignet hybridisiert, um eine Kondo-Abschirmung zu erzeugen. Da ausschließlich MnPc einen unkompensierten Spin in diesem Orbital besitzt, kann die An- bzw. Abwesenheit des Kondo-Effekts auf die unterschiedliche Besetzung des d_{z^2} -Orbitals zurückgeführt werden.

Neben der eben erwähnten Kondo-Resonanz ist bei MnPc ein weiteres Merkmal am Fermi-Niveau überlagert. Durch die Analyse der räumlichen Verteilung, den Vergleich mit anderen Molekülen und der Manipulation des MnPc-Moleküls kann gezeigt werden, dass es sich bei diesem Merkmal um einen d -Orbitalzustand handelt. Die Manipulation des Moleküls durch gezieltes Entfernen von Wasserstoffatomen ermöglicht darüber hinaus die Stärke der Kondo-Abschirmung zu beeinflussen.

In der zweiten Hälfte der experimentellen Auswertung werden Moleküle auf bismutinduzierten Oberflächenlegierungen der Edelmetalle Cu(111) und Ag(111) untersucht. Diese Legierungen zeichnen sich durch einen ausgeprägten Rashba-Effekt aus, der durch eine Aufspaltung der Parabeldispersion und Aufhebung der Spin-Entartung im zweidimensionalen Elektronengas der Oberflächenlegierung charakterisiert ist. Das Wachstumsverhalten von CuPc und MnPc auf diesen Oberflächen zeigt ein sehr gegensätzliches Verhalten. Während bei MnPc die Substrat-Molekül-Wechselwirkung dominant ist, wodurch diese Moleküle immer einen festen

Kurzzusammenfassung

Adsorptionsplatz auf der Oberfläche besitzen, ist diese Wechselwirkung bei CuPc schwach ausgeprägt. Aus diesem Grund wandern die CuPc-Moleküle zu den Stufenkanten und bilden Cluster. Das unterschiedliche Wachstumsverhalten der Moleküle lässt sich auf die partiell-gefüllten *d*-Orbitale von MnPc zurückführen, die aus der Molekülebene ragen, mit dem Substrat hybridisieren und damit das Molekül an das Substrat binden. Bei CuPc hingegen sind diese *d*-Orbitale gefüllt und die Hybridisierung kann nicht stattfinden.

Im letzten Abschnitt werden die elektronischen und magnetischen Eigenschaften von MnPc auf diesen Substraten behandelt, die einige Besonderheiten aufweisen. So bildet sich durch die Adsorption des Moleküls auf den Oberflächen eine Grenzschichtresonanz aus, die eine partielle Füllung erkennen lässt. Spektroskopiedaten, aufgenommen am Ort der Grenzschichtresonanz, weisen eine symmetrisch um das Fermi-Niveau aufgespaltene Resonanz auf. Die Intensität der unter- und oberhalb der Fermi-Energie befindlichen Resonanz zeigen dabei ein komplementäres Verhalten bzgl. der jeweiligen Lage auf der Grenzschichtresonanz: An den Orten, an denen die Resonanz unterhalb des Fermi-Niveaus ihre maximale Intensität besitzt, ist die Resonanz oberhalb des Fermi-Niveaus nicht vorhanden und umgekehrt. Diese experimentellen Beobachtungen werden mit einem Modellansatz erklärt, welcher die Wirkung eines effektiven Magnetfeldes und eine Spin-Filterung postuliert.

Abstract

In the framework of this thesis, the investigation of $3d$ -transition metal phthalocyanine molecules ($TMPC$) on metallic surfaces is presented. These molecules possess a square planar structure with a $3d$ transition metal ion in their center. The main focus of this work concentrates on the influence of the d -level-occupation on the magnetic, electronic and structural properties of the molecules, which are characterized by scanning tunneling microscopy and spectroscopy. The achieved results are partly analyzed and interpreted by theoretical calculations.

The first half of this thesis deals with the investigation of $TMPC$ molecules on $Ag(001)$ and the existence of the so-called Kondo effect. This magnetic interaction, which is caused by the screening of an uncompensated magnetic moment of the molecule by the conduction electrons of the substrate, creates a resonance in the density of states close to the Fermi level. The results show, that this resonance is only present at the central metal ion of $MnPc$, whereas it is absent in the case of all the other $3d$ transition metal phthalocyanine molecules with a higher d -level occupation. Theoretical calculations indicate that the origin of this behavior can be explained by the fact that out of five d -orbitals only the d_{z^2} -orbital can sufficiently hybridize with the substrate to form a Kondo screening channel. As $MnPc$ is the only molecule with an uncompensated spin in this orbital, the presence and absence of a Kondo resonance can be explained by the different occupation of the d_{z^2} -orbital.

Besides the aforementioned Kondo resonance, another superimposed feature close to the Fermi energy was observed for $MnPc$. By analyzing the spatial distribution of the features, by comparing the spectroscopy curves of different molecules and by manipulating the $MnPc$ molecule, this feature can be assigned to a d -orbital state. With the manipulation of the $MnPc$, which was achieved by removing hydrogen atoms of the molecule, the strength of the Kondo screening can be tuned.

The second half of the experimental analysis deals with the molecular investigation on bismuth-induced surface alloys of the noble metal crystals $Cu(111)$ and $Ag(111)$. These surface alloys exhibit a pronounced Rashba effect, which splits the parabolic dispersion and lifts the spin degeneracy of the two-dimensional electron gas. On these surfaces, the growth behavior of $CuPc$ and $MnPc$ is very different. While the substrate-molecule-interaction dominates in the case of $MnPc$, leading to a specific and robust adsorption site of the molecule, this interaction is only weakly present in the case of $CuPc$. As a result, the $CuPc$ molecules are able to move to the step edges and form clusters. This difference can be attributed to the partial filling of the d -orbitals in the case of $MnPc$, which protrude out of the molecular plane, hybridize with the

Abstract

substrate and bind the molecule to the substrate. Contrary, in the case of CuPc these orbitals are completely filled, which prevents the hybridization between the d -orbital and the substrate.

In the last section, the electronic and magnetic properties of MnPc will be presented, which show some peculiar features. Due to adsorption of the molecule to the surface, an interface resonance with a partial occupancy is created. The spectroscopic data taken at the interface resonance indicate the existence of a split resonance arranged symmetrically with respect to the Fermi energy. The intensity of the occupied and unoccupied resonance show a complementary behavior regarding different positions of the interface resonance. At the positions, where the resonance in the occupied energy regime shows a maximum in intensity, the resonance in the unoccupied states is absent and vice versa. These experimental findings will be explained by a model approach, which postulates the influence of an effective magnetic field and a spin-filtering component.

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	1
Abstract	3
1 Einleitung	7
2 Physikalische Grundlagen	9
2.1 Einführung in die Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie	9
2.1.1 Tunneleffekt bei einer eindimensionalen Potentialbarriere	9
2.1.2 Messprinzip eines Rastertunnelmikroskops	10
2.1.3 Theoretische Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie	12
2.1.4 Theoretische Grundlagen der Rastertunnelspektroskopie	15
2.1.5 Inelastische Rastertunnelspektroskopie	17
2.1.6 Energieauflösung des Rastertunnelmikroskops	18
2.2 Vorstellung der <i>3d</i> -Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküle	20
2.3 Einführung in den Kondo-Effekt bei Phthalocyanin-Molekülen	22
2.4 Spin-Bahn-Kopplung und Rashba-Effekt	27
3 Experimenteller Aufbau, Proben- und Spitzenpräparation	31
3.1 Ultrahochvakuum-System und Rastertunnelmikroskop	31
3.2 Probenpräparation	33
3.3 Spitzenpräparation	33
4 <i>3d</i>-Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküle auf Ag(001)	35
4.1 Adsorptionsverhalten und Wachstumsstudie: MnPc auf Ag(001)	36
4.1.1 Analyse des Adsorptionsplatzes: MnPc auf Ag(001)	36
4.1.2 Analyse der Wachstumsstudie: MnPc auf Ag(001)	38
4.2 Überblick über die spektroskopischen Merkmale von MnPc auf Ag(001)	39
4.3 Induzierte elektronische Chiralität von Phthalocyanin-Molekülen auf Ag(001)	42
4.4 Kondo-Effekt von Übergangsmetallphthalocyanin-Molekülen auf Ag(001)	44
4.4.1 Topographie von MnPc und CuPc auf Ag(001)	45
4.4.2 Kondo-Abschirmungen von MnPc und CuPc auf Ag(001)	46
4.4.3 Räumliche Verteilung der <i>3d</i> -Orbitale von MnPc auf Ag(001)	47

Inhaltsverzeichnis

4.4.4	Hybridisierung der $3d$ -Orbitale von MnPc auf Ag(001)	48
4.4.5	Berechnungen der Mehrteilcheneffekte der $3d$ -Orbitale	49
4.4.6	Theoretische Analyse von FePc und CoPc	51
4.5	Überlagerter Effekt bei MnPc auf Ag(001)	53
4.5.1	Räumliche Analyse der beiden überlagerten Zustände	54
4.5.2	Vergleich der elektronischen Struktur von MnPc mit CoPc und FePc . .	55
4.5.3	Dehydrogenisierung von FePc auf Ag(001)	56
4.5.4	Dehydrogenisierung von MnPc auf Ag(001)	62
5	$3d$-Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküle auf Rashba-Systemen	65
5.1	Charakterisierung der Substrate	65
5.1.1	Topographie der Substrate	66
5.1.2	Vorstellung der Bandstruktur von BiCu ₂ und BiAg ₂	69
5.2	Adsorptionsverhalten und Wachstumsstudie: MnPc & CuPc	71
5.2.1	MnPc & CuPc auf BiCu ₂	71
5.2.2	MnPc & CuPc auf BiAg ₂	75
5.3	Zentralionmerkmale von MnPc	77
5.4	Ligandenzustände von MnPc	82
5.4.1	Ligandenzustände von FePc auf BiCu ₂	83
5.4.2	Überblick über die Ligandenzustände von MnPc auf BiCu ₂	83
5.4.3	Vorstellung der Grenzschichtresonanzen von MnPc auf BiCu ₂	85
5.4.4	Vorstellung der Grenzschichtresonanz von MnPc auf BiAg ₂	90
5.4.5	Interpretationsansatz zur Erklärung des Grenzschichtresonanz-Verhaltens von MnPc auf BiCu ₂ und BiAg ₂	91
6	Zusammenfassung und Ausblick	99
	Literaturverzeichnis	I
	Abbildungsverzeichnis	IX
	Publikationsliste	XI

1 Einleitung

In der heutigen Zeit hat sich die Verwendung organischer Moleküle in sehr vielen Bereichen des täglichen Lebens durchgesetzt. So werden sie beispielsweise als Farbstoffe, als Kunstfasern oder in Form von organischen Leuchtdioden in modernen Flachbildfernsehern (OLED-TV) eingesetzt. Diese Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten ist mitunter auf die einzigartige Eigenschaft der Moleküle zurückzuführen, dass ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften durch Anbringen, Verändern oder Entfernen von funktionellen Gruppen in weiten Bereichen gezielt gesteuert werden können.

Ein anderer Weg, um durch kleine Änderungen des Moleküls starken Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften wie das Wachstumsverhalten auf Oberflächen, magnetische Wechselwirkungen mit der Umgebung oder die Lage der elektronischen Zustände nehmen zu können, soll im Rahmen dieser Arbeit anhand von $3d$ -Übergangsmetallphthalocyanin-Molekülen vorgestellt werden. Diese organischen Moleküle besitzen in ihrem Zentrum ein Übergangsmetallion, welches eine partiell-gefüllte d -Orbitalschale aufweist. Bereits durch das Hinzufügen oder Entfernen eines einzigen Elektrons in der d -Schale, was in der Praxis durch die Verwendung eines anderen Übergangsmetallions erzielt wird, kann das Verhalten der Moleküle auf Oberflächen stark beeinflusst werden. Dies wird im weiteren Verlauf der Arbeit demonstriert, die sich in die folgende Abschnitte gliedert:

In Kap. 2 werden die physikalischen Grundlagen dargelegt, die zum Verständnis der experimentellen Daten und deren Auswertung benötigt werden. Im ersten Abschnitt dieses Kapitels werden die verwendeten Messmethoden, die Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie, eingeführt. Im Anschluss daran wird die Struktur der verwendeten Phthalocyanin-Moleküle vorgestellt und auf die Effekte näher eingegangen, die im Zentrum dieser Arbeit stehen. Dazu gehört neben dem Kondo-Effekt – einer magnetischen Wechselwirkung zwischen einem unkompenzierten magnetischen Moment des Moleküls und den Substratelektronen – der Rashba-Effekt, welcher eine Veränderung der Bandstruktur der Oberfläche bewirkt. Ein Überblick über die verwendete Messapparatur sowie die Proben- und Spitzenpräparation wird in Kap. 3 gegeben.

Der Hauptteil der Arbeit besteht im Wesentlichen aus zwei Abschnitten. Im ersten Teil wird die Untersuchung von $3d$ -Übergangsmetallphthalocyanin-Molekülen auf Ag(001) vorgestellt (vgl. Kap. 4). Von zentraler Bedeutung ist dabei die Entstehung des Kondo-Effekts am Zentralion der Moleküle. Ein weiterer Aspekt der in diesem Zusammenhang dargelegt wird, ist die Identifikation von Zuständen in der Nähe der Fermi-Energie.

Im zweiten Teil der experimentellen Auswertung werden die physikalischen Eigenschaften von

1 Einleitung

$3d$ -Übergangsmetallphthalocyanin-Molekülen auf bismutinduzierten Oberflächenlegierungen von Cu(111) und Ag(111) dargelegt (vgl. Kap. 5). Dabei liegt der Fokus auf dem Wachstumsverhalten der Moleküle in Korrelation zu deren d -Orbitalbesetzung sowie auf den elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Moleküle auf den Oberflächen.

2 Physikalische Grundlagen

2.1 Einführung in die Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie

Seit der Erfindung des Rastertunnelmikroskops (RTM) durch Heinrich Rohrer, Gerd Binnig, Christoph Gerber und Edmund Weibel [1,2] im Jahre 1981 hat sich die Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel der Oberflächenanalyse etabliert. Dies hat das RTM seiner einzigartigen Möglichkeit zu verdanken, die Topographie von Oberflächen im Realraum atomar auflösen und dabei strukturelle Merkmale mit ihren elektronischen und magnetischen Eigenschaften korrelieren zu können. Ein Energiefenster von etwa $-3...3\text{ eV}$ um das Fermi-Niveau herum ermöglicht sowohl die Charakterisierung der besetzten als auch unbesetzten Zustände von Oberflächen, Strukturen und Adsorbaten. Um das Grundprinzip dieses Mikroskops verstehen zu können, wird im Folgenden das nötige theoretische Grundgerüst dargelegt. Nach einer kurzen Einführung in den Tunneleffekt an einer eindimensionalen Potentialbarriere in Kap. 2.1.1 wird das Messprinzip des Rastertunnelmikroskops in Kap. 2.1.2 aufgeführt. Im Anschluss daran werden in Kap. 2.1.3 die Theorie der Rastertunnelmikroskopie, in Kap. 2.1.4 die Theorie der Rastertunnelspektroskopie und in Kap. 2.1.5 die inelastische Rastertunnelspektroskopie erörtert. Der letzte Abschnitt 2.1.6 behandelt die Energieauflösung eines Rastertunnelmikroskops.

2.1.1 Tunneleffekt bei einer eindimensionalen Potentialbarriere

Trifft ein makroskopisches Teilchen auf eine endliche Potentialbarriere mit der Breite d , so kann das Teilchen diese innerhalb der klassisch-physikalischen Betrachtung nicht überwinden und wird reflektiert [vgl. Abb. 2.1(a)], falls die Energie des Teilchens E kleiner als die Höhe der Potentialbarriere V ist. Dies ändert sich grundsätzlich, wenn statt makroskopischen Teilchen Elektronen auf eine endliche Potentialbarriere treffen. Für Elementarteilchen ist im Allgemeinen die klassische Betrachtung nicht mehr gültig und das Problem muss quantenmechanisch behandelt werden. In diesem Fall wird das Teilchen entweder an der Potentialbarriere reflektiert oder kann durch die Barriere tunneln [vgl. Abb. 2.1(b)]. Die Amplitude der Wellenfunktion des Elektrons A_1 , deren Quadrat gerade die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons angibt, wird innerhalb der Potentialbarriere gedämpft und besitzt hinter der Barriere den Wert A_2 . Aus dem Verhältnis der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $|A_2|^2$ zu $|A_1|^2$ lässt sich die

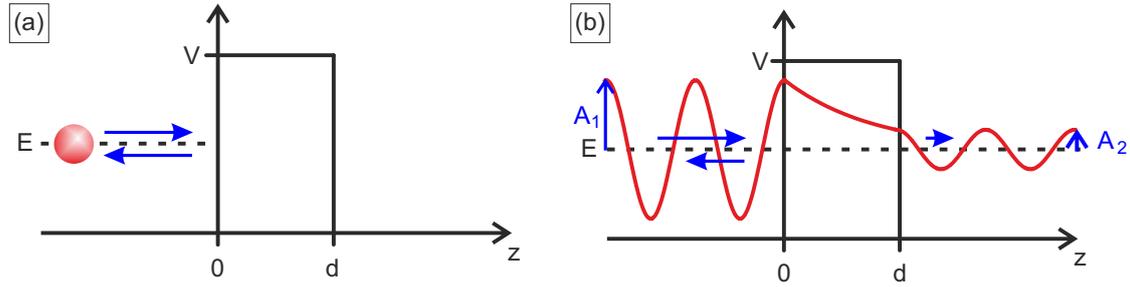


Abbildung 2.1: Tunneleffekt an einer eindimensionalen Potentialbarriere: (a) Innerhalb der klassisch-physikalischen Betrachtung wird ein makroskopisches Teilchen an einer endlichen Potentialbarriere mit der Breite d reflektiert, wenn dessen Energie E kleiner als die Höhe der Potentialbarriere V ist. (b) Elementarteilchen, wie Elektronen, müssen quantenmechanisch behandelt werden. In diesem Fall wird ein Teilchen entweder an der Potentialbarriere reflektiert oder kann durch diese tunneln.

Tunnelwahrscheinlichkeit T bestimmen. Die Berechnung dieser Wahrscheinlichkeit mit dem Ansatz ebener Wellen ist in den meisten Lehrbüchern der Quantenmechanik sehr ausführlich dargelegt, weshalb hier nur auf das relevante Ergebnis eingegangen wird [3]:

$$T = \left| \frac{A_2}{A_1} \right|^2 = \frac{4E(V - E)}{4E(V - E) + V^2 \sinh^2 \left(d \underbrace{\sqrt{2m(V - E)/\hbar}}_{\rho_0} \right)} \quad (2.1)$$

Dabei stellt m die Masse des Teilchens dar. Die Gleichung lässt sich für eine starke Dämpfung der Wellenfunktion ($d\rho_0 \gg 1$) nähern zu:

$$T \approx \frac{16E(V - E)}{V^2} \exp(-2d\rho_0) \quad (2.2)$$

Die Kernessenz dieser Gleichung ist die exponentielle Abhängigkeit der Tunnelwahrscheinlichkeit von der Breite der Potentialbarriere d , die eine sehr sensitive Abstandsmessung ermöglicht.

2.1.2 Messprinzip eines Rastertunnelmikroskops

Der grundsätzliche Messablauf eines Rastertunnelmikroskops besteht darin, dass mit Hilfe eines Piezo-Schrittmotors eine leitfähige und scharfe Spitze so nahe ($d \approx 1 \text{ nm}$) an eine leitfähige Probenoberfläche gefahren wird [vgl. Abb. 2.2(a)], dass Elektronen durch die Potentialbarriere des Vakuums tunneln können (b). Durch Anlegen einer Spannung U an die Probe erzeugen die tunnelnden Elektronen einen Strom I , der an der Spitze detektiert wird und typischerweise in der Größenordnung von 1 nA liegt. Die Verschiebung der Spitze über die Probenoberfläche geschieht mit Hilfe eines Piezoröhreoscanners. Dies ist ein Hohlzylinder aus einer Piezokeramik, der sich durch Anlegen von elektrischen Spannungen an den vier Elektroden der Außenseite verbiegt und dessen Länge sich durch eine Spannung an der Innenelektrode verändern lässt.

2.1 Einführung in die Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie

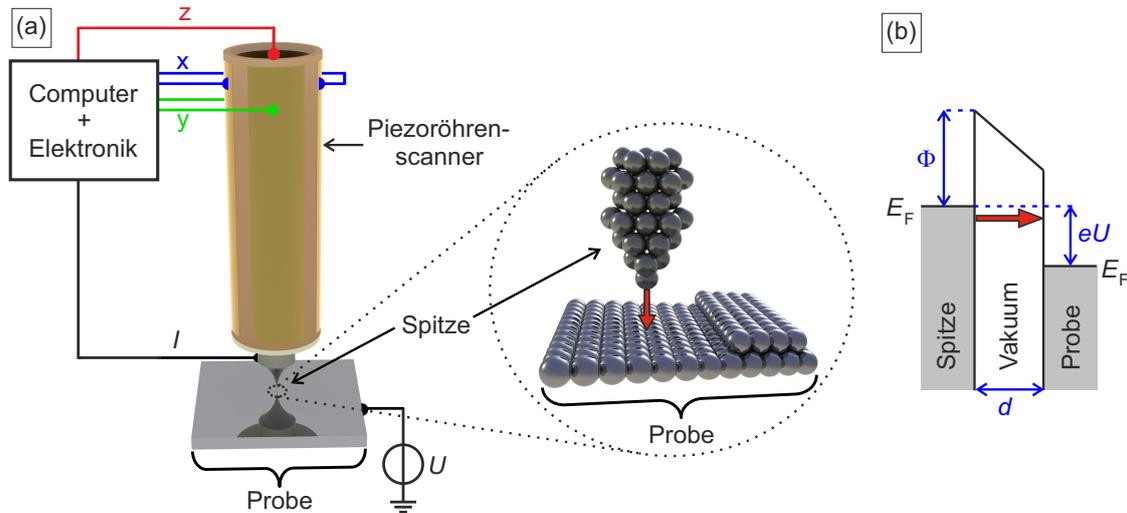


Abbildung 2.2: Funktionsprinzip eines Rastertunnelmikroskops: (a) Eine elektrisch leitfähige Spitze wird so nahe an die Oberfläche einer leitfähigen Probe gebracht, dass Elektronen durch die Potentialbarriere des Vakuums Φ tunneln können (b). Durch Anlegen einer Spannung U an die Probe fließt ein Tunnelstrom I . Die Positionierung der Spitze erfolgt mit Hilfe eines Piezoröhrenscanners (a).

Dieser Aufbau ermöglicht eine laterale und vertikale Positionierung der Spitze in Sub-Pikometer-Präzision.

Topographische Aufnahmen der Probenoberfläche werden mit dem Rastertunnelmikroskop erstellt, indem ein Raster über einen selbst-definierten Messbereich gelegt wird, das Zeile für Zeile durchfahren wird, wobei an jedem Pixel der Zeile der Tunnelstrom und die absolute Höhe z der Spitze aufgezeichnet werden. Die Höhenregelung der Spitze erfolgt dabei über eines der beiden in Abb. 2.3 gezeigten Verfahren. Im Konstante-Höhe-Modus (a) wird die Höhe der Spitze während der Messung nicht geregelt. Die Topographie der Probe wird dabei über den Tunnelstrom rekonstruiert, der in grober Näherung nach Gl. 2.2 exponentiell von dem Abstand der Spitze zur Probe abhängt. Der Nachteil dieser Methode besteht darin, dass durch die fehlende Regelung der Höhe und dem sehr geringen Abstand von der Spitze zur Probe eine Berührung zwischen den beiden möglich ist. Aus diesem Grund sollte dieses Verfahren nur auf atomar-flachen Terrassen angewendet werden. Das soeben beschriebene Problem wird mit dem Konstant-Strom-Modus umgangen, welcher den Tunnelstrom als Regelgröße verwendet [vgl. Abb. 2.3(b)]. Dabei wird mit Hilfe einer Regelschleife die Höhe der Spitze während der Messung immer so nachgeregelt, dass der Tunnelstrom konstant gehalten wird. Die topographische Information der Probenoberfläche wird bei diesem Verfahren in der Höhe gespeichert. Alle topographischen Messungen, die im weiteren Verlauf dieser Dissertation gezeigt werden, wurden mit der letztgenannten Methode erzeugt.

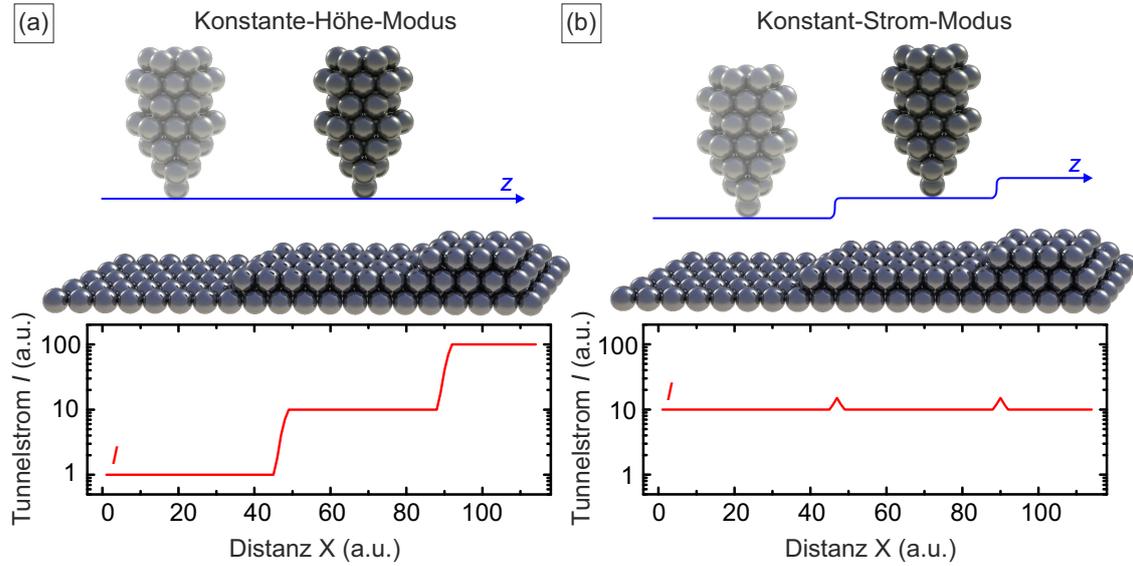


Abbildung 2.3: Verfahren zur Regelung der absoluten Höhe z des Scanners: (a) Im Konstante-Höhe-Modus wird die absolute Höhe z der Spitze nicht geregelt und die topographische Information der Oberfläche wird im Tunnelstrom I gespeichert. (b) Im Konstant-Strom-Modus wird der Tunnelstrom als Regelgröße verwendet, indem die Höhe z der Spitze so nachgeregelt wird, dass der Tunnelstrom konstant gehalten wird.

2.1.3 Theoretische Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie

Anhand des Tunneleffekts an einer eindimensionalen Tunnelbarriere (vgl. Kap. 2.1.1) lässt sich zwar die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Breite d der Tunnelbarriere erklären, jedoch wird die elektronische Struktur der Spitze und Probe komplett vernachlässigt. Weiterhin lässt sich im Rahmen dieses einfachen Modells das hohe räumliche Auflösungsvermögen der Rastertunnelmikroskopie nicht erklären.

Um diese nicht berücksichtigten Aspekte theoretisch zu berechnen, wurde von J. Tersoff und D. R. Hamann [4, 5] ein Modell entwickelt, welches als Grundlage die Theorie von J. Bardeen [6] verwendet, die den Tunneleffekt zwischen zwei durch eine Oxidschicht getrennten Metallen umfasst. Sie modifizierten die Theorie, indem sie in ihrem Modell eine metallische Spitze verwendeten, die durch eine Vakuumbarriere von einer metallischen Probe getrennt ist. Da die exakte Form und elektronische Struktur der Spitze eines Rastertunnelmikroskops nicht bekannt sind, werden in ihrem Modell als einfacher Ansatz ein kugelförmiges Potential am Ende der Spitze sowie s -artige Wellenfunktionen für die Spitze und Probe angenommen. Eine schematische Zeichnung dieser Modellierung ist in Abb. 2.4(a) dargestellt. R ist dabei der Radius der Kugel, r_0 der Ortsvektor zum Zentrum der Kugel und d der Abstand der Spitze zur Probe. Aus diesem Modell ergibt sich in der Näherung für kleine Spannungen ($U \approx 10$ mV)

2.1 Einführung in die Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie

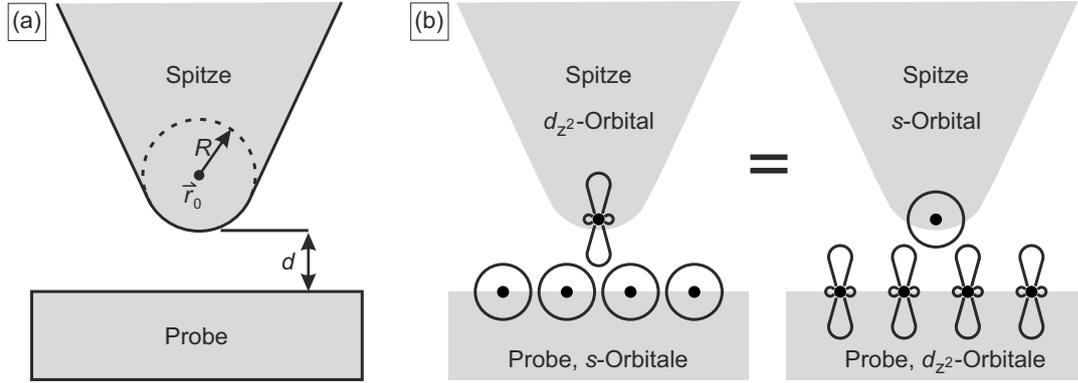


Abbildung 2.4: Modellierung der Spitze und Probe im Tunnelkontakt: (a) J. Tersoff und D. R. Hamann modellieren in ihrer Theorie das Endstück der Spitze mit einem kugelförmigen Potential. R ist dabei der Radius der Kugel, \vec{r}_0 der Ortsvektor zum Zentrum der Kugel und d der Abstand der Spitze zur Probe. (b) Das Anschauungsmodell von C. J. Chen zeigt, dass die Messung mit einem d_{z^2} -Orbital am Ende der Spitze und s -artigen Wellenfunktionen der Probenatome die gleiche Wirkung besitzt, als würden das Endatom der Spitze mit einem s -Orbital und die Atome der Probenoberfläche mit d_{z^2} -Orbitalen modelliert werden. Bild (a) ist adaptiert nach [4] und (b) nach [7].

ein Tunnelstrom I von [4]:

$$I \propto U D_S(E_F) e^{2\kappa R} \cdot \underbrace{\sum_{\nu} |\Psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F)}_{D_P(\vec{r}_0, E_F)} \quad \text{mit} \quad \kappa = \hbar^{-1} \sqrt{2m\Phi} \quad (2.3)$$

Dabei ist $\Psi_{\nu}(\vec{r}_0)$ die Wellenfunktion der Probe am Ort \vec{r}_0 , E_{ν} der Energieeigenwert von Ψ_{ν} , $D_S(E_F)$ und $D_P(E_F)$ die Zustandsdichte der Spitze bzw. Probe am Fermi-Niveau, m die Masse des Elektrons und Φ die Austrittsarbeit der Spitze Φ_S und der Probe Φ_P , die in diesem Modell als gleich angenommen wird ($\Phi = \Phi_S = \Phi_P$).

Berücksichtigt man die exponentielle Dämpfung der Wellenfunktion Ψ_{ν} außerhalb der Probe, ergibt sich, ausgewertet am Punkt \vec{r}_0 der Spitze [vgl. Abb. 2.4(a)], eine Dämpfung von $|\Psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \propto e^{-2\kappa(R+d)}$ und damit nach Gl. 2.3 ein Tunnelstrom von $I \propto e^{-2\kappa d}$. Die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand der Spitze zur Probe d , die bereits im Ergebnis der eindimensionalen Tunnelbarriere [vgl. Gl. 2.2] enthalten war, ist somit ebenso in diesem Modell zu sehen.

Anhand dieses Modells konnten Tersoff und Hamann abschätzen, dass Merkmale die größer als 5 \AA voneinander separiert sind, mit Hilfe des Rastertunnelmikroskops räumlich getrennt aufgelöst werden können [4]. Dieser Wert zeigt bereits eine Grenze ihrer Modellierung auf. Experimentell konnten nämlich dichtest-gepackte (111)-Oberflächen aufgelöst werden [8, 9], bei denen der Atomabstand ($\approx 2 - 3 \text{ \AA}$) deutlich unter dem gerade aufgeführten Wert des räumlichen Auflösungsvermögens liegt. Diese Diskrepanz konnte durch C. J. Chen gelöst werden, indem er deutlich stärker lokalisierte d_{z^2} -Orbitale statt der bisher betrachteten s -Orbitale für

2 Physikalische Grundlagen

die Spitze verwendete [7]. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da als Spitzenmaterial durchweg Wolfram verwendet wird, dessen Zustandsdichte in der Nähe des Fermi-Niveaus hauptsächlich durch d -Orbitalzustände geprägt ist [7]. Das erhöhte räumliche Auflösungsvermögen lässt sich am einfachsten mit einem Anschauungsmodell erklären, das schematisch in Abb. 2.4(b) zu sehen ist. Da für die Tunnelwahrscheinlichkeit nur der Überlapp der Wellenfunktionen von der Probe und Spitze eine Rolle spielt, ist es gleichbedeutend, ob die Spitze ein d_{z^2} -Orbital und die Probe an jedem Atom ein s -Orbital besitzt oder umgekehrt die Spitze mit einem s -Orbital modelliert wird und an jedem Atom der Probe ein d_{z^2} -Orbital aus der Oberfläche ragt. Im letztgenannten Modell ist sehr leicht ersichtlich, dass die stark räumlich lokalisierten d_{z^2} -Orbitale zu einer erhöhten Korrugation und damit verbesserten räumlichen Auflösungsvermögen führen.

Eine weitere Restriktion des bisher betrachteten Modells von Tersoff und Hamann besteht in der Beschränkung des Spannungsbereiches auf einige Millivolt. Im Allgemeinen werden jedoch bei topographischen Messungen deutlich höhere Spannungen verwendet, die typischerweise in der Größenordnung von einem Volt liegen. Aus diesem Grund muss Gl. 2.3 auf diesen Spannungsbereich erweitert werden, indem man nicht nur die Zustände am Fermi-Niveau betrachtet, sondern über alle Zustände integriert, aus denen Elektronen tunneln können [10]:

$$I \propto \int_0^{eU} D_S(\pm eU \mp E) \cdot D_P(E) \cdot T(E, eU) dE \quad (2.4)$$

Für negative Spannungen ($U < 0$) sind die oberen Vorzeichen in der Zustandsdichte der Spitze D_S gültig und für positive Spannungen ($U > 0$) die unteren Vorzeichen. $T(E, eU)$ ist dabei der spannungsabhängige Transmissionskoeffizient [10]:

$$T(E, eU) = \exp \left(-2(d + R) \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{\Phi_t + \Phi_s}{2} + \frac{eU}{2} - E \right)} \right) \quad (2.5)$$

Die Bedeutung von Gl. 2.4 ist schematisch in Abb. 2.5 gezeigt. Ohne angelegte Spannung gleichen sich die Fermi-Niveaus der Spitze und Probe energetisch an (a). Liegt eine negative Spannung an der Probe an (b), so tunneln die Elektronen aus den besetzten Zuständen der Probe in die unbesetzten Zustände der Spitze. Umgekehrt tunneln bei positiven Spannungen (c) die Elektronen aus den besetzten Zuständen der Spitze in die unbesetzten Zustände der Probe. Dabei besitzen nach Gl. 2.5 die energetisch höchsten und besetzten Zustände, aus denen die Elektronen tunneln, das größte Gewicht am Tunnelstrom, da Elektronen in diesen Zuständen eine kleinere Potentialbarriere überwinden müssen als Elektronen, die aus tieferliegenden Zuständen tunneln.

Die zentrale Erkenntnis, die bereits in der Theorie von Tersoff und Hamann (vgl. Gl. 2.3) und auch in deren Erweiterung auf höhere Spannungen in Gl. 2.4 zu sehen ist, ist die Tatsache, dass zwar der Tunnelstrom exponentiell mit dem Abstand der Spitze zu der Probe abnimmt, aber die Zustandsdichte der Probe ebenso in den Tunnelstrom mit einfließt. Dies hat zur Folge, dass

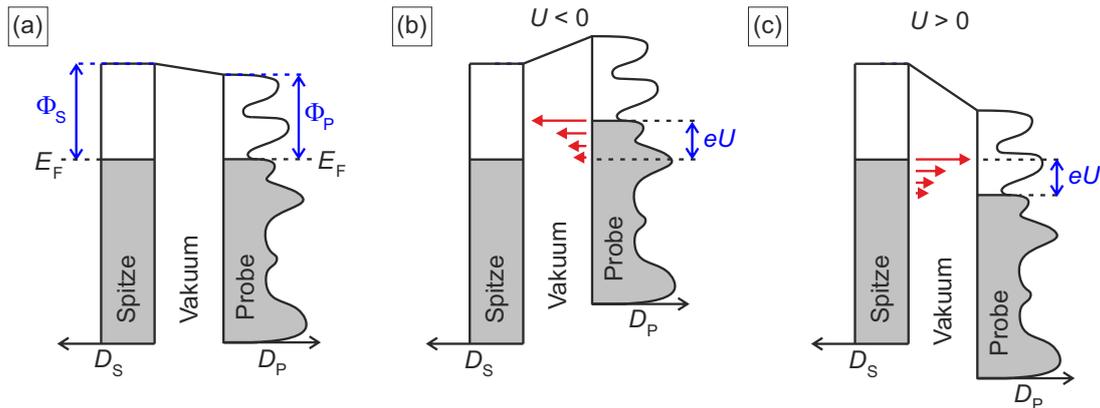


Abbildung 2.5: Spitze im Tunnelkontakt mit der Probe: Liegt keine Spannung U an der Probe an (a), so liegen die Fermi-Niveaus von Probe und Spitze auf der gleichen Energie. Die Zustandsdichte der Probe D_P ist durch die gekrümmte Kurve skizziert und die Zustandsdichte der Spitze D_S ist als konstant angenommen. Für negative Probenspannungen ($U < 0$) tunneln Elektronen aus den besetzten Zuständen der Probe in die unbesetzten Zustände der Spitze. Die Länge der roten Pfeile repräsentiert dabei die Tunnelwahrscheinlichkeit. Elektronen aus den höchsten und besetzten Zuständen der Probe haben das größte Gewicht am Tunnelstrom. Liegt umgekehrt eine positive Spannung ($U > 0$) an der Probe an, so tunneln die Elektronen aus den besetzten Zuständen der Spitze in die unbesetzten Zustände der Probe.

bei einer Messung im Konstant-Strom-Modus nicht die Topographie der Oberfläche sondern ein Abbild der lokalen Zustandsdichte der Probe detektiert wird. Dadurch resultieren verschiedene Effekte, die bei der Analyse von topographischen Daten beachtet werden müssen und deshalb im Folgenden kurz aufgeführt werden. Die reale Höhe von topographischen Merkmalen kann nur mit dem Rastertunnelmikroskop bestimmt werden, wenn an jedem Ort des Merkmals dieselbe Zustandsdichte vorhanden ist. Dies ist z.B. bei zwei Terrassen einer reinen Metalloberfläche der Fall, die durch eine Stufenkante getrennt sind, weshalb sie auch zur Kalibrierung des STMs verwendet werden. Die Zustandsdichte von Adsorbaten, wie Atome oder Moleküle, auf der Oberfläche unterscheidet sich im Allgemeinen deutlich von der Zustandsdichte des Substrats, weshalb die reale Höhe nicht bestimmt werden kann und die gemessene Höhe häufig eine Spannungsabhängigkeit zeigt. Aufgrund dieser Spannungsabhängigkeit sind in der Bildunterschrift von allen topographischen Messungen die Messparameter angegeben.

2.1.4 Theoretische Grundlagen der Rastertunnelspektroskopie

Mit Hilfe eines Rastertunnelmikroskops kann nicht nur die topographische Struktur der Oberfläche gemessen werden (Rastertunnelmikroskopie), sondern es ist ebenso möglich, anhand der differentiellen Leitfähigkeit dI/dU die lokale Zustandsdichte zu untersuchen (Rastertunnelspektroskopie). Leitet man Gl. 2.4 nach der Spannung ab, erhält man für die differentielle

2 Physikalische Grundlagen

Leitfähigkeit dI/dU – ausgewertet an der Energie $E = eU$ [11]:

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dU}(eU) &\propto D_S(0) \cdot D_P(eU) \cdot T(eU, eU) \\ &+ \int^{eU} D_S(eU - E) \cdot D_P(E) \cdot \frac{dT(E, eU)}{dE} dE \end{aligned} \quad (2.6)$$

Der erste Summand der Ableitung stellt das Produkt aus der Zustandsdichte der Spitze D_S am Fermi-Niveau, der Zustandsdichte der Probe D_P an der Energie eU und dem Transmissionskoeffizienten T dar. Die Ableitung des Koeffizienten zeigt einen monotonen und glatten Anstieg mit der Spannung U (s.a. Gl. 2.5), weshalb der zweite Summand mit zunehmender Spannung U lediglich einen monotonen und glatten Anstieg des dI/dU -Signals erzeugt und keine zusätzlichen Merkmale im Spannungsverlauf des dI/dU -Signal verursacht [11]. Aus diesem Grund werden Merkmale, die im spannungsabhängigen Verlauf der differentielle Leitfähigkeit $dI/dU(eU)$ zu sehen sind, durch den ersten Summanden bestimmt, der nach Gl. 2.6 proportional zur Zustandsdichte der Probe bei der Energie eU ist:

$$\frac{dI}{dU}(eU) \propto D_P(eU) \quad (2.7)$$

Spektroskopiert man die unbesetzten Zustände der Probe ($U > 0$), ist die eben aufgeführte Proportionalität uneingeschränkt anwendbar, da die meisten Elektronen aus der Spitze in die Zustände der Probe bei der Energie eU tunneln. Untersucht man jedoch die besetzten Zustände der Probe ($U < 0$), tunnelt der Großteil der Elektronen vom Fermi-Niveau der Probe in die unbesetzten Zustände der Spitze und nur ein geringer Anteil der Elektronen tunnelt aus den Zuständen bei der Energie (eU). Aus diesem Grund ist die Untersuchung der besetzten Zustände deutlich stärker von den Zuständen der Spitze geprägt.

Im Experiment wird die differentielle Leitfähigkeit mit Hilfe der Lock-In-Technik aufgezeichnet, da diese Methodik ein sehr gutes Signal-Rausch-Verhältnis ermöglicht. Um ein Lock-In-Signal zu detektieren, wird die Tunnelspannung U zusätzlich mit einer kleinen Wechselspannung U_{mod} moduliert, die typischerweise in der Größenordnung von ein paar Millivolt liegt. Die Modulationsfrequenz f der Wechselspannung besitzt bei allen im Rahmen dieser Dissertation vorgestellten Messungen den Wert $f = 811,7 \text{ Hz}$. Aus dem Signal des Tunnelstroms extrahiert der Lock-In-Verstärker die fundamentale Mode mit der Frequenz f , die direkt proportional zur differentiellen Leitfähigkeit dI/dU ist. Durch dieses Signal ist es möglich die Zustandsdichte der Probe zu untersuchen und ebenso die räumliche Verteilung von Zuständen zu charakterisieren. Dies ist über drei verschiedene Verfahren, nämlich die Punktspektroskopie, die Gridspektroskopie und die Erzeugung von dI/dU -Karten, möglich. Diese werden im Folgenden kurz vorgestellt.

Die Punktspektroskopie ermöglicht die Messung der Zustandsdichte der Probe an einem darauf befindlichen Ort. Dazu wird die Spitze an diese Position verschoben und eine Stabilisie-

2.1 Einführung in die Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie

nungsspannung gewählt, die typischerweise den Anfangs- oder Endwert des Spannungsbereichs darstellt, der untersucht werden soll. Anschließend wird die Regelschleife für die Höhenregelung deaktiviert und eine Spannungsrampe im gewählten Spannungsbereich durchlaufen. Während des Durchlaufs wird gleichzeitig das dI/dU -Signal mit Hilfe des Lock-In-Verstärkers aufgezeichnet, wodurch man ein spannungs- und damit energieabhängiges Abbild der lokalen Zustandsdichte der Probe erhält.

Bei der Gridspektroskopie wird ein Raster über einen Bereich der Probe gelegt. An jedem Pixel des Rasters wird die Höhe der Spitze und eine Punktspektroskopiekurve aufgezeichnet. Aus den gewonnenen Daten ist es möglich einerseits, die einzelnen Punktspektroskopiekurven zu entnehmen und sie den räumlichen Strukturen der Topographie zuzuordnen, oder andererseits, sog. dI/dU -Karten zu erstellen. Eine dI/dU -Karte ist ein Abbild der räumlichen Intensitätsverteilung des dI/dU -Signals einer bestimmten Spannung U . Anhand dieser Karten ist es beispielsweise möglich, die räumliche Verteilung von Zuständen zu charakterisieren.

dI/dU -Karten können nicht nur durch eine Gridspektroskopie, sondern ebenso während einer topographischen Messung erstellt werden. Dazu wird bei der Messung neben der Höhe der Spitze auch das dI/dU -Signal mit Hilfe des Lock-In-Verstärkers aufgezeichnet. Auf diese Weise erhält man eine dI/dU -Karte der angelegten Tunnelspannung U . Welches Verfahren zur Erzeugung der im weiteren Verlauf der Arbeit vorgestellten dI/dU -Karten verwendet wurde, lässt sich anhand der Stabilisierungsparameter erschließen, die in der Bildunterschrift angegeben sind. Entspricht die Spannung der dI/dU -Karte der Stabilisierungsspannung, wurde die Karte, falls es nicht explizit anders angegeben ist, während einer topographischen Messung erstellt. In allen anderen Fällen wurden Gridspektroskopien verwendet.

2.1.5 Inelastische Rastertunnelspektroskopie

In den bisher aufgeführten theoretischen Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie ist man immer davon ausgegangen, dass die Elektronen elastisch tunneln, sodass während des Tunnelvorgangs die Energie der Elektronen erhalten bleibt. Bei der Untersuchung von Molekülen ist es jedoch ebenso möglich, dass die tunnelnden Elektronen einen Teil ihrer Energie eU abgeben, um damit magnetische Anregungen oder molekulare Schwingungsmoden der Energie E_{anr} anzuregen (vgl. Abb. 2.6). In diesem Fall spricht man vom „inelastischen Tunneln“. Sobald die Energie der Elektronen ($E = |eU|$) größer als die Anregungsenergie E_{anr} ist, können inelastische Tunnelprozesse erzeugt werden und zwar unabhängig davon, ob die Elektronen von der Spitze in die Probe [vgl. Abb. 2.6(a)] oder von der Probe in die Spitze tunneln (b). Die Existenz von inelastischen Tunnelprozessen ist im energieabhängigen Verlauf des Tunnelstroms zu sehen, wie in Abb. 2.6(c) dargestellt. Für kleine Energien $|eU| < E_{\text{anr}}$ ist der Tunnelstrom nach Gl. 2.3 in erster Näherung direkt proportional zur angelegten Spannung U , wodurch sich ein linearer Verlauf ergibt. Übersteigt die Energie der Elektronen die Schwelle E_{anr} , können die Elektronen sowohl elastisch als auch inelastisch tunneln. Dies führt zu

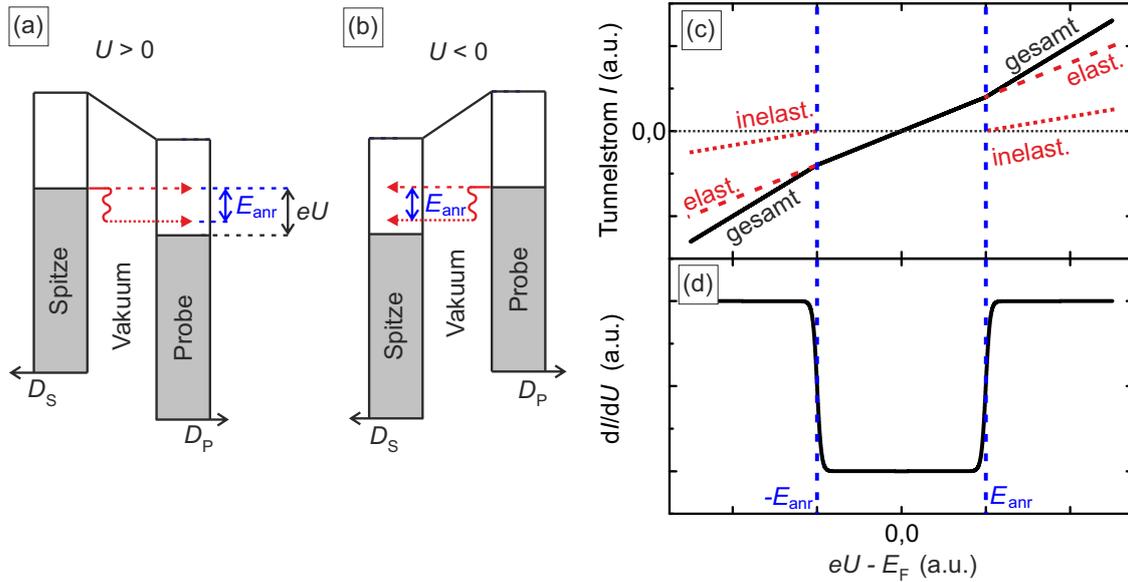


Abbildung 2.6: Inelastisches Tunneln von Elektronen: (a), (b) Tunnelnde Elektronen können einen Teil ihrer Energie eU abgeben, um magnetische Anregungen oder molekulare Schwingungen der Energie E_{anr} anzuregen und zwar unabhängig davon, ob die Elektronen von der Spitze in die Probe (a) oder von der Probe in die Spitze tunneln (b). Diese inelastischen Prozesse erzeugen ab der Schwellenenergie E_{anr} einen weiteren Tunnelkanal, der sich im energieabhängigen Verlauf des Tunnelstroms (c) als zusätzlicher Anstieg zeigt. Dies führt in der differentiellen Leitfähigkeit dI/dU zur Ausbildung von zwei um das Fermi-Niveau symmetrisch angeordneten Stufen bei der Energie $|eU| = E_{\text{anr}}$. Die Grafik ist adaptiert nach [10].

einem zusätzlichen Tunnelkanal und damit zu einem weiteren linearen Anstieg, der ab der Schwellenenergie E_{anr} zum Anstieg des elastischen Tunnelns noch addiert wird [vgl. Abb. 2.6(c)]. Leitet man den eben beschriebenen Stromverlauf nach der Spannung U ab, so ergibt sich der in Abb. 2.6(d) schematisch dargestellte Verlauf der differentiellen Leitfähigkeit dI/dU . Wie in diesem Verlauf zu sehen ist, sind die Indikatoren für einen inelastischen Tunnelprozess zwei Stufen, die symmetrisch um das Fermi-Niveau angeordnet sind. Aus dem Abstand der Stufen zum Fermi-Niveau erhält man die Anregungsenergie des inelastischen Prozesses. Der energieabhängige Verlauf des dI/dU -Signals wird experimentell, wie bereits in Kap. 2.1.4 beschrieben wurde, mit Hilfe von Punktspektroskopien erzeugt.

2.1.6 Energieauflösung des Rastertunnelmikroskops

Nachdem in den bisherigen Abschnitten die wichtigsten Aspekte der Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie abgehandelt wurden, soll abschließend noch auf die Energieauflösung eines Rastertunnelmikroskops eingegangen werden, da sie für die Interpretation einiger in dieser Dissertation vorgestellter Daten nicht unerheblich ist. Die Energieauflösung wird im Wesentlichen durch zwei Beiträge bestimmt, nämlich der Verbreiterung durch die Modulationsspannung

2.1 Einführung in die Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie

$U_{\text{mod,PP}}$ des Lock-In-Verstärkers und der thermischen Verbreiterung, die durch eine endliche Temperatur der Spitze und Probe verursacht wird.

Da zur Datenakquirierung bei der Spektroskopie die Lock-In-Technik verwendet wird, muss eine kleine Modulationsspannung $U_{\text{mod,PP}} \cdot \sin(2\pi ft)$ überlagert werden. Dies führt dazu, dass das dI/dU -Signal an jedem Messpunkt nicht ausschließlich an der eingestellten Energie $E = eU$ aufgezeichnet wird, sondern aus einem Energiebereich von $E - eU_{\text{mod,PP}}$ bis $E + eU_{\text{mod,PP}}$ stammt. Das tatsächliche Messsignal ergibt sich deshalb durch eine Faltung der Zustände mit der instrumentalen Verbreiterungsfunktion $\chi_{\text{inst}} = \Re\left(2\sqrt{(eU_{\text{mod,PP}})^2 - (E)^2}/(\pi eU_{\text{mod,PP}}^2)\right)$ [12]. Die Halbwertsbreite Δ_{inst} dieser Funktion besitzt den Wert:

$$\Delta_{\text{inst}} = \sqrt{3} eU_{\text{mod,PP}} = \sqrt{3} \sqrt{2} eU_{\text{mod}} \approx 2,45 eU_{\text{mod}} \quad (2.8)$$

Dabei ist $U_{\text{mod,PP}}$ die Amplitude und U_{mod} der Effektivwert der Modulationsspannung. In der Bildunterschrift der nachfolgenden Spektroskopiedaten ist immer der Effektivwert der Modulationsspannung U_{mod} angegeben.

Neben der eben aufgeführten extrinsischen Komponente der Energieauflösung, die durch die Wahl der Modulationsspannung gesteuert werden kann, stellt die Temperatur der Spitze und Probe den intrinsischen Anteil der Energieauflösung dar. Die endliche Temperatur der Probe und Spitze führt aufgrund der Fermi-Dirac Verteilungsfunktion zu einer thermischen Verbreiterung der Zustandsbesetzung und damit auch zu einer Verbreiterung des Messsignals. Dies lässt sich mathematisch durch eine Faltung der Zustände mit der thermischen Verbreiterungsfunktion $\chi_{\text{therm}} = \text{sech}^2(eU/(2k_{\text{B}}T))$ berechnen [13]. Die Halbwertsbreite Δ_{therm} dieser Funktion ergibt sich zu:

$$\Delta_{\text{therm}} \approx 3,53 k_{\text{B}}T \quad (2.9)$$

Dies stellt nur die thermische Verbreiterung der Zustände von einer Elektrode, also der Spitze oder der Probe, dar. Um beide Elektroden zu berücksichtigen kommt noch ein Faktor von $\sqrt{2}$ hinzu, unter der Annahme, dass Spitze und Probe die gleichen Temperatur besitzen. Insgesamt erhält man somit eine Verbreiterung von:

$$\Delta_{\text{ges}} = \sqrt{\Delta_{\text{inst}}^2 + (\sqrt{2}\Delta_{\text{therm}})^2} = \sqrt{6 e^2 U_{\text{mod}}^2 + 24,9 k_{\text{B}}^2 T^2} \quad (2.10)$$

Typische Parameter für die Messungen, die im weiteren Verlauf dieser Dissertation vorgestellt werden, sind eine Modulationsspannung von $U_{\text{mod}} = 1 \text{ mV}$ und eine Temperatur der Probe und Spitze von $T = 4,4 \text{ K}$. Setzt man diese Werte in Gl. 2.10 ein, erhält man für die Verbreiterung eines Zustandes in der Form einer Deltafunktion einen Wert von $\Delta_{\text{ges}} = 2,4 \text{ mV}$.

2.2 Vorstellung der 3d-Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküle

Seit der zufälligen Entdeckung der Phthalocyanin-Moleküle durch A. Braun und J. Tcherniac [14] im Jahre 1907 und deren chemischer Synthese sowie struktureller Analyse durch R. P. Linstead *et al.* [15–20] im Jahre 1934 ist diese Klasse an Molekülen durch ihre ausgezeichnete Wirkung als Farbstoff aus dem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken [21]. Trotz ihrer weitverbreiteten Verwendung sind sie aber noch immer Gegenstand aktueller Forschung geblieben. Dass an dieser Molekülklasse nach so vielen Jahren noch immer geforscht wird, haben Phthalocyanin-Moleküle mitunter der einzigartigen Möglichkeit zu verdanken, ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften durch die Wahl des Zentralions (vgl. Abb. 2.7) in weiten Bereichen variieren bzw. steuern zu können. Bis in die heutige Zeit wurden bereits Phthalocyanin-Moleküle mit etwa 70 unterschiedlichen Zentralionen synthetisiert [22]. Alle Molekülarten zu vergleichen und zu untersuchen ist innerhalb einer Dissertation natürlich nicht möglich und so beschränken sich die Untersuchungen, die in dieser Dissertation vorgestellt werden, auf die Klasse der 3d-Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküle.

Die Struktur dieser planaren Moleküle ist schematisch in Abb. 2.7 aufgeführt. Im Zentrum des Moleküls befindet sich ein Übergangsmetallion der dritten Periode, welches zweifach positiv geladen ist und eine partiell gefüllte 3d-Schale besitzt. Dieses Zentralion geht eine Komplexbindung mit dem Liganden – der zweifach negativ geladene Phthalocyanin-Ring (Pc^{2-}) – ein. Die Kohlenstoffatome des Phthalocyanin-Liganden sind sp^2 -hybridisiert und erzeugen dadurch zusammen mit den Stickstoffatomen ein delokalisiertes π -Elektronensystem, welches

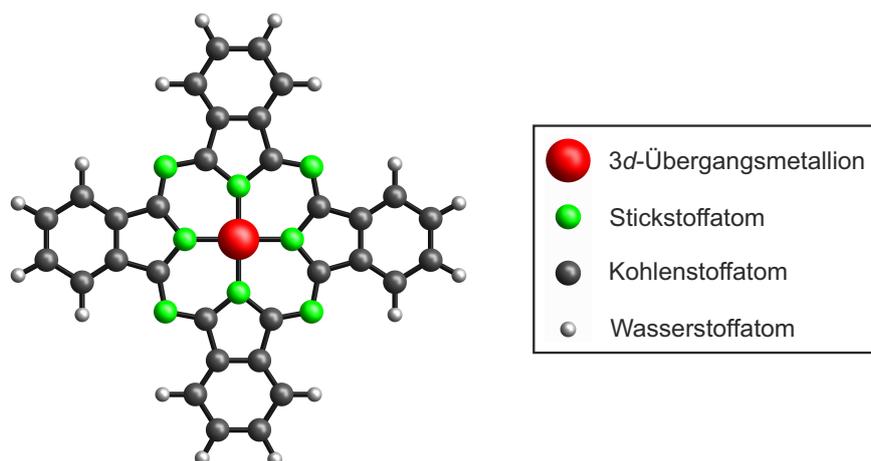


Abbildung 2.7: Struktur der 3d-Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküle: Im Zentrum des Moleküls befindet sich ein Übergangsmetallion, das zweifach positiv geladen ist und mit dem Phthalocyaninliganden eine Komplexbindung eingeht. Die Kohlenstoff- und Stickstoffatome des Phthalocyanin-Moleküls erzeugen ein delokalisiertes π -Elektronensystem, das sich über die äußeren vier Benzolringe und den inneren Makrozyklus (Kohlenstoff-Stickstoff-Ring) ausdehnt.

2.2 Vorstellung der 3d-Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküle

sich sowohl über die äußeren Benzolringe als auch über den inneren Makrozyklus (Kohlenstoff-Stickstoff-Ring) ausdehnt [21]. In Analogie zu einem metallischen Festkörper, bei dem jedes Atom mit einer gewissen Anzahl an Elektronen zum quasifreien Elektronengas beiträgt, welches über den gesamten Kristall delokalisiert ist, füllen auch die Elektronen der Kohlenstoff- und Stickstoffatome die delokalisierten Zustände des π -Elektronensystems. Das höchste besetzte Molekülorbital HOMO (engl.: highest occupied molecular orbital) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital LUMO (engl.: lowest unoccupied molecular orbital) des Phthalocyanin-Rings ist bei den meisten Phthalocyanin-Molekülen ein delocalisierter π -Elektronenzustand [23]. Die Benennung dieser Zustände erfolgt im Allgemeinen nach ihren zugrundeliegenden Symmetrien. Die Phthalocyanin-Moleküle gehören zu der Punktgruppe D_{4h} . In dieser Darstellung gehört das bei vielen Phthalocyanin-Molekülen vorgefundene HOMO zur irreduziblen Darstellung A_{1u} und das LUMO zu $2E_g$.

Die Symmetrie des Moleküls hat ebenso Einfluss auf die energetische Lage der verschiedenen d -Orbitale des Zentralions. Bei einem freien Übergangsmetallion sind alle d -Orbitale (d_{z^2} , d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$), deren räumliche Verteilung jeweils in den Zentren der roten Quadrate in Abb. 2.8(a) dargestellt sind, energetisch entartet. Bringt man jedoch das 3d-Übergangsmetallion in das Zentrum des Phthalocyanin-Moleküls ein, so wird die energetische Entartung durch das

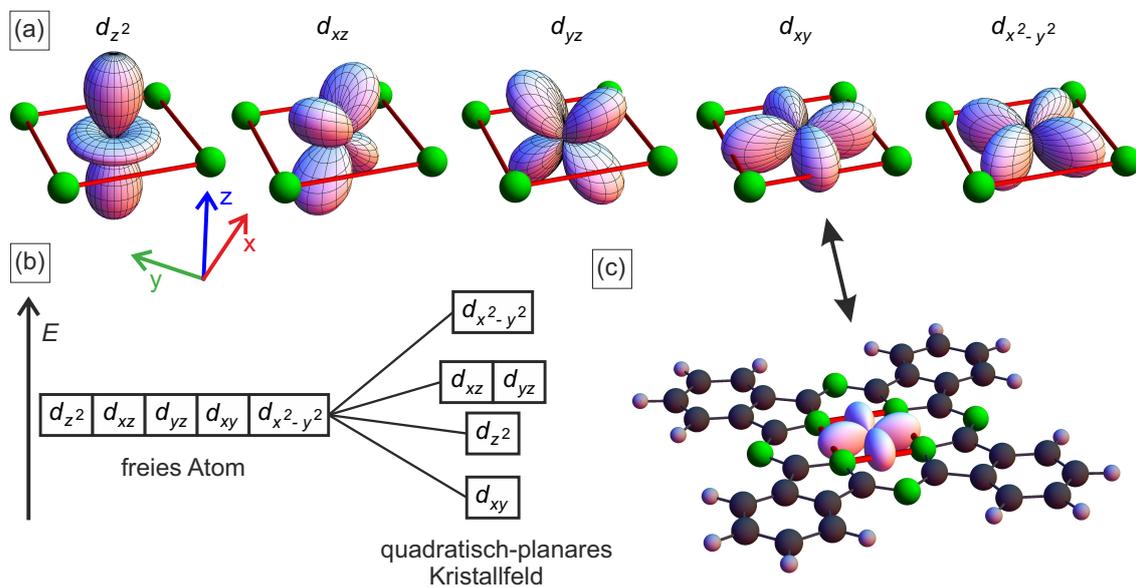


Abbildung 2.8: Einfluss des Kristallfeldes auf die d -Orbitale des Übergangsmetallions: (a) Räumliche Verteilung der einzelnen d -Orbitale und Lage der innersten vier Stickstoffatome (grüne Kugeln) des Phthalocyanin-Moleküls. (b) Bringt man ein freies Übergangsmetallion in das Zentrum eines Phthalocyanin-Moleküls ein, so wird die energetische Entartung der einzelnen d -Orbitale aufgrund des Kristallfeldes aufgehoben. Einzig die Entartung des d_{xz} - und d_{yz} -Orbitals bleibt im quadratisch-planaren Kristallfeld erhalten. (c) Struktur eines Phthalocyanin-Moleküls, die zum Vergleich mit der in (a) dargestellten Plots dient.

Kristallfeld aufgehoben [vgl. Abb. 2.8(b)] [24]. Anschaulich kann man sich diesen Effekt damit erklären, dass die vier Stickstoffatome, die sich in der Nähe des Zentralions befinden, durch elektrostatische Wechselwirkung oder durch Hybridisierung mit dem d -Orbital die energetische Lage der einzelnen d -Orbitale beeinflussen. Je nach räumlicher Verteilung und Besetzung der einzelnen d -Orbitale fällt die Wechselwirkung mit den Stickstoffatomen im Allgemeinen unterschiedlich stark aus. Betrachtet man unter dem eben aufgeführten Gesichtspunkt die in Abb. 2.8(a) dargestellte räumliche Verteilung der einzelnen d -Orbitale, so erkennt man, dass von allen d -Orbitalen nur das d_{xz} - und d_{yz} -Orbital die gleichen Abstände zu den vier Stickstoffatomen (grüne Kugeln) besitzen. Dies führt dazu, dass durch das quadratisch-planare Kristallfeld nur noch das d_{xz} - und d_{yz} -Orbital energetisch entartet bleiben, während für alle anderen d -Orbitale die energetische Entartung aufgehoben ist [vgl. Abb. 2.8(b)]. Die abgebildete energetische Reihenfolge der einzelnen d -Orbitale entstammt von Dichtefunktionaltheorie (DFT) Berechnungen eines Mangan-Phthalocyanin-Moleküls (MnPc), die in Kap. 4.4 vorgestellt werden. Bei anderen $3d$ -Übergangsmetallphthalocyanin-Molekülen ist es ebenso möglich, dass die energetische Reihenfolge der d -Orbitale unterschiedlich ist.

2.3 Einführung in den Kondo-Effekt bei Phthalocyanin-Molekülen

Vor einem knappen Jahrhundert wurde experimentell beobachtet, dass bei Metallen, die eine erhöhte Anzahl an magnetischen Verunreinigungen enthalten, der elektrische Widerstand unter einer bestimmten Temperatur wieder ansteigt [25]. Diese Beobachtung konnte mit dem einfachsten Modell des elektrischen Widerstandes, welcher die Streuung der Leitungselektronen an Phononen und Defekten umfasst, nicht erklärt werden. Während die Streuung an Phononen zu einer Abnahme des elektrischen Widerstandes bei fallender Temperatur führt, da ihre Anzahl mit sinkender Temperatur reduziert wird, stellt die Streuung an Defekten in einfachster Näherung einen von der Temperatur unabhängigen Beitrag zum elektrischen Widerstand dar.

Erst unter der expliziten Berücksichtigung des Spins der Verunreinigungen im letztgenannten Streuterm und deren Wechselwirkung mit den Leitungselektronen konnte Kondo [26] erklären, warum der elektrische Widerstand eines Metalls mit magnetischen Verunreinigungen bei tiefen Temperaturen ansteigt. Zur Beschreibung dieser Spin-Streuung wurde von Anderson *et al.* [27] ein Ansatz entwickelt, bei dem die magnetischen Verunreinigungen mit lokalisierten Orbitalen modelliert werden, welche jeweils mit bis zu zwei Elektronen gefüllt werden können. Dabei wird für die Besetzung die Coulombabstoßung der Elektronen in diesem Orbital explizit berücksichtigt. Auf dem Anderson-Modell basierend wird im Folgenden die Erklärung des Kondo-Effekts bei $3d$ -Übergangsmetallphthalocyanin-Molekülen schematisch dargelegt. Weiterhin werden die spektroskopischen Merkmale aufgeführt, die bei einer Untersuchung des Kondo-Effekts mit Hilfe eines RTMs auftreten. Dies geschieht in Anlehnung an die Arbeit von M. Ternes

2.3 Einführung in den Kondo-Effekt bei Phthalocyanin-Molekülen

et al. [28], die in einer sehr anschaulichen Art alle wesentlichen Aspekte des Kondo-Effekts bei einzelnen Atomen auf Oberflächen und deren Messung mit einem RTM dargelegt haben.

Wenn ein $3d$ -Übergangsmetallphthalocyanin-Molekül nach der Adsorption auf einer Metalloberfläche ein etwa halb gefülltes Orbital besitzt, welches ohne Einschränkung der Allgemeinheit in der folgenden Ausführung ein d_{z^2} -Orbital darstellt, so befindet sich das halb gefüllte Orbital $d_{z^2}^1$ energetisch unter dem Fermi-Niveau [vgl. Abb. 2.9(a)]. Um ein weiteres Elektron in das Orbital zu bringen, muss die Coulombenergie überwunden werden, da sich die Elektronen aufgrund ihrer gleichen Ladung gegenseitig abstoßen. Aus diesem Grund liegt das $d_{z^2}^2$ -Orbital, welches mit zwei Elektronen gefüllt ist, um den Betrag der Coulombenergie U_C in Richtung unbesetzter Zustände verschoben. Für ein halb gefülltes Orbital sind die beiden Zustände $d_{z^2}^1$ und $d_{z^2}^2$ symmetrisch um das Fermi-Niveau angeordnet. Die energetische Breite des Orbitals Δ ist durch die Hybridisierung zum metallischen Substrat bestimmt [27]:

$$\Delta \propto \rho_0 |V|^2 \quad (2.11)$$

Dabei stellt ρ_0 die Zustandsdichte des Substrats am Fermi-Niveau und V die Hybridisierungsmatrix dar, welche den lokalisierten d_{z^2} -Zustand an das Elektronenbad des Substrates koppelt.

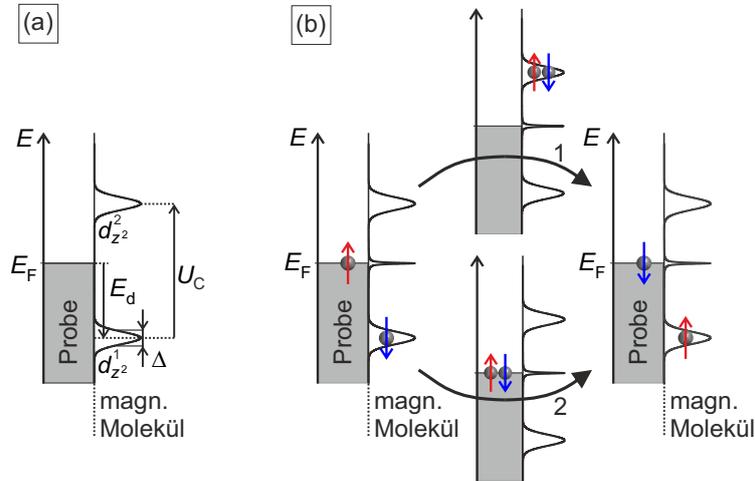


Abbildung 2.9: Die Kondo-Abschirmung eines d_{z^2} -Orbitals: Bei einem partiell gefüllten d_{z^2} -Orbital liegt das halb gefüllte Orbital $d_{z^2}^1$ unter dem Fermi-Niveau (a). Um ein zweites Elektron in das Orbital zu bringen, muss die Coulombenergie U_C überwunden werden, weshalb der Zustand des doppelt-besetzten Orbitals $d_{z^2}^2$ energetisch um U_C getrennt und oberhalb der Fermi-Energie liegt. Durch Austauschprozesse mit dem metallischen Substrat kann die Spin-Orientierung des Elektrons im $d_{z^2}^1$ invertiert werden. Dies kann über zwei virtuelle Zustände passieren, indem entweder das d_{z^2} -Orbital für kurze Zeit mit zwei Elektronen gefüllt (1) oder komplett geleert (2) wird. Durch eine kohärente Überlagerung aller möglichen Prozesse bildet sich ein Mehrteilchenzustand aus dem lokalisierten $d_{z^2}^1$ -Elektron und den Substratelektronen, die das magnetische Moment des unkompensierten Spins abschirmen. Dies führt zu der Kondo-Resonanz in der Nähe der Fermi-Energie. Die Abbildung ist adaptiert nach [28].

2 Physikalische Grundlagen

Die Wechselwirkung mit dem metallischen Substrat führt dazu, dass ein ständiger Wechsel des Elektronenspins im halb-besetzten $d_{z^2}^1$ -Orbital durch einen Austausch mit den Substrat-elektronen entsteht, wie in Abb. 2.9(b) dargestellt. Zunächst befindet sich in dem aufgeführten Beispiel ein Spin- \downarrow -Elektron im Orbital. Ein Wechsel der Spin-Orientierung ist über zwei virtuelle Prozesse möglich. Einerseits (1) kann das d_{z^2} -Orbital mit einem \uparrow -Elektron aus dem metallischen Substrat besetzt und anschließend durch einen Wechsel des Spin- \downarrow -Elektron zum Substrat wieder geleert werden. Andererseits (2) kann zunächst das d_{z^2} -Orbital geleert und nachfolgend wieder mit einem Spin- \uparrow -Elektron des Metalls gefüllt werden. Bei beiden Prozessen ist die Energieerhaltung verletzt. Aufgrund der Energie-Zeit-Unschärfe können diese virtuellen Prozesse aber ablaufen, wenn der angeregte Zustand nur eine sehr kurze Zeit existiert.

Durch eine kohärente Überlagerung aller möglichen Prozesse bildet sich ein Mehrteilchen-Singulett-Zustand aus dem lokalisierten Elektron im Orbital und den delokalisierten Elektronen des metallischen Substrats, die das magnetische Moment des unkompensierten Spins des d_{z^2} -Orbitals abschirmen. In der Zustandsdichte wird durch diesen Prozess eine Resonanz am Fermi-Niveau, die sog. Kondo-Resonanz, gebildet. Deren Halbwertsbreite Γ bei $T = 0\text{ K}$ ist durch die Kondo-Temperatur T_K bestimmt:

$$\Gamma = k_B T_K \quad (2.12)$$

Der Betrag der Kondo-Temperatur wird im Wesentlichen durch die Hybridisierung zum Substrat Δ sowie den energetischen Abstand des halb gefüllten Orbitals E_d und des vollständig-gefüllten Orbitals $E_d + U_C$ zum Fermi-Niveau bestimmt [vgl. Abb. 2.10(a)] [29]:

$$T_K \propto \sqrt{U_C \Delta} \exp \left[\frac{E_d(E_d + U_C)}{2\Delta U_C / \pi} \right] \quad (2.13)$$

Durch eine ausgeprägte Hybridisierung des Orbitals zum metallischen Substrat ist der Elektronenaustausch begünstigt und die Abschirmung des magnetischen Moments durch die Leitungselektronen kann bis zu einer sehr hohen Temperatur stattfinden. Die funktionale Abhängigkeit der Kondo-Temperatur von der energetischen Lage des d_{z^2} -Orbitals zum Fermi-Niveau ist in Abb. 2.10(b) aufgeführt. Die niedrigste Kondo-Temperatur ist für ein genau halb besetztes Orbital vorhanden ($E_d = -0,5 U_C$). Erhöht ($E_d < -0,5 U_C$) oder erniedrigt ($E_d > -0,5 U_C$) man die Besetzung des d_{z^2} -Orbitals, so steigt die Kondo-Temperatur exponentiell an. Sowohl die Höhe als auch die Breite der Kondo-Resonanz zeigt eine charakteristische Temperaturabhängigkeit. Für $T \ll T_K$ nimmt die Höhe der Kondo-Resonanz mit $1 - c(T/T_K)^2$ ab [28] und für $T > T_K$ ergibt sich eine logarithmische Abnahme der Höhe mit steigender Temperatur [30]. Die Temperaturabhängigkeit der Resonanzbreite ist bestimmt durch [31]:

$$\Gamma = 2\sqrt{(\pi k_B T)^2 + 2(k_B T_K)^2} \quad (2.14)$$

2.3 Einführung in den Kondo-Effekt bei Phthalocyanin-Molekülen

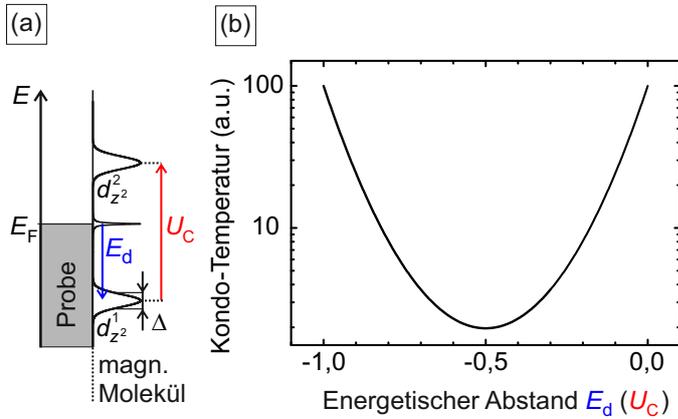


Abbildung 2.10: Abhängigkeit der Kondo-Temperatur von der Besetzung des d_{z^2} -Orbitals: Abhängig von der Besetzung des Orbitals, die durch den energetischen Abstand E_d des halb gefüllten Orbitals zum Fermi-Niveau bestimmt ist (a), ändert sich die Kondo-Temperatur (b). Die niedrigste Kondo-Temperatur erhält man für ein genau halb besetztes Orbital ($E_d = -0,5 U_C$). Erhöht ($E_d < -0,5 U_C$) oder erniedrigt ($E_d > -0,5 U_C$) man die Besetzung des d_{z^2} -Orbitals, so steigt die Kondo-Temperatur exponentiell an.

Untersucht man die Kondo-Resonanz mit Hilfe der Rastertunnelspektroskopie, so wird die eigentliche Form der Resonanz, die mit einem Lorentz-Profil angenähert werden kann, nur in den seltensten Fällen reproduziert. Die Ursache für diese Diskrepanz liegt darin, dass die Elektronen, wie in Abb. 2.11(a) gezeigt, aus der RTM-Spitze sowohl in das Substrat (1), als auch in die Resonanz (2) tunneln können [32]. Diese beiden Tunnelkanäle interferieren miteinander, wodurch sich die Form der Kondo-Resonanz ändert. Fano [33] zeigte, dass eine derartige Interferenz zwischen einem diskreten Zustand, in unserem Fall der Kondo-Resonanz, und einem Kontinuum, welches für das betrachtete System gerade das Elektronenbad des Substrates darstellt, zu einem Fano-Profil führt [33]:

$$\rho(E) \propto \rho_0 + \frac{(q + \epsilon)^2}{1 + \epsilon^2} \quad \text{mit} \quad \epsilon = \frac{E - E_K}{\Gamma} \quad (2.15)$$

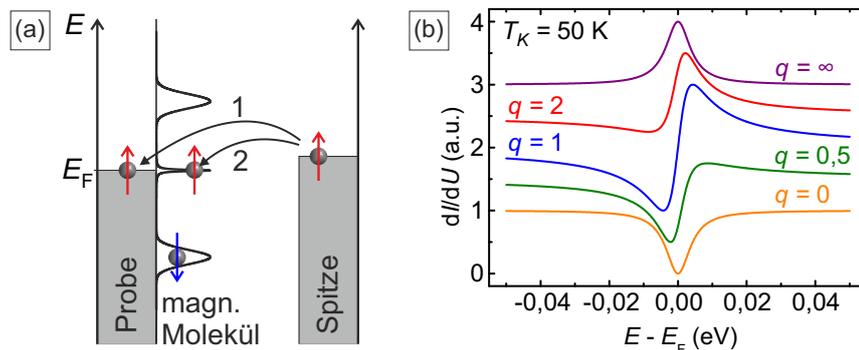


Abbildung 2.11: Interferenz von verschiedenen Tunnelkanälen und ihre Auswirkung auf die Form der Kondo-Resonanz in Rastertunnelspektroskopiekurven: Untersucht man mit Hilfe der Rastertunnelspektroskopie eine Kondo-Resonanz (a), so können die Elektronen sowohl in das metallische Substrat (1), als auch in die Resonanz (2) tunneln. Die beiden Tunnelkanäle interferieren miteinander, wodurch sich je nach Verhältnis zwischen Resonanz-Tunneln und Substrat-Tunneln, charakterisiert durch den q -Wert, die Form der Kondo-Resonanz ändert (b). Die Abbildung ist adaptiert nach [28].

2 Physikalische Grundlagen

Dabei stellt E_K die energetische Lage und Γ die Halbwertsbreite der Kondo-Resonanz dar. Je nach Verhältnis, dem sogenannten q -Wert, aus der Tunnelwahrscheinlichkeit in die Resonanz zur Tunnelwahrscheinlichkeit in das Substrat ändert sich die Form der gemessenen Kondo-Resonanz [vgl. Abb. 2.11(b)]. Wenn ausschließlich Elektronen in die Resonanz tunneln ($q \rightarrow \infty$), dann zeigt sich ein Lorentz-Profil in der Spektroskopie. Tunneln umgekehrt die meisten Elektronen in das Substrat ($q \rightarrow 0$), so sieht man eine Absenkung der Zustandsdichte in Form eines negativen Lorentz-Profils. Im Zwischenbereich ($0 < q < \infty$) ergibt sich eine Senke oder Spitze, die asymmetrisch bzgl. der Energie E_K angeordnet ist.

Die Untersuchung von einzelnen magnetischen Atomen mit partiell gefüllten d -Schalen auf metallischen Oberflächen ergibt generell q -Werte, die sehr nahe an 0 liegen, da die Tunnelwahrscheinlichkeit in die s - und p -Orbitale des metallischen Substrates im Vergleich zu der Tunnelwahrscheinlichkeit in die Kondo-Resonanz des d -Orbitals sehr groß ist [28]. So sind beispielsweise bei Kobaltatomen auf Cu(111) und Cu(001) q -Werte von $q_{\text{Co/Cu(111)}} = 0,18 \pm 0,03$ bzw. $q_{\text{Co/Cu(001)}} = 1,13 \pm 0,06$ vorzufinden [34]. Entkoppelt man jedoch die Kobaltatome vom letztgenannten Substrat durch eine semi-isolierende Kupfernitridschicht, so wird die Tunnelwahrscheinlichkeit in das Substrat reduziert und man erhält einen deutlich höheren q -Wert von $q_{\text{Co/Cu}_2\text{N}} = 17 \pm 2$ [35]. Ähnlich hohe q -Werte sind auch bei molekularen Kondo-Systemen vorzufinden, da durch molekulare Zustände ein direktes Tunneln in das metallische Substrat sehr stark unterdrückt wird [28].

In der bisherigen Beschreibung wurde die Kondo-Abschirmung anhand des d_{z^2} -Orbitals eines $3d$ -Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküls vorgestellt. Dabei wurde erörtert, dass ein partiell gefülltes Orbital eine notwendige Bedingung für die Entstehung des Kondo-Effekts ist. Diese Bedingung kann bei den verschiedenen d -Orbitalen der Moleküle, wie dem d_{z^2} -Orbital, erfüllt sein. In diesem Fall würde man bei einer Kondo-Abschirmung eine Resonanz am Zentralion des Moleküls erwarten, wie man es schon bei zahlreichen Untersuchungen dieser Moleküle auf metallischen Oberflächen gefunden hat [36–38]. Ebenso ist es möglich, dass das HOMO oder LUMO eine partielle Füllung aufweist, wenn durch die Adsorption ein Ladungstransfer zwischen diesen Orbitalen und dem Substrat stattfindet, der die Füllung des jeweiligen Orbitals erniedrigt bzw. erhöht. Da es sich bei den beiden Orbitalen im Allgemeinen um delokalisierte π -Elektronensysteme handelt, würde man bei einer Kondo-Abschirmung des HOMOs oder LUMOs eine Kondo-Resonanz erwarten, die über den Liganden der Phthalocyanin-Moleküle räumlich verteilt ist. Wie im späteren Verlauf dieser Arbeit gezeigt wird (vgl. Kap. 4.4), ist dies tatsächlich der Fall und wurde in experimentellen Studien beobachtet. Falls nicht nur ein einziges Orbital zu einem Kondo-Effekt führt, sondern mehrere Orbitale eines Moleküls durch die Substratelektronen abgeschirmt werden, spricht man von mehreren Kondo-Abschirmungskanälen.

2.4 Spin-Bahn-Kopplung und Rashba-Effekt

Die Spin-Bahn-Kopplung (SBK) stellt eine Wechselwirkung zwischen dem Spin- und dem Bahndrehmoment des Elektrons dar, deren Stärke abhängig von der Orientierung der beiden magnetischen Momente zueinander ist und die Einfluss auf viele Bereiche in der Physik besitzt. In der Atomphysik zeigt sich schon beim einfachsten und exakt lösbaeren Problem des Wasserstoffatoms, dass die Energieniveaus eine Feinstrukturaufspaltung besitzen, die aufgrund der SBK verursacht wird. Diese Aufspaltung ist nicht nur bei einzelnen Atomen vorhanden, sondern ebenso bei Bändern von Festkörpern vorzufinden, wie man beispielsweise an der Valenzbandaufspaltung von Germanium sieht [39]. Viele andere physikalische Effekte basieren ebenso auf der SBK. So entsteht beispielsweise die Vorzugsachse oder -ebene der Spins in ferromagnetischen Materialien (magnetokristalline Anisotropie) erst durch die Kopplung des Spins an den Bahndrehimpuls [40]. In einem zweidimensionalen Elektronengas bewirkt die SBK eine Aufhebung der Spinentartung und Aufspaltung des parabolischen Bands, welcher nach seinen Entdeckern E. I. Rashba und Y. A. Bychkov als Rashba-Bychkov-Effekt oder Rashba-Effekt bezeichnet wird und im zweiten Abschnitt dieses Kapitels näher dargelegt wird. Um den Rashba-Effekt abzuleiten, ist jedoch zunächst eine kurze Einleitung in die SBK nötig.

Die SBK ist ein Bestandteil der Dirac-Gleichung und kann als relativistische Korrektur der Schrödinger-Gleichung behandelt werden [41, 42]:

$$H_{\text{SBK}} = -\frac{\hbar}{4m^2c^2} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \times (\nabla V_0) \quad (2.16)$$

Dabei sind m die Masse des Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit, \vec{p} der Impulsoperator, $\vec{\sigma}$ die Paulimatrizen und V_0 das Coulombpotential des Kerns.

Ein anschauliches Bild dieser Gleichung erhält man, wenn man sie aus einem klassischen Ansatz ableitet. In der klassischen Physik umkreisen die Elektronen den Atomkern auf Bahnen. Geht man in das Ruhesystem eines der Elektronen, so kreist der positiv geladene Kern um das Elektron und erzeugt dadurch ein effektives magnetisches Feld B_{eff} am Ort des Elektrons. Das Magnetfeld führt zur Zeeman-Aufspaltung des magnetischen Moments des Elektrons, seinem Spin, und es ergibt sich dadurch, wie in diversen Lehrbüchern [43, 44] oder in der Dissertation von L. El-Kareh [45] Schritt für Schritt hergeleitet ist, eine Energie von [45]:

$$E = -\frac{e\hbar}{2m} \vec{\sigma} \cdot \underbrace{\frac{1}{emc^2} (\vec{p} \times \vec{\nabla} V_0)}_{\vec{B}_{\text{eff}}} = -\frac{e\hbar}{2m} \vec{\sigma} \cdot \vec{B}_{\text{eff}} \quad (2.17)$$

Bis auf einen fehlenden Faktor $1/2$, der durch eine relativistische Korrektur bei der Rücktransformation in das Ruhesystem des Kerns (Thomas-Präzision [46]) noch hinzugefügt werden muss, ist die Herleitung aus dem klassischen Ansatz mit dem Term der SBK der Dirac-Gleichung (vgl. Gl. 2.16) identisch.

2 Physikalische Grundlagen

In dem bisher gezeigten Korrekturterm für den Hamiltonoperator ist die Kopplung des Spinnmoments \vec{S} und des Bahndrehimpulses \vec{L} noch nicht direkt ersichtlich. Verwendet man jedoch ein Zentralpotential $V_0 = V(\vec{r})$ und setzt dessen Gradienten $\vec{\nabla}V(\vec{r}) = \vec{r}/r \cdot dV/dr$ in Gl. 2.16 ein, so zeigt sich die Kopplung der beiden magnetischen Momente [42]:

$$H_{\text{SBK},z} = -\frac{\hbar}{4m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \times \vec{r} = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \underbrace{\frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}}_{\vec{S}} \cdot \underbrace{\vec{r} \times \vec{p}}_{\vec{L}} = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{S} \cdot \vec{L} \quad (2.18)$$

Betrachtet man ein Elektron in einer bestimmten Schale n , so nimmt mit steigender Kernladungszahl Z die Stärke der SBK mit Z^4 zu, da der Feldgradient mit wachsender Kernladung steigt, der Erwartungswert der räumlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in dieser Schale durch die größere Ladung des Kerns näher an diesen rückt und die Bindungsenergie der Schalen, zu der die SBK proportional ist, mit Z^2 wächst [43]. Aus diesem Grund ist die SBK v.a. bei schweren Atomen sehr stark ausgeprägt.

Wendet man die SBK auf ein zweidimensionales Elektronengas an, was aufgrund seiner Lokalisierung in der x-y-Ebene zu einem Feldgradient entlang der \vec{e}_z -Richtung führt, vereinfacht sich Gl. 2.16 nach Bychkov und Rashba zu [47]:

$$H_{\text{Rashba}} = -\alpha \vec{\sigma}(\vec{k}_{||} \times \vec{e}_z) \quad (2.19)$$

Dabei ist $\alpha = \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \frac{dV}{dz}$ ein Parameter, der die Stärke der Rashba-Aufspaltung angibt, und $\vec{k}_{||}$ ist der \vec{k} -Vektor der Elektronen in der zweidimensionalen Ebene. Löst man die Schrödinger-Gleichung eines 2D-Elektronengases mit der Rashba-Erweiterung aus Gl. 2.19 erhält man die Energieeigenwerte [47]:

$$E_{\pm}(\vec{k}_{||}) = \frac{\hbar^2 k_{||}^2}{2m} \pm \alpha |\vec{k}_{||}| \quad (2.20)$$

Anhand dieser Gleichung wird ersichtlich, dass sich die parabolische Dispersion des 2D-Elektronengases aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung im k -Raum aufspaltet und man zwei symmetrisch um den Punkt $k_{||} = 0$ verschobene Parabeln erhält, wie in Abb. 2.12(a) als Schnitt in der k_x -Ebene dargestellt. In Abb. 2.12(b) ist die Energiedispersion zusätzlich durch einen dreidimensionalen Plot in der k_x - k_y -Ebene aufgeführt. Die Stärke der Rashba-Aufspaltung wird generell über zwei Rashba-Parameter, nämlich dem Abstand $k_0 = \alpha m/\hbar^2$ der Parabelscheitel zu $k_{||} = 0$ und der Rashba-Energie, quantifiziert. Der letztgenannte Parameter beschreibt die Energieabsenkung der Parabeln durch die Spin-Bahn-Kopplung und kann nach Gl. 2.20 aus dem energetischen Abstand des Scheitels zum Schnittpunkt der beiden Parabeln bestimmt werden. Man erhält dadurch einen Wert von $E_R = E^-(k_0) = m\alpha^2/(2\hbar^2)$.

Die Spin-Orientierung \vec{P}_{\pm} in den beiden energetischen Bändern E_{\pm} besitzt folgende $\vec{k}_{||}$ -Abhängigkeit [48]:

$$\vec{P}_{\pm}(\vec{k}_{||}) = \pm \frac{\alpha}{|\alpha|} (-k_y, k_x, 0)/|\vec{k}_{||}| \quad (2.21)$$

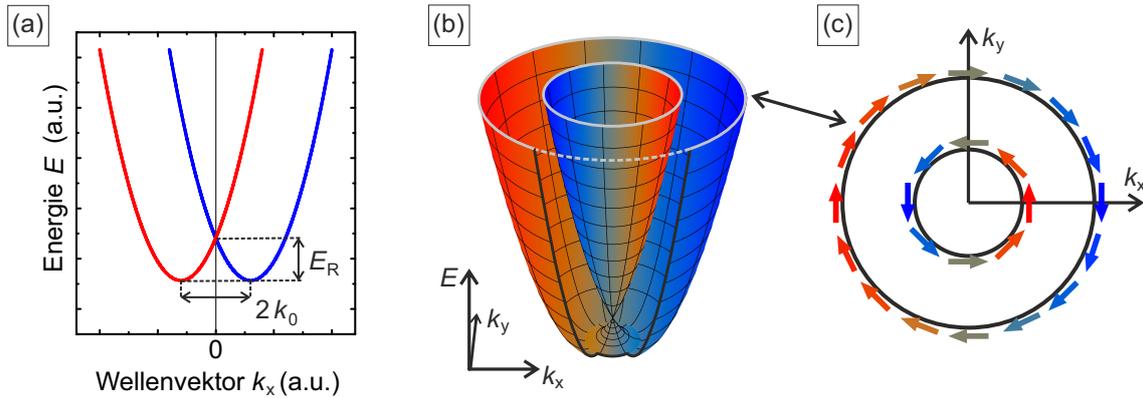


Abbildung 2.12: Energiedispersion und Spinpolarisation eines Rashba-Systems: Die Energiedispersion in einem Rashba-System zeigt eine Aufspaltung der parabolischen Dispersion eines 2D-Elektronengases, wie anhand des eindimensionalen (a) und des zweidimensionalen Plots (b) zu sehen ist. Die y -Komponente der Spinpolarisation ist mit rot und blau jeweils in den beiden Plots schematisch eingezeichnet. (c) Ein Schnitt durch die Energieparabeln zeigt die helikale Struktur der Spinpolarisation.

Da der Vektor der Spinpolarisation nach Gl. 2.21 immer senkrecht auf den $\vec{k}_{||}$ -Vektor steht, ergibt sich eine helikale Spinstruktur in der k_x - k_y -Ebene [vgl. Abb. 2.12(c)]. Der Drehsinn der Spinpolarisation ist dabei für die beiden Energiebänder E_{\pm} gegensätzlich. Um eine bessere räumliche Vorstellung von der Spinpolarisation zu erhalten, ist deren y -Komponente in Abb. 2.12(a) und (b) durch die Farben rot und blau schematisch dargestellt.

3 Experimenteller Aufbau, Proben- und Spitzenpräparation

3.1 Ultrahochvakuum-System und Rastertunnelmikroskop

Alle Messdaten, die innerhalb dieser Dissertation vorgestellt werden, wurden an dem in Abb. 3.1 gezeigten Ultrahochvakuum-(UHV)-System aufgezeichnet. Das System besteht aus zwei Kammern: Der RTM-Kammer, in der sich das Tieftemperatur-RTM befindet, und der Präparationskammer, die alle wesentlichen Komponenten zur Probenpräparation umfasst. Dazu gehört eine Ionenzerstäuberkanone, die mit Argongas betrieben wird, ein Manipulator mit eingebautem Heizfilament, ein Restgasanalysator, eine Elektronenstoßheizung zur Spitzenbearbeitung und Verdampfer für Bismut und Phthalocyanin-Moleküle. Die verwendeten Verdampfer sind

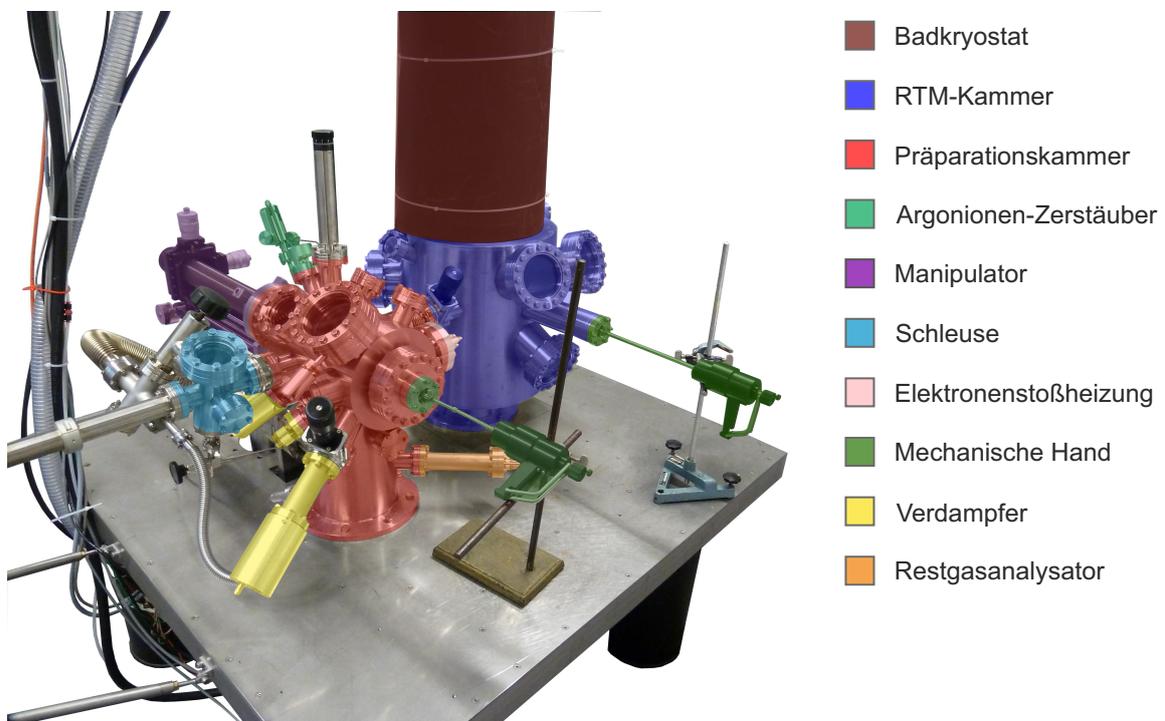


Abbildung 3.1: Aufbau des Ultrahochvakuum-Systems: Das UHV-System besteht aus zwei Kammern: Der Präparations- und RTM-Kammer. Die einzelnen Komponenten des Systems sind farblich markiert und die dazugehörige Beschreibung ist in der gleichen Farbe in der rechten Hälfte des Bildes aufgeführt.

3 Experimenteller Aufbau, Proben- und Spitzenpräparation

Selbstbaukonstruktionen, bei denen das Quellmaterial in einem Quarztiegel untergebracht ist. Mit Hilfe eines Halogenlampenfilaments wird das Material erhitzt und dadurch auf die Oberfläche des jeweiligen Substrates aufgedampft. Als Quellmaterial wurde 99,999% Bismut (Alfa Aesar), 97% MnPc (Strem Chemicals), 99% CuPc (Sigma-Aldrich), 96% FePc (Alfa Aesar) und 96% CoPc (Alfa Aesar) verwendet. Dabei stellen die vorangestellten Prozentzahlen jeweils die vom Hersteller angegebene Reinheit des Materials dar. Die Reinheit der aufgeführten Phthalocyanin-Moleküle wurde vor der Befüllung in einem Sublimationsofen und anschließend durch mehrstündiges Ausgasen im UHV weiter erhöht. In beiden UHV-Kammern wird das Vakuum über eine Ionenzerstäuberpumpe mit integrierter Titansublimationspumpe gehalten. Zum Abpumpen des Systems und für die Präparation mit Argongas steht zusätzlich noch eine Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Membranpumpe zur Verfügung.

Bei dem Rastertunnelmikroskop (vgl. Abb. 3.2) handelt es sich um ein Selbstbauprojekt, das im Rahmen meiner Diplomarbeit entwickelt und bei Umgebungsbedingungen getestet wurde [49]. Eine anschließende Charakterisierung im UHV bei tiefen Temperaturen erfolgte in Zusammenarbeit mit J. Kemmer [50]. Der Piezo-Schrittmotor des Rastertunnelmikroskops ist an das Design von H. S. Pan [51] angelehnt. Dabei wurde die Scannereinheit so konstruiert, dass ein Austausch der RTM-Spitzen im Vakuum ermöglicht wird. Aus Stabilitätsgründen wurde auf eine Positionierungseinheit für die Probe verzichtet, wodurch ein Rauschlevel von etwa einem Pikometer (Spitze-Spitze-Wert) erzielt wird. Da das RTM ohne die Verwendung eines internen Dämpfungssystems direkt an die Kälteplatte des Badkryostaten geschraubt ist, erfolgt

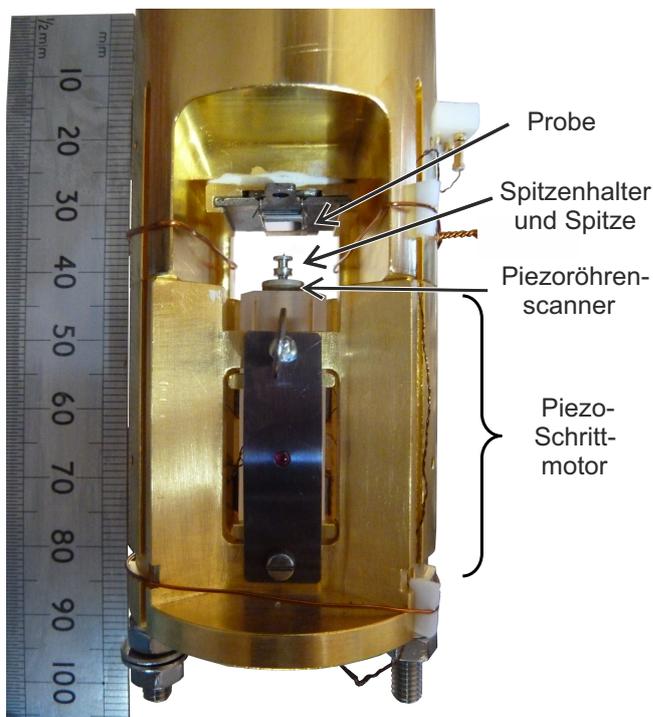


Abbildung 3.2: Foto des Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskops: Das Rastertunnelmikroskop besitzt einen unbeweglichen Probenein-schub, in dem sich die Probe befindet, und einen Piezo-Schrittmotor nach dem Design von S. H. Pan zur Annäherung der Spitze an die Probe.

einerseits die Abkühlung der Proben relativ schnell (≈ 20 min) und andererseits wird eine sehr tiefe Endtemperatur am Probeneinschub von $T = (4,4 \pm 0,5)$ K erzielt. Der Badkryostat wurde kommerziell von der Firma Cryovac erworben und ermöglicht mit einem Füllvermögen von 8 Liter flüssigem Helium und 17 Liter flüssigem Stickstoff eine durchschnittliche Standzeit von 2,5 Tagen. Bei jeder Messung wurde der flüssige Stickstoff durch Abpumpen gefroren, da eine Blasenbildung durch das Sieden des flüssigen Stickstoffs die Performance des Messinstruments erheblich stört.

3.2 Probenpräparation

Alle im Rahmen dieser Dissertation vorgestellten Moleküluntersuchungen wurden auf Oberflächen der Edelmetalleinkristalle Ag(001), Ag(111) und Cu(111) durchgeführt. Bei allen drei Einkristallen wurden saubere Oberflächen und atomar-flache Terrassen durch wiederholtes Abtragen der Oberflächenatome mit Argonionen und anschließendes Tempern erzeugt. Die Ionenenergie beim Abtragen betrug dabei 0,5 keV und die Abtrage rate lag bei etwa 0,6 atomaren Lagen pro Minute. Die Silbereinkristalle wurden anschließend auf etwa 500 °C und der Kupfereinkristall auf ungefähr 600 °C erhitzt. Typische Zykluszeiten lagen bei etwa 15 Minuten Abtragen und 15 Minuten Tempern bei den angegebenen Temperaturen.

Für die Erzeugung von Bismutoberflächenlegierungen, die in Kapitel 5.1 vorgestellt werden, wurde der Ag(111)- bzw. Cu(111)-Kristall während des Aufdampfprozesses von Bismut auf 200 °C gehalten, da zu niedrige Temperaturen die Legierungsbildung unterdrückten. Phthalocyanin-Moleküle wurden bei einer Probentemperatur von (40 – 70) °C aufgedampft. Diese Temperatur stellt einen Kompromiss aus kurzer Präparationsdauer und niedriger Probentemperatur dar. Da der Manipulator zur Positionierung der Proben vor den Verdampfern benötigt wird und dieser durch das vorangegangene Tempern der Proben stark erhitzt wurde, hätte eine Abkühlung auf Raumtemperatur des thermisch sehr gut isolierten Manipulators mehrere Stunden benötigt. Die Aufdampf rate der Phthalocyanin-Moleküle lag bei (0,10 – 0,25) Moleküllagen pro Minute. Eine Moleküllage entspricht dabei einer geschlossenen Lage von 3d-Übergangsmetallphthalocyanin-Molekülen auf Ag(001), was einer Bedeckung von etwa 0,48 Molekülen pro nm² entspricht.

3.3 Spitzenpräparation

Als Spitzenmaterial wurde Wolframdraht (Alfa Aesar) mit einer Reinheit von 99,95% und einem Durchmesser von 0,375 mm verwendet. Die Erzeugung scharfer Spitzen wurde durch elektrochemisches Ätzen des Wolframdrahtes mit einer 2-molaren Lösung von Natriumhydroxid bei einer Gleichspannung von etwa 8 V erreicht. Um die Oxidationsschicht an der Oberfläche der Spitze zu entfernen, wurde die geätzte Spitze in das UHV-System geschleust und auf der Elektronenstoßheizung etwa 30 s lang stark erhitzt. Dazu wurde eine Beschleunigungsspannung

3 Experimenteller Aufbau, Proben- und Spitzenpräparation

von 2 kV und ein Emissionsstrom von 50 mA verwendet. Nach dem Abkühlen wurde eine so präparierte Spitze direkt in das RTM eingebracht.

4 3d-Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküle auf Ag(001)

Phthalocyanin-Moleküle gehören zu den intensivst untersuchten Molekülen der vergangenen Jahrzehnte. Durch die Wahl des Zentralions sind ihre elektronischen, optischen und magnetischen Eigenschaften in weiten Bereichen steuerbar. Um diese Moleküle jedoch gezielt einsetzen zu können, ist ein detailliertes Verständnis über die Wirkung des Zentralions auf die eben genannten Größen essentiell. Hierzu sind insbesondere systematische Studien geeignet, die verschiedene Phthalocyanin-Moleküle auf einem Substrat behandeln, um damit die unterschiedliche Wirkung des Zentralions besser verstehen zu können.

Ein Beispiel für eine solche Studie ist die Arbeit von A. Mugarza *et al.* [52, 53], die die systematische Analyse von 3d-Übergangsmetallphthalocyanin-Molekülen der 8ten bis 11ten Nebengruppe, nämlich CuPc, NiPc, CoPc und FePc, auf Ag(001) umfasst. Auf dieser Grundlage aufbauend setzt meine Arbeit diese Reihe fort, indem sie die systematische Analyse auf das 7te Nebengruppenelement, Mn, erweitert. Die gewonnenen Messdaten und Erkenntnisse wurden in enger Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Giorgio Sangiovanni und Dr. Michael Karolak vom Lehrstuhl Theoretische Physik 1 der Universität Würzburg mit Hilfe theoretischer Berechnungen analysiert und untermauert. Da die folgenden Kapitel direkt an die Arbeit von A. Mugarza *et al.* anknüpfen, sollen zunächst in sehr kurzer Form die gewonnenen Ergebnisse von CuPc, NiPc, CoPc und FePc auf Ag(001) präsentiert werden. Im Detail werden die einzelnen Aspekte ihrer Messungen in den jeweiligen Abschnitten behandelt, um eine bessere Verknüpfungen mit den neu gewonnenen Erkenntnissen von MnPc herzustellen.

Durch die Adsorption der Phthalocyanin-Moleküle auf Ag(001) kommt es bei allen untersuchten Phthalocyanin-Molekülen zu einem Ladungstransfer von etwa einem Elektron aus dem Silbersubstrat in die Moleküle [52]. Während die Ladung bei CoPc und FePc fast vollständig in das Zentralion übertragen wird, geht sie im Falle von CuPc und NiPc in das LUMO des Moleküls über. Hier verhindert der fehlende Überlapp des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals mit dem Substrat den Ladungstransfer in das Zentralion. Beim LUMO von CuPc und NiPc handelt es sich um ein delokalisiertes π -Elektronensystem ($2e_g$). Das magnetische Moment des nun halb gefüllten LUMOs wird von den Substratelektronen abgeschirmt, wodurch sich eine Kondo-Abschirmung mit einer Kondo-Temperatur von (27 ± 2) K im Falle von CuPc und (29 ± 2) K für NiPc ergibt. Während im Liganden ein Kondo-Effekt bei CuPc und NiPc zu beobachten ist, findet bei keinem der genannten Moleküle eine Kondo-Abschirmung des Zentralions statt. Aufgrund der

4 3d-Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküle auf Ag(001)

in einem Winkel von 30° zu den Hochsymmetrieachsen des Substrats adsorbierten Moleküle entsteht bei CuPc und NiPc eine signifikante elektronisch induzierte Chiralität im HOMO und LUMO der beiden Moleküle. Bei CoPc und FePc wurde keine signifikante chirale Störung nachgewiesen.

Nach diesem kurzen Überblick über die 3d-Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküle der 8ten bis 11ten Nebengruppe wird in den nächsten Kapiteln der Fokus auf MnPc, das 3d-Übergangsmetallphthalocyanin-Molekül der 7ten Nebengruppe, gelegt. In Kapitel 4.1 wird das Adsorptionsverhalten und eine Wachstumsstudie vorgestellt, während Kapitel 4.2 einen kurzen Überblick über die spektroskopischen Merkmale bei MnPc gibt. Der darauffolgende Abschnitt 4.3 umfasst die induzierte chirale Störung von Phthalocyanin-Molekülen auf Ag(001). In Kapitel 4.4 wird gezeigt, dass MnPc einen Kondo-Effekt am Zentralion aufweist. Darauf aufbauend wird eine Erklärung geliefert, wie die *d*-Schalenbesetzung des Übergangsmetallions mit der Existenz des Kondo-Effekts am Zentralion korreliert. Ein zweites Merkmal, das der Kondo-Resonanz in der Nähe des Fermi-Niveaus überlagert ist, wird im letzten Kapitel 4.5 analysiert.

4.1 Adsorptionsverhalten und Wachstumsstudie: MnPc auf Ag(001)

4.1.1 Analyse des Adsorptionsplatzes: MnPc auf Ag(001)

In Abb. 4.1 sind zwei repräsentative MnPc-Moleküle auf der Ag(001)-Oberfläche (a) sowie der aus DFT berechnete Adsorptionsplatz (b) dargestellt. Anhand der vierarmigen Struktur der Moleküle erkennt man, dass für eine Bedeckung unter einer Moleküllage die MnPc-Moleküle mit der Molekülebene parallel zur Probenoberfläche des Silbers adsorbieren, da auf diese Weise die Hybridisierung der delokalisierten π -Elektronen mit dem Substrat und damit verbunden die Bindungsenergie maximiert werden [54]. Sowohl die (001)-Oberfläche des Silbereinkristalls, als auch die Phthalocyanin-Moleküle, zugehörig zur Punktgruppe D_{4h} , weisen eine vierzählige Symmetrie auf. Folglich sollten sich unter der Voraussetzung, dass die Symmetrieachsen des Substrats und der Moleküle nicht übereinstimmen, für jeden Adsorptionsplatz genau zwei verschiedene Molekülorientierungen ergeben, wie es auch für MnPc auf Ag(001) der Fall ist. Ein repräsentatives Beispiel beider Möglichkeiten ist in Abb. 4.1(a) dargestellt. Die Symmetrieachsen durch die Arme der Moleküle (gelbe Linien) sind dabei um $\alpha = \pm(30 \pm 2)^\circ$ gegen die [110]-Richtung des Silbersubstrates verdreht. Dieser Wert zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit CuPc, FePc, CoPc und NiPc auf Ag(001) [52].

Die Analyse des Adsorptionsplatzes bei Molekülen auf Edelmetalloberflächen wird dadurch erschwert, dass eine gleichzeitige Messung der Moleküle und Erzielung von atomarer Auflösung nicht möglich ist, da für letztgenanntes Ziel eine sehr geringe Tunnelspannung sowie sehr hoher Tunnelstrom nötig ist. Bei solchen Messparametern ist der Abstand der Spitze zu

4.1 Adsorptionsverhalten und Wachstumsstudie: MnPc auf Ag(001)

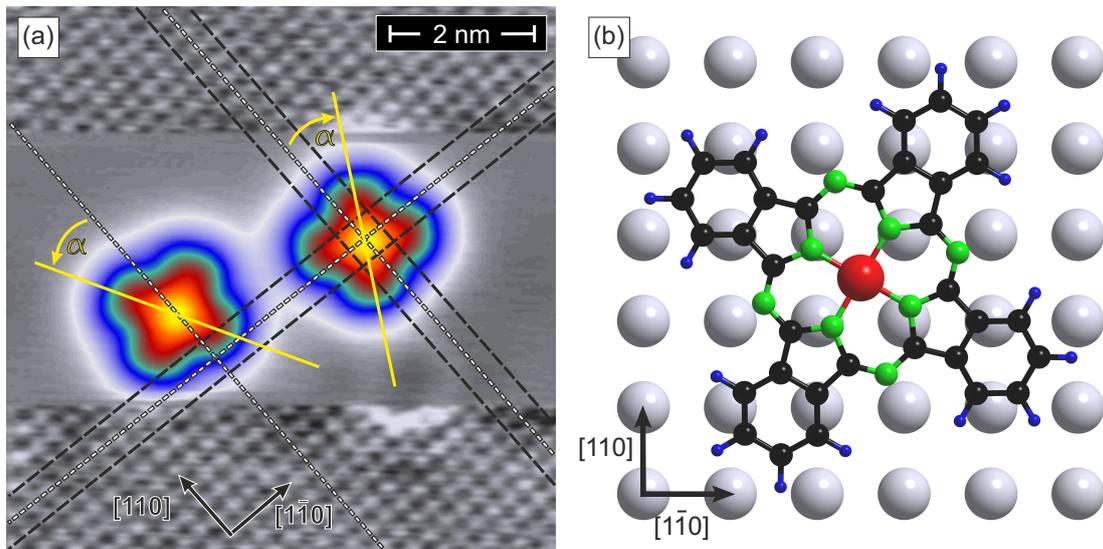


Abbildung 4.1: Adsorptionsanalyse von MnPc: (a) Topograph zweier repräsentativer MnPc-Moleküle auf Ag(001) mit atomarer Auflösung im oberen und unteren Teil der Messung (Messparameter: $U = 3 \text{ mV}$; $I = 90,0 \text{ nA}$ für den oberen und unteren Teil der Messung. $U = 1 \text{ V}$; $I = 0,5 \text{ nA}$ im mittleren Teil). Die Symmetrieachse der Moleküle (gelb) ist um $\alpha = \pm(30 \pm 2)^\circ$ gegen die [110]-Richtung verdreht. (b) DFT-Simulation von MnPc auf Ag(001). Abb. (b) wurde mir mit freundlicher Genehmigung von M. Karolak und G. Sangiovanni zur Verfügung gestellt.

den Molekülen so gering, dass die Moleküle entweder verschoben werden oder an der Spitze haften bleiben. Um dieses Problem zu umgehen, wurde ausschließlich ober- und unterhalb der beiden MnPc-Moleküle atomare Auflösung erzielt [vgl. Abb. 4.1(a)]. Im zentralen Bereich des Bildes, in dem die Spitze über die Moleküle gerastert wurde, wurde hingegen ein höherer, nicht invasiver Tunnelwiderstand gewählt. Interpoliert man die gemessene atomare Auflösung in den Zwischenbereich, erscheint es, als ob das Zentrum des Moleküls auf einem Atom sitzt. Da ein Rastertunnelmikroskop jedoch im Konstant-Strom Modus nicht die Topographie sondern ein Abbild der lokalen Zustandsdichte aufzeichnet, ist es auch möglich, dass ein Atom bei einer Messung als Vertiefung dargestellt wird, wenn die Zustandsdichte am Ort eines Atoms geringer ist als zwischen den Atomen. Dieser Effekt wird als Antikorrugation bezeichnet und wurde beispielsweise auf W(110) beobachtet [55]. Auf Ag(001) tritt dieser Effekt vermutlich ebenfalls auf, wie durch eine Messung von T. König *et al.* [56] nahe gelegt wird, bei der gleichzeitig mit einem Rastertunnelmikroskop und einem dynamischen Kraftmikroskop die atomare Struktur der Ag(001)-Oberfläche aufgelöst wurde, wobei ein invertierter Kontrast zwischen den beiden Verfahren festgestellt wurde. Da ebenso DFT-Berechnungen [vgl. Abb. 4.1(b)] als energetisch günstigsten Adsorptionsplatz den vierzähligen Lochplatz ergeben, ist mit hoher Wahrscheinlichkeit davon auszugehen, dass bei der Messung in Abb. 4.1(a) Antikorrugation vorliegt und der tatsächliche Adsorptionsplatz der vierzählige Lochplatz ist.

4.1.2 Analyse der Wachstumsstudie: MnPc auf Ag(001)

Nachdem das Adsorptionsverhalten einzelner Moleküle betrachtet wurde, soll im Folgenden auf das Wachstumsverhalten der MnPc-Moleküle auf Ag(001) näher eingegangen werden. Zu diesem Zweck sind in Abb. 4.2 verschiedene Bedeckungen von MnPc auf Ag(001) dargestellt. Für jede Bedeckung wurde das Silbersubstrat neu präpariert. Die Moleküle wurden anschließend bei etwa (40-70) °C mit einer Rate von etwa 0,25 Moleküllagen pro Minute aufgedampft. Eine Moleküllage entspricht dabei einer komplett geschlossenen Lage von Phthalocyanin-Molekülen. Die höchste Bedeckung wurde bei knapp einer Moleküllage gewählt. Höhere Bedeckungen wurden nicht betrachtet, da der Fokus der Arbeit auf die Wechselwirkung der Moleküle mit dem Substrat liegt.

Bei nicht zu hoher Bedeckung ($\leq 0,3$ Moleküllagen) sind fast ausschließlich einzelne Moleküle aufzufinden (b)-(d), bei deren räumlicher Verteilung keine langreichweitige Ordnung zu erkennen ist. Eine Cluster-Bildung findet nur sehr vereinzelt statt. Dieses Verhalten lässt sich einerseits mit einer starken Bindung des Moleküls an das Silbersubstrat und einer damit verbundenen hohen Diffusionsbarriere erklären. Reicht die thermische Energie der Moleküle bei Raumtemperatur

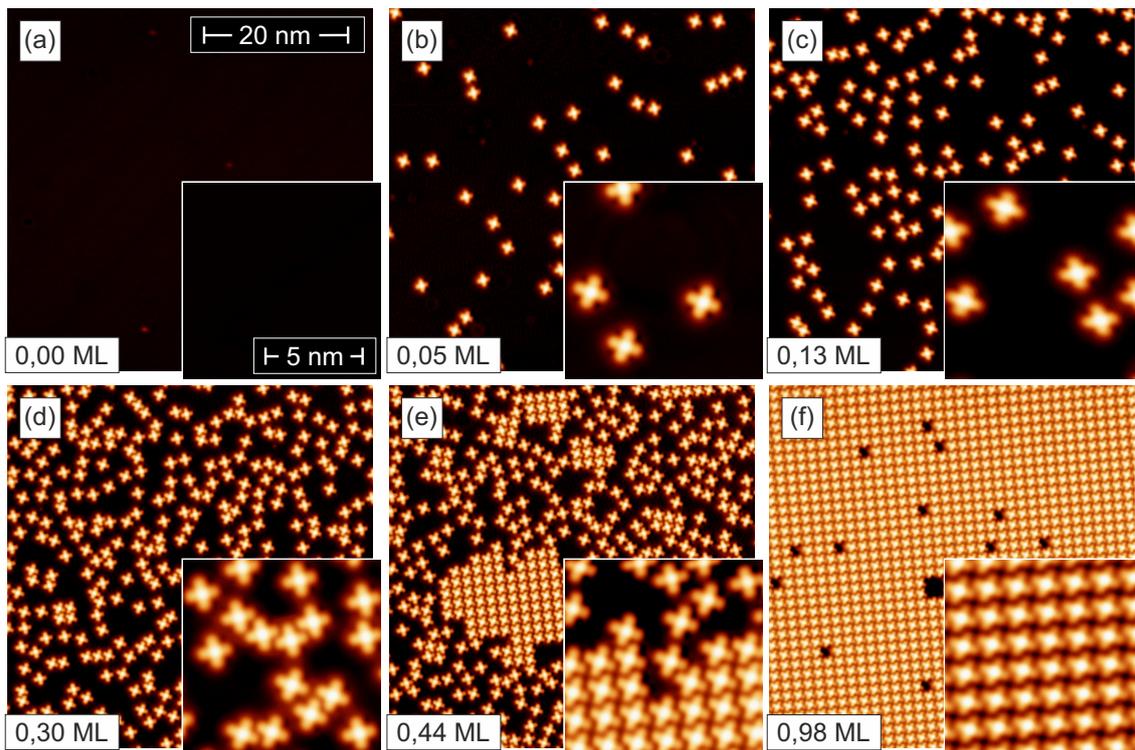


Abbildung 4.2: Wachstumsstudie von MnPc auf Ag(001): Für sechs verschiedene Bedeckungen ist jeweils eine 50 nm \times 50 nm, sowie eine 10 nm \times 10 nm große Topographiaufnahme gezeigt (Messparameter: $U = 0,2$ V; $I = 1,0$ nA). Die Bedeckung in Einheiten von Moleküllagen (ML) ist jeweils am unteren linken Rand der Messung aufgeführt. Eine Moleküllage entspricht dabei einer komplett geschlossenen Lage von Phthalocyanin-Molekülen.

4.2 Überblick über die spektroskopischen Merkmale von MnPc auf Ag(001)

nicht aus, um die Diffusionsbarriere zu überwinden, ist eine Molekülbewegung nach der Adsorption verhindert. Dies würde zu einer zufälligen, ungeordneten Verteilung der Moleküle führen, was in guter Übereinstimmung mit dem Experiment ist. Andererseits könnte die geringe Cluster-Bildung auf eine repulsive Wechselwirkung der Moleküle zurückzuführen sein, die, wie bereits in anderen Moleküluntersuchungen auf Edelmetallen festgestellt wurde [57], durch Dipol-Dipol-Abstoßung zwischen den Molekülen entsteht. Durch Chemisorption der Moleküle auf der Metalloberfläche kommt es zu einer Ladungsumverteilung zwischen Molekül und Substrat, welche zu einem Dipolmoment senkrecht zur Molekülebene führt. Durch die gleich gerichteten elektrischen Dipole stoßen sich die einzelnen Moleküle ab.

Betrachtet man nun höhere Bedeckungen ($> 0,3$ Moleküllagen), so entstehen große Molekülcluster (e), die bei einer Bedeckung von etwa einer Monolage eine fast geschlossene Lage bilden (f). Da bei keiner Messung ein Molekül in der zweiten Lage beobachtet wurde, wächst MnPc in der ersten Lage geschlossen. Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass die meisten Phthalocyanin-Moleküle auf metallischen Oberflächen die vorgefundene Clusterbildung aufweisen. Die Stabilität und Form solcher Cluster ist durch kurzreichweitige schwache Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasserstoffatomen der Benzolringe und den Stickstoffatomen des Phthalocyanin-Moleküls bedingt [54].

4.2 Überblick über die spektroskopischen Merkmale von MnPc auf Ag(001)

Nach der Charakterisierung des Adsorptions- und Wachstumsverhaltens von MnPc auf Ag(001) soll im vorliegenden Kapitel ein Überblick über die spektroskopischen Merkmale gegeben werden, die zur Analyse der elektronischen Zustände und magnetischen Effekte verwendet werden. In Analogie zu Mugarza *et al.* [52] wird von allen nachfolgenden Spektroskopiekurven der Moleküle, eine Spektroskopiekurve des Substrates abgezogen. Durch diese Differenzbildung wird der Einfluss möglicher Spitzenzustände weitestgehend reduziert, da sie sowohl auf dem Substrat, als auch auf den Molekülen in der Spektroskopie auftreten. Eine typische Spektroskopiekurve des Ag(001)-Substrates ist in Abb. 4.3 aufgeführt. Es zeigt sich ein sehr glatter Verlauf, der bis auf ein breites Maximum bei etwa 1,9 eV keine weiteren Merkmale aufweist. Diese Erhöhung ist auf das Maximum der Volumenbänder am $\bar{\Gamma}$ -Punkt zurückzuführen, wie ein Vergleich mit der von D. M. Kolb *et al.* [58] ermittelten Bandstruktur nahelegt. Ebenso zeigen die Berechnungen, dass zwar in der Nähe der Fermi-Energie am \bar{X} -Punkt der Ansatz eines Oberflächenzustandes lokalisiert ist, aber am $\bar{\Gamma}$ -Punkt ausschließlich Volumenbänder vorliegen, die für die gemessene dI/dU -Intensität verantwortlich sind.

Allerdings führt diese Differenzbildung in den nachfolgenden Molekülspektroskopiekurven, aufgrund des eben aufgeführten Anstiegs der differentiellen Leitfähigkeit bis etwa 1,9 eV, zu einem Abfall des dI/dU -Signals im Bereich der unbesetzten Zustände. Die durch Differenzbil-

4 3d-Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküle auf Ag(001)

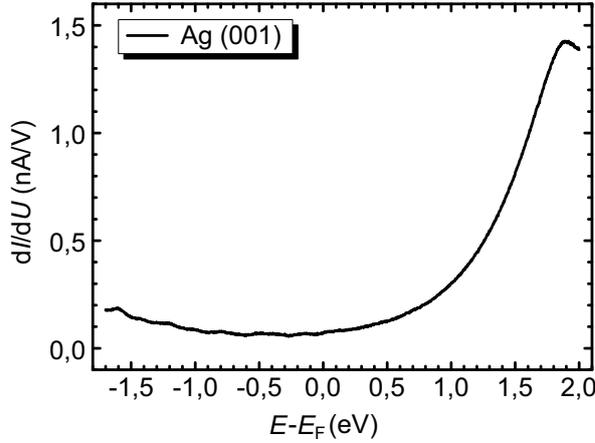


Abbildung 4.3: Punktspektroskopiekurve von Ag(001): Bis auf eine breite Spitze bei etwa 1,9 eV, die auf das Maximum der Volumenbänder am $\bar{\Gamma}$ -Punkt zurückzuführen ist, zeigen sich keine Merkmale bei der Spektroskopie. [Stabilisierungsparameter: $U = 2,0$ V; $I = 1$ nA; $U_{\text{mod}} = 10$ mV]

der ermittelten Spektroskopiekurven auf dem Zentralion von MnPc (schwarze Kurve) und auf dem Arm des Moleküls (rote Kurve) sind in Abb. 4.4(a) gezeigt. Zusätzlich sind noch die Topographie (b) und dI/dU -Karten der jeweiligen spektroskopischen Merkmale (c)-(g) aufgeführt, die dazu verwendet werden, den Ursprung der Zustände anhand ihrer räumlichen Verteilung zu charakterisieren. Um einen Vergleich mit den von Mugarza *et al.* erzielten Ergebnisse zu erleichtern, sind die einzelnen Zustände mit den gleichen Bezeichnungen betitelt, wie sie in ihrem Übersichtsartikel [52] verwendet werden.

Am Zentralion des MnPc-Moleküls zeigt sich ein ausgeprägtes Merkmal in der Nähe des Fermi-Niveaus, dessen räumliche Verteilung in Abb. 4.4(c) gezeigt ist. Dabei handelt es sich um eine Überlagerung des partiell gefüllten d -Orbitals, wie in Kapitel 4.5 noch gezeigt wird, und um eine Kondo-Resonanz des d_{z^2} -Orbitals, deren Ursprung im Kapitel 4.4 ausführlich dargelegt wird.

Analog zu FePc auf Ag(001) [52] entstehen durch die Adsorption von MnPc auf der Silberoberfläche zwei Grenzschnittresonanzen (IR 1 & IR 2). Nach der Interpretation von Mugarza *et al.* [52] entsteht die Grenzschnittresonanz IR 1 [vgl. Abb. 4.4(d)], die bei allen analysierten Phthalocyanin-Molekülen auf Ag(001) auftritt, vermutlich durch eine Hybridisierung molekularer Zustände mit dem Oberflächenzustand von Ag(001), dessen Bandansatz in der Nähe des Fermi-Niveaus am \bar{X} -Punkt liegt [58]. Die zweite Grenzschnittresonanz IR 2 [vgl. Abb. 4.4(e)] tritt neben MnPc nur bei FePc auf. Grenzschnittresonanzen mit der selben räumlichen Verteilung wurden ebenso bei der Adsorption von Phthalocyanin-Molekülen auf anderen Substraten, wie Au(111) [59] oder Bi₂Te₃(0001) [60], beobachtet.

Die räumlichen Verteilungen in Abb. 4.4(f) und (g) zeigen, dass es sich bei dem HOMO und dem LUMO von MnPc, wie es ebenso bei den anderen 3d-Übergangsmetallphthalocyanin-Molekülen auf Ag(001) vorzufinden ist [52], um delokalisierte π -Elektronensysteme handelt. Die energetische Lage des HOMOs ($-1,4$ eV) und des LUMOs ($0,38$ eV) unterscheidet sich nur sehr leicht von FePc und CoPc [52]. Eine partielle Füllung des LUMOs ist bei MnPc nicht zu beobachten, da das komplette Orbital energetisch über dem Fermi-Niveau liegt.

4.2 Überblick über die spektroskopischen Merkmale von MnPc auf Ag(001)

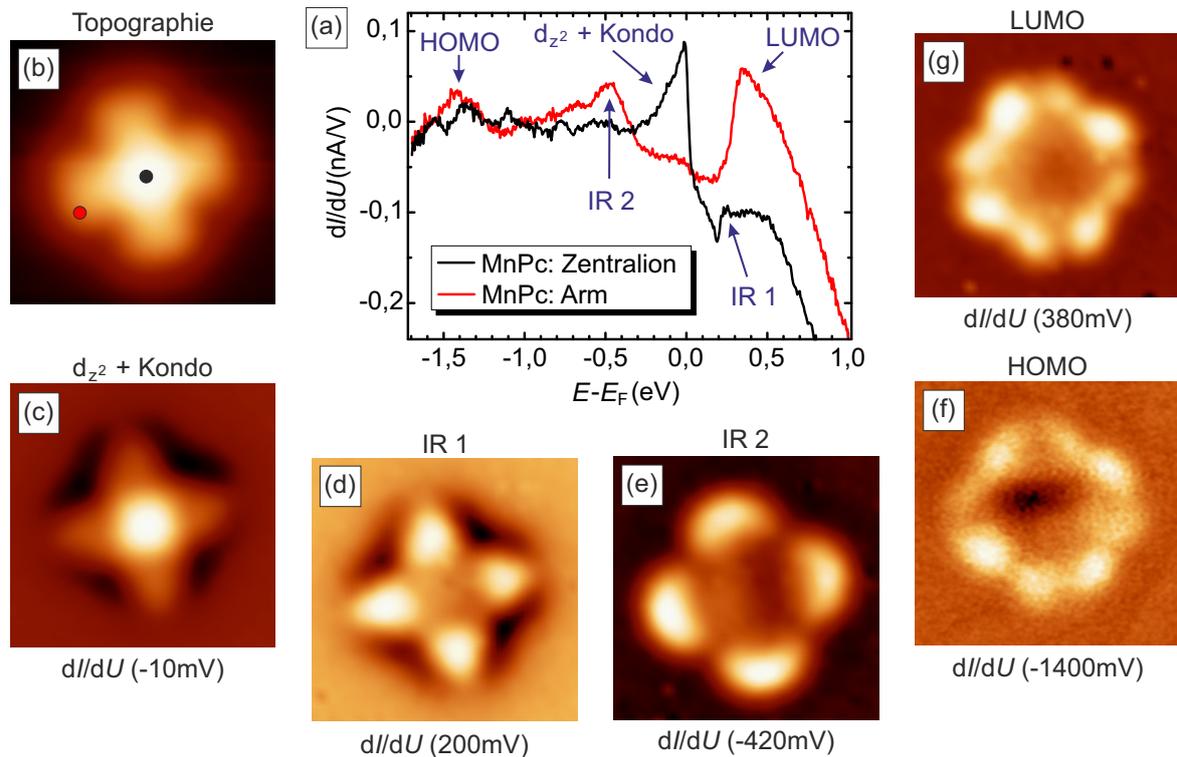


Abbildung 4.4: Überblick über die elektronischen Zustände von MnPc auf Ag(001): (a) Zwei Punktspektroskopiekurven von MnPc, von denen die eine auf dem Zentralion (schwarz) und die andere auf dem Arm des Moleküls (rot) entnommen wurde, wie in der Topographieaufnahme (b) skizziert. dI/dU -Karten zeigen am Zentralion des MnPc-Moleküls das d_{z^2} -Orbital und eine überlagerte Kondo-Resonanz (c) und am Liganden zwei Grenzflächenresonanzen IR 1 (d) und IR 2 (e) sowie das HOMO (f) und das LUMO (g). [Stabilisierungsparameter: $U_{\text{mod}} = 10 \text{ mV}$]; (a) $U = -2,0 \text{ V}$; $I = 1 \text{ nA}$; (b)-(e) & (g) $U = 1,0 \text{ V}$; $I = 2 \text{ nA}$; (f) $U = -1,4 \text{ V}$; $I = 2 \text{ nA}$

Ein Ladungstransfer in das delokalisierte π -Elektronensystem, wie es bei CuPc und NiPc festgestellt wurde, ist also bei MnPc nicht vorzufinden. So folgt MnPc auch dem Trend dieser Moleküluntersuchungen, in der ausschließlich bei CuPc und NiPc wegen der fehlenden Hybridisierung des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals mit den Silberatomen Ladung in das LUMO übertragen wird.

Bei näherer Betrachtung der räumlichen Verteilung von HOMO und LUMO [vgl. Abb. 4.4(f) & (g)] zeigt sich eine Asymmetrie in den Orbitalen, die auf eine elektronisch induzierte chirale Störung zurückzuführen ist. Diese wird im nachfolgenden Kapitel näher beschrieben und analysiert.

4.3 Induzierte elektronische Chiralität von Phthalocyanin-Molekülen auf Ag(001)

Durch die Adsorption achiraler Moleküle, wie z.B. Phthalocyanin-Moleküle, auf Oberflächen kann es zu einer elektronisch induzierten chiralen Störung des Moleküls kommen [61]. Dafür müssen generell das Molekül und die Substratoberfläche zu Symmetriegruppen gehören, deren Drehachsen die gleiche Zähligkeit aufweisen, und gleichzeitig dürfen die Symmetrieachsen des Moleküls und der Probenoberfläche nicht parallel verlaufen. Die beiden aufgeführten Bedingungen sind für die untersuchten 3d-Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküle auf der Ag(001)-Oberfläche erfüllt, da Substrat und Molekül eine vierzählige Symmetrie aufweisen und die Moleküle um etwa $\pm 30^\circ$ gegen die [110]-Richtung der Oberfläche verdreht sind, wie bereits für MnPc auf Ag(001) im Kapitel 4.1 gezeigt wurde.

Mugarza *et al.* [52] untersuchten auf Ag(001) bereits, ob bei CuPc, NiPc, FePc und CoPc eine chirale Störung durch die Adsorption auf dem Silbersubstrat vorzufinden ist. Dabei wurde festgestellt, dass sowohl das HOMO (a_{1u}) als auch das LUMO ($2e_g$) von CuPc und NiPc nach der Adsorption auf dem Ag(001)-Substrat eine chirale Störung aufweisen, die durch eine asymmetrische Hybridisierung der genannten Orbitale mit den Zuständen des Silbers induziert wird. Bei FePc und CoPc konnte hingegen keine signifikante chirale Störung in der Topographie und den elektronischen Zuständen der beiden Moleküle festgestellt werden.

Um die Analyse in der Reihe der 3d-Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküle ebenso unter dem Gesichtspunkt der Chiralität fortzuführen, soll im Folgenden auch MnPc dahingehend analysiert werden und zusätzlich noch einmal ein detaillierter Blick auf FePc und CoPc geworfen werden. Dazu ist in Abb. 4.5 eine Topographiemessungen beider Molekülausrichtungen von MnPc (a), also einem um 30° nach links (MnPc-l) und um 30° nach rechts (MnPc-r) gegen die [110]-Richtung verdrehten Molekül, und eine Topographie von FePc, CoPc und MnPc (b) gezeigt. Unter den topographischen Messungen sind jeweils zwei zugehörige dI/dU -Karten bei 340 mV und 470 mV gezeigt. Die Energien wurden dabei so gewählt, dass die LUMOs ($2e_g$) der jeweiligen Moleküle, die sich leicht in der energetischen Lage unterscheiden, zu sehen sind. Um die Analyse und den Vergleich der Daten zu erleichtern, wurden die Messungen so zugeschnitten und gedreht, dass die [110]-Richtung des Silbers in beiden Messreihen in die gleiche Richtung zeigt.

Bei dem LUMO handelt es sich um ein delokalisiertes π -Elektronensystem, das sich größtenteils um die inneren Kohlenstoffatome des Moleküls verteilt [vgl. Markierungen in Abb. 4.5(g) & (h)]. Das nahezu ungestörte LUMO, wie z.B. eine Messung von CuPc auf einer Doppelschicht NaCl auf Cu(111) zeigt [62], weist die gleiche Intensität in der Nähe der beiden Kohlenstoffatome auf. Betrachtet man das LUMO von MnPc in Abb. 4.5(c) so sieht man, dass am Ort der beiden Kohlenstoffatome unterschiedlich starke Intensitäten beobachtet werden, die sich bei der jeweilig anderen Orientierung genau invertiert. So ist bei MnPc-l die hohe

4.3 Induzierte elektronische Chiralität von Phthalocyanin-Molekülen auf Ag(001)

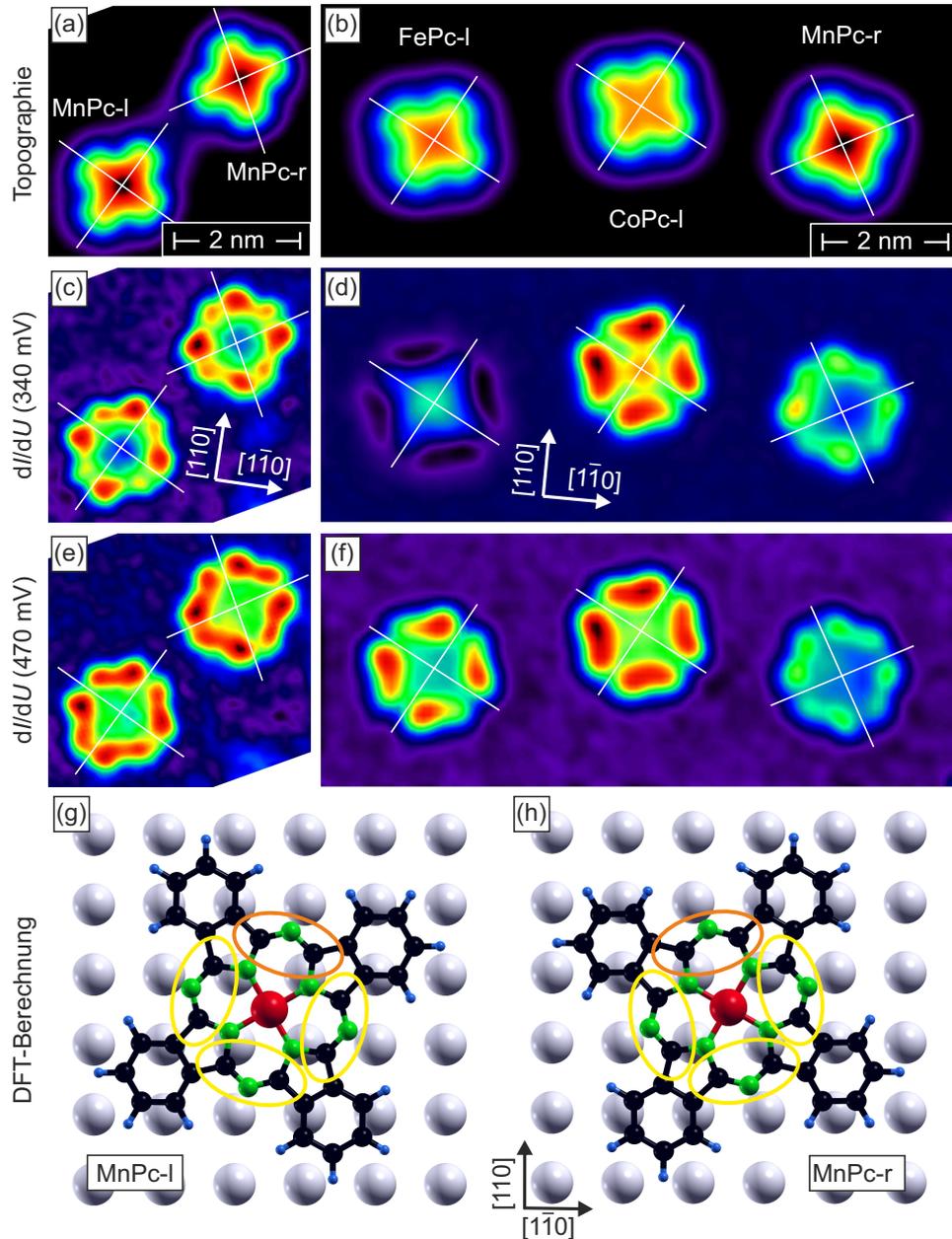


Abbildung 4.5: Substrat-induzierte Chiralität des LUMOs: Aus Gridspektroskopien ist jeweils die Topographie zweier MnPc-Moleküle (a) sowie von MnPc, FePc und CoPc (b) entnommen worden. Unter der jeweiligen Topographie sind dI/dU -Karten bei 340 mV (c)-(d) und 470 mV (e)-(f) gezeigt, in denen eine chirale Störung der LUMOs erkennbar ist. Diese lässt sich auf eine asymmetrische Hybridisierung des LUMOs mit dem Silbersubstrat zurückführen, wie ein Vergleich mit den theoretisch berechneten Adsorptionsplätzen nahe legt (g)-(h). Die Kohlenstoffatome, die wesentlich zum LUMO beitragen, sind farblich in der DFT-Berechnung markiert. Während die Kohlenstoffatome links, wenn man vom Zentrum des Moleküls in Richtung der Arme schaut, bei MnPc-l weiter von Silberatomen entfernt sind als bei MnPc-r, ist es bei den Kohlenstoffatomen rechts genau umgekehrt. Abb. (g)-(h) wurden mir mit freundlicher Genehmigung von M. Karolak und G. Sangiovanni zur Verfügung gestellt. (Stabilisierungsparameter: $U = 1,0 \text{ V}$; $I = 2 \text{ nA}$; $U_{\text{mod}} = 10 \text{ mV}$)

4 3d-Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküle auf Ag(001)

Intensität immer auf der linken Seite des Arms und bei MnPc-r auf der rechten Seite des Arms zu finden, wenn man vom Zentrum des Moleküls in Richtung der Arme schaut.

Der Unterschied in der Intensität lässt sich, wie bereits von Mugarza erörtert, auf eine unterschiedliche Hybridisierung des π -Elektronensystems mit dem Silbersubstrat zurückführen. Am einfachsten sieht man den Ursprung des unterschiedlichen Verhaltens an den von M. Karolak und G. Sangiovanni berechneten Adsorptionsplätzen der beiden Moleküle [vgl. Abb. 4.5(g) & (h)]. Betrachtet man die orange markierten Kohlenstoffatome, so sieht man, dass bei MnPc-l das rechte Atom sich näher an einem Silberatom befindet, als das linke. Bei MnPc-r zeigt sich hingegen genau der umgekehrte Fall. Die unterschiedliche Umgebung der beiden Kohlenstoffatome führt mit hoher Wahrscheinlichkeit zu unterschiedlichen Hybridisierungen, die dann zu einer chiralen Störung des LUMOs führen.

Dieser Effekt ist allerdings nicht nur bei MnPc zu beobachten, sondern — im Gegensatz zu den Bemerkungen von Mugarza *et al.* in Ref. [52] — auch bei FePc und CoPc signifikant messbar, wie in Abb. 4.5(d) & (f) zu sehen. Da jeweils nur ein Enantiomer jeder Molekülart gezeigt ist, lässt sich der Drehsinn der chiralen Störung am besten durch einen Vergleich mit der Messung der beiden MnPc-Moleküle analysieren. So ist zu erkennen, dass die beobachtete Störung von MnPc generisch für alle hier gemessenen Moleküle ist.

Zusammenfassend wurde in diesem Kapitel gezeigt, dass durch die Adsorption von 3d-Übergangsmetallphthalocyanin-Molekülen eine chirale elektronische Störung molekularer Orbitale nicht ausschließlich bei NiPc und CuPc vorzufinden ist, wie bisher in der Literatur berichtet wurde, sondern ebenso bei MnPc, FePc und CoPc auftritt. Bei den letztgenannten Molekülen ist eine signifikante chirale Störung des LUMOs vorhanden.

4.4 Kondo-Effekt von Übergangsmetallphthalocyanin-Molekülen auf Ag(001)

Die Existenz eines lokalisierten magnetischen Moments in der Umgebung eines metallischen Substrats führt gewöhnlich zu einer Abschirmung dieses magnetischen Moments durch die Elektronen des Substrats, der sogenannten Kondo-Abschirmung (vgl. Kap. 2.3). Obwohl DFT-Berechnungen ein magnetisches Moment von $m_{\text{CoPc}} = 0,63 \mu_{\text{B}}$ bei CoPc und $m_{\text{FePc}} = 1,03 \mu_{\text{B}}$ bei FePc auf Ag(001) ergeben, ist bei keinem der aufgeführten Moleküle ein Kondo-Effekt am Zentralion zu beobachten [52]. Um diesen scheinbaren Widerspruch zu lösen, wird im Folgenden zunächst die Existenz eines Kondo-Effekts bei MnPc gezeigt und darauf aufbauend eine Theorie für die Entstehung des Kondo-Effekts bei 3d-Übergangsmetallphthalocyanin-Molekülen auf Ag(001) dargelegt.

4.4.1 Topographie von MnPc und CuPc auf Ag(001)

Neben dem Molekül MnPc, das im Zentrum der folgenden Analyse steht, wurde zusätzlich noch CuPc aufgedampft, dessen relativ geringe Kondo-Temperatur von (27 ± 2) K [52, 63] eine Überprüfung der Energieauflösung unseres RTMs ermöglicht. Auf diese Weise lassen sich Fehlinterpretationen der spektroskopischen Merkmale, die auf eine unzureichende Energieauflösung oder Probenreinheit zurückzuführen sind, auf ein Minimum begrenzen. Topographiedaten der beiden bei etwa $(40-70)$ °C aufgedampften Moleküle sind in Abb. 4.6(a) und (b) zu sehen. Die beiden Molekülarten sind sehr leicht an ihrer unterschiedlichen Topographie zu erkennen. Während MnPc im Zentrum des Moleküls, also am Ort des Übergangsmetallions, eine Erhöhung aufweist, findet sich an gleicher Stelle im Falle von CuPc eine Vertiefung. Zur Verdeutlichung sind in Abb. 4.6(c) Linienprofile der beiden Moleküle gezeigt. Die Ursache für die unterschiedliche Topographie der beiden Molekülarten liegt im Besetzungszustand der jeweiligen d -Orbitale [64]. Bei CuPc sind alle d -Orbitale mit einer erhöhten Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen außerhalb der Molekülebene, nämlich d_{z^2} und $d_{xz/yz}$, komplett besetzt und liegen einige Elektronenvolt unterhalb des Fermi-Niveaus [52]. Da somit in der Nähe des Fermi-Niveaus keine Zustände vorhanden sind, deren Wellenfunktionen eine deutliche Überlappung mit der Wellenfunktion der Spitze und dem Substrat besitzen, ist die Tunnelwahrscheinlichkeit am Zentralion von CuPc deutlich reduziert. Das Zentralion erscheint dadurch im Falle von CuPc als Vertiefung. Anders sieht es für MnPc aus, bei dem die d -Orbitale mit einer z -Komponente nahe am Fermi-Niveau liegen, wie in den folgenden Kapiteln noch gezeigt wird. Dies führt zu einer erhöhten Tunnelwahrscheinlichkeit und damit verbundenen Erhöhung in der topographischen Messung des Moleküls.

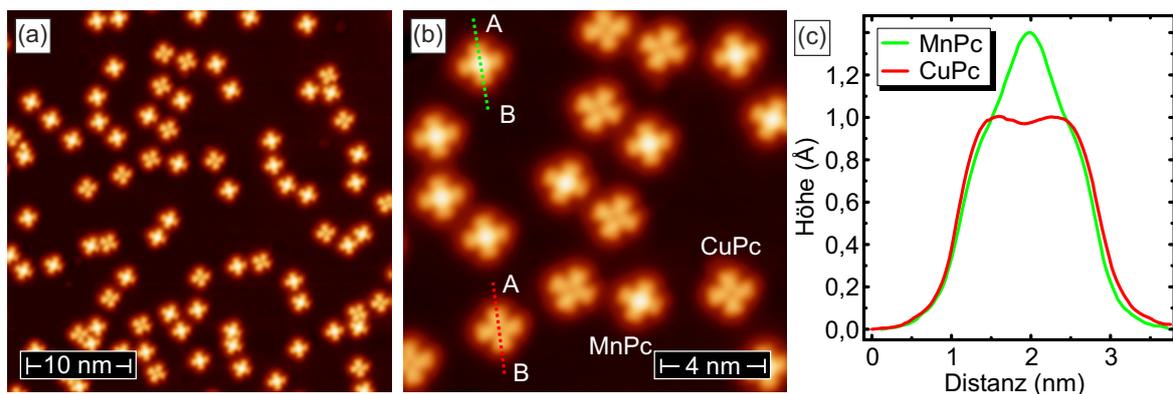


Abbildung 4.6: Topographisches Abbild von MnPc und CuPc auf Ag(001): (a) Übersichtstopograph von MnPc und CuPc auf Ag(001). In der Detailmessung (b) ist das unterschiedliche Aussehen von MnPc und CuPc leicht zu erkennen. Während das Zentralion von MnPc eine Erhöhung zeigt, findet sich an gleicher Stelle im Falle von CuPc eine Vertiefung. Zur Verdeutlichung sind jeweils Linienprofile (gestrichelte Linien) über die beiden Moleküle gelegt (c). (Messparameter: $U = 1$ V; $I = 0,5$ A)

4.4.2 Kondo-Abschirmungen von MnPc und CuPc auf Ag(001)

Eine Kondo-Abschirmung bei Phthalocyanin-Molekülen ist im Allgemeinen dadurch gekennzeichnet, dass die Zustandsdichte in der Nähe der Fermi-Energie deutlich erhöht ist (vgl. Kap. 2.3). Zur räumlichen Analyse ist deshalb in Abbildung 4.7(a) eine dI/dU -Karte am Fermi-Niveau, die sog. Kondo-Karte, von MnPc und CuPc gezeigt. Während bei CuPc die Kondo-Abschirmung am Liganden des Moleküls stattfindet, sieht man bei MnPc die erhöhte Zustandsdichte am Zentralion des Moleküls. Spektroskopiekurven an den jeweiligen Positionen

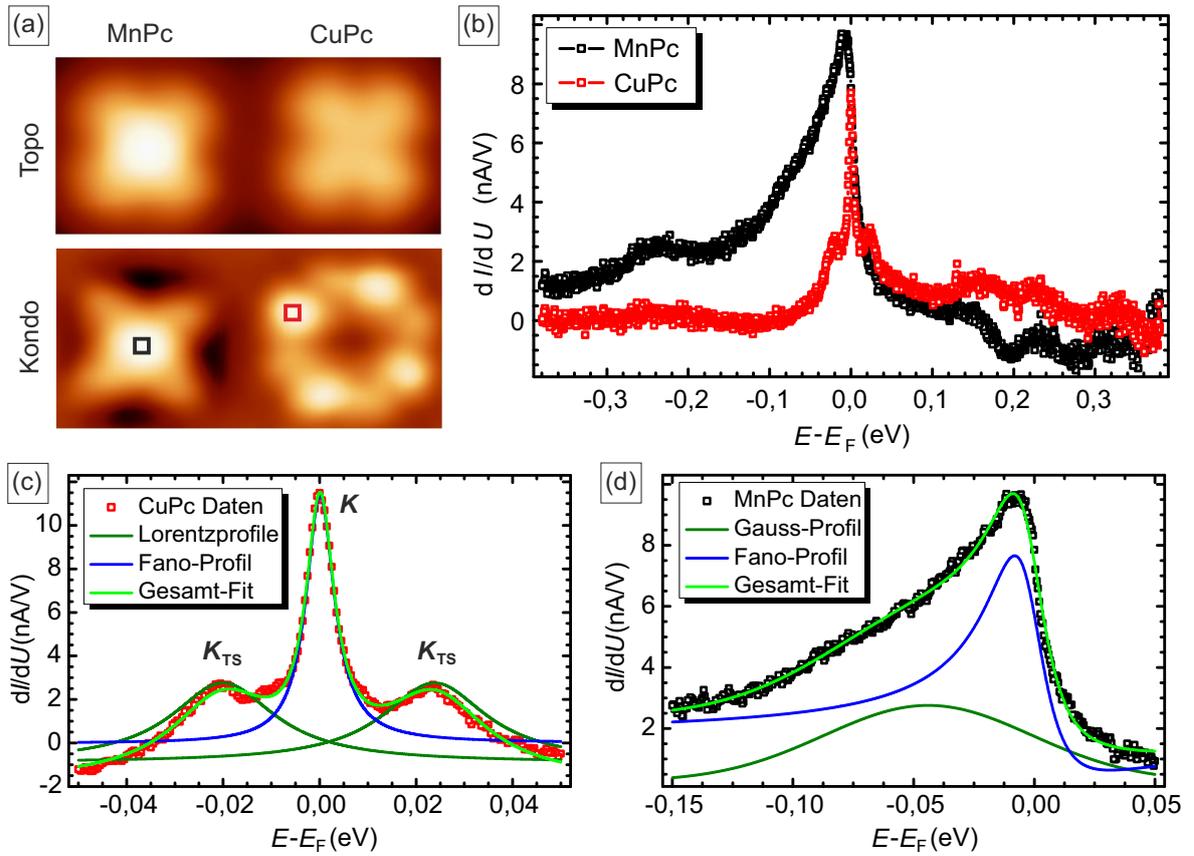


Abbildung 4.7: Spektroskopiekurven von MnPc und CuPc: (a) Topographie und Kondo-Karte von MnPc und CuPc, die beide aus einer Grid-Spektroskopie entnommen wurden. Die markierten Stellen geben den Messort für die jeweiligen Spektroskopiekurven an (b). Eine Detailspektroskopie von CuPc (c) am Fermi-Niveau zeigt eine Kondo-Resonanz K , die von zwei inelastischen Triplett-Singulett-Anregungen K_{TS} umgeben ist. Zur Annäherung des Spektrums (hellgrün) wurde die Summe zweier Lorentzprofile (dunkelgrün) für die Seitenmerkmale und einem Fano-Profil (blau) für die Kondo-Resonanz verwendet. Die Detailaufnahme von MnPc (d) zeigt die Existenz einer Kondo-Resonanz, die von einem d -Orbitalzustand überlagert ist. Aus der Annäherung der experimentellen Daten (hellgrün) mit einer Überlagerung eines Fano-Profiles (blau) für die Kondo-Resonanz und eines Gauss-Profiles (dunkelgrün), um den orbitalen Zustand zu modellieren, ergibt sich eine Kondo-Temperatur von $T_{K,MnPc} = (120 \pm 15)$ K. [Stabilisierungsparameter: (a) $U = 1,0$ V; $I = 3$ nA; $U_{mod} = 10$ mV; (b) & (d) $U = 0,5$ V; $I = 10$ nA; $U_{mod} = 1$ mV (c) $U = 0,1$ V; $I = 2$ nA; $U_{mod} = 1$ mV]

4.4 Kondo-Effekt von Übergangsmetallphthalocyanin-Molekülen auf Ag(001)

hoher Zustandsdichte sind in Abb. 4.7(b) gezeigt.

Betrachtet man die Spektroskopiekurve von CuPc [vgl. Abb. 4.7(c)], so zeigt sich eine Resonanz an der Fermi-Energie, die von zwei Seitenspitzen bei $U = \pm(21 \pm 1)$ mV umgeben ist. Wie bereits von Mugarza *et al.* [63] analysiert wurde sind die beiden Merkmale auf inelastische Triplett-Singulett-Anregungen zurückzuführen, da CuPc einen unkompenzierten Spin im $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Zentralions besitzt, der ferromagnetisch an den Spin des Liganden koppelt. Durch inelastische Tunnelanregungen wird der Triplett-Zustand (Grundzustand) in den Singulett-Zustand (angeregten Zustand) übergeführt. Sowohl die Kondo-Temperatur $T_{K,CuPc} = (27 \pm 2)$ K, als auch die Lage der Spin-Flip-Anregungen unserer Messung sind in exzellenter Übereinstimmung mit den Daten von Mugarza *et al.* [63]. Durch diese vergleichende Messung wird sichergestellt, dass das energetisch breitere Merkmal bei MnPc nicht auf eine mangelnde Energieauflösung oder Oberflächenreinheit zurückzuführen ist.

Diese Resonanz, gemessen am Zentralion von MnPc, ist in Abb. 4.7(d) nochmals in einem kleineren energetischen Fenster gezeigt. Durch die Annäherung der gemessenen Kurven mit der Summe aus einem Fano- und einem Gauss-Profil konnte eine sehr gute Übereinstimmung mit den Daten erzielt werden. Dabei modelliert das Gauss-Profil, wie im nächsten Kapitel noch ausführlich behandelt wird, einen d -Orbitalzustand des Zentralions. Aus der Annäherung ergibt sich eine Kondo-Temperatur von $T_{K,MnPc} = (120 \pm 15)$ K. Zusammenfassend zeigen die Experimente, dass MnPc am Zentralion eine Kondo-Abschirmung aufweist, während dies für CuPc, NiPc, CoPc und FePc nicht der Fall ist [52].

Um den Ursprung für das unterschiedliche Kondoverhalten der $3d$ -Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküle zu erklären, wurden von Michael Karolak und Giorgio Sangiovanni DFT-Berechnungen durchgeführt, die mit einem fünf-Orbital Anderson Impurity Model kombiniert wurden. Dabei wurden ebenso Mehrteilcheneffekte in die Berechnungen mit eingeschlossen. Für einen genaueren Einblick in die theoretischen Methoden sei auf unseren Nano Letters Artikel verwiesen [65].

4.4.3 Räumliche Verteilung der $3d$ -Orbitale von MnPc auf Ag(001)

Während alle p - und s -Orbitale des Zentralions entweder komplett gefüllt oder geleert sind und somit für die Entstehung einer Kondo-Abschirmung von vornherein ausgeschlossen werden können, unterscheiden sich die verschiedenen $3d$ -Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküle, wie der Name bereits verrät, in der unterschiedlichen Besetzung der $3d$ -Schale. Die räumliche Lage der einzelnen $3d$ -Orbitale des Übergangsmetallions von MnPc ist in Abb. 4.8 aufgeführt, wie sie aus einer Wannier-Konstruktion ermittelt wurde. Die Seitenansicht des d_{z^2} -Orbitals (a) zeigt, dass dieses Orbital stark zum Silbersubstrat hin gerichtet ist. Bei den anderen in der Draufsicht dargestellten $3d$ -Orbitalen, also den beiden energetisch entarteten d_{xz} - (b) und d_{yz} -Orbitalen (c), sowie den in der Molekülebene lokalisierten Orbitalen d_{xy} und $d_{x^2-y^2}$, deutet die Verzerrung der Orbitale an, dass diese hauptsächlich mit den Stickstoffatomen der

4 3d-Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküle auf Ag(001)

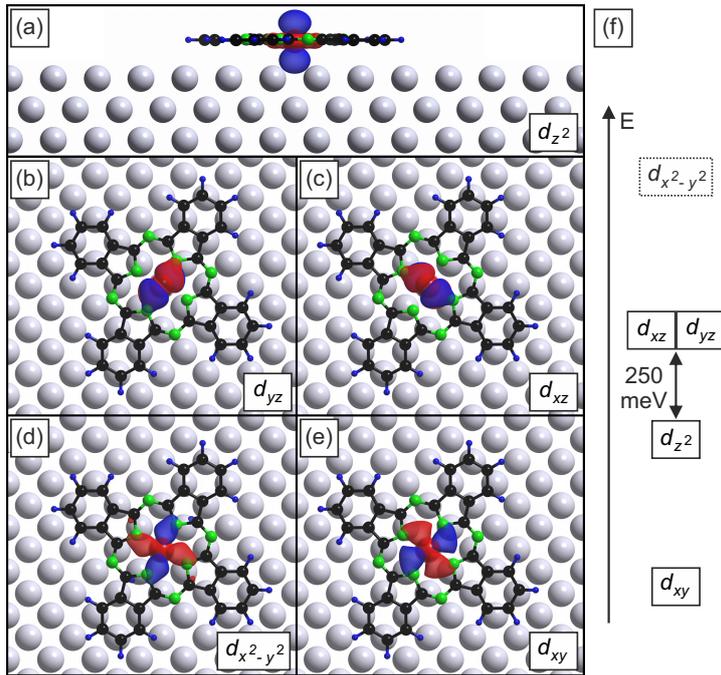


Abbildung 4.8: Räumliche Verteilung der 3d-Orbitale: Abgebildet sind die 3d-Orbitale von MnPc, wie sie aus einer Wannier-Konstruktion ermittelt wurden. Die Seitenansicht (a) zeigt das stark zum Silbersubstrat gerichtete $3d_{z^2}$ -Orbital. Draufsicht (b),(c) auf das $3d_{yz}$ - bzw. $3d_{xz}$ -Orbitale und auf die in der Molekülebene lokalisierten $3d_{x^2-y^2}$ - und $3d_{xy}$ -Orbitale (d),(e) zeigen eine Verzerrung der 3d-Orbitale an, die durch Hybridisierung mit dem Liganden des Moleküls entsteht. Die energetische Folge der 3d-Orbitale ist in (f) skizziert. Die Abbildung wurde mir mit freundlicher Genehmigung von M. Karolak und G. Sangiovanni zur Verfügung gestellt.

Liganden hybridisieren. Die energetische Reihenfolge der verschiedenen Orbitale ist in Abb. 4.8(f) dargestellt. Das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital ist gestrichelt eingezeichnet, da es nicht eine bestimmte Energie besitzt, sondern durch die Hybridisierung mit dem Liganden energetisch aufspaltet. Der unbesetzte Anteil dieser Orbitale liegt energetisch am höchsten, gefolgt vom $d_{xz/yz}$ - und dem 250 meV tieferliegenden d_{z^2} -Orbital. Am energetisch tiefsten liegt das d_{xy} -Orbital.

4.4.4 Hybridisierung der 3d-Orbitale von MnPc auf Ag(001)

Nachdem die räumliche und energetische Lage der verschiedenen d -Orbitale untersucht wurde, gilt es die Hybridisierung der einzelnen Orbitale mit dem Silbersubstrat zu analysieren. Eine signifikante Hybridisierung am Fermi-Niveau ist ein notwendiges Kriterium für die Existenz einer direkten Kondo-Abschirmung vom Substrat. Ohne eine Überlappung der Wellenfunktionen am Fermi-Niveau wird der Austausch und Spin-Flip von Elektronen mit dem Substrat unterbunden und ein Kondo-Effekt lässt sich nicht beobachten. Der Imaginäranteil der Hybridisierungsfunktion der jeweiligen d -Orbitale ist in Abb. 4.9 gezeigt und beschreibt die Verbreiterungseffekte, welche durch die Elektronenbewegung zwischen dem Zentralion und der Umgebung, nämlich dem Silbersubstrat und dem Liganden, entstehen. Die Form des Imaginärteils wird dabei nach Interpretation der am Artikel beteiligten Personen maßgebend von der Zustandsdichte der Umgebung beeinflusst. Die Hybridisierung mit molekularen Zuständen zeichnet sich bedingt durch die diskreten Level der Zustände durch eine scharfe, spitzenartige Form aus. Eine Hybridisierung mit dem Silbersubstrat hingegen sollte in der Nähe der Fermi-Energie eher flach verlaufen, da die Ag(001)-Oberfläche einen flachen Verlauf der Hybridisierung aufweist (vgl.

4.4 Kondo-Effekt von Übergangsmetallphthalocyanin-Molekülen auf Ag(001)

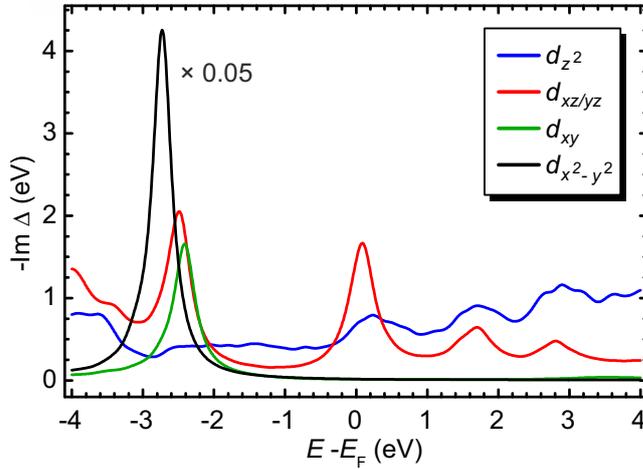


Abbildung 4.9: Imaginärteil der Hybridisierungsfunktion von MnPc: Spitzenartige Merkmale von dem d_{xy} - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbital ($-2,4$ eV bzw. $-2,7$ eV) zeigen eine Hybridisierung zu dem Liganden des Moleküls. Eine fehlende Hybridisierung am Fermi-Niveau legt nahe, dass die beiden Moleküle nicht zu einem Kondo-Effekt beitragen können. Während bei dem $d_{xz/yz}$ -Orbital ein spitzenartiges Merkmal am Fermi-Niveau ebenso auf eine Hybridisierung mit dem Liganden des Moleküls hindeutet, zeigt der eher flache Verlauf des d_{z^2} -Orbitals eine Hybridisierung mit dem Silbersubstrat. Die Abbildung wurde mir mit freundlicher Genehmigung von M. Karolak und G. Sangiovanni zur Verfügung gestellt.

Ergänzungsdatei von [66]).

Betrachtet man unter den eben aufgeführten Gesichtspunkten den Imaginäranteil der Hybridisierungsfunktion in Abb. 4.9, so zeigt sich sowohl beim $d_{x^2-y^2}$ - als auch im Falle des d_{xy} -Orbitals jeweils eine scharfe Spitze zwischen -3 eV und -2 eV, die aufgrund ihrer Form auf eine Hybridisierung mit dem Liganden zurückzuführen ist. Da beide Orbitale im übrigen abgebildeten Energieintervall und v.a. am Fermi-Niveau kaum eine Hybridisierung aufweisen, können diese Orbitale nicht zu einer Kondo-Abschirmung beitragen, weshalb sie für die weiterführende Analyse bzgl. der Entstehung des Kondo-Effekts nicht mehr betrachtet werden. Deutlich anders sieht die Situation bei dem d_{z^2} - und $d_{xz/yz}$ -Orbital aus, die sich beide durch eine signifikante Hybridisierung in der Nähe des Fermi-Niveaus auszeichnen. Deren voneinander zu unterscheidende Form der Hybridisierung am Fermi-Niveau legt nahe, dass die Orbitale jeweils mit unterschiedlichen Teilen des Systems hybridisieren. Während beim $d_{xz/yz}$ -Orbital eine scharfe Spitze wiederum eine Hybridisierung mit dem Liganden des Moleküls andeutet, zeigt der relativ flache Verlauf des d_{z^2} -Orbitals eine Hybridisierung mit dem Silbersubstrat. Das d_{z^2} -Orbital ist somit das einzige Orbital, welches stark mit dem Substrat hybridisiert, und damit der wahrscheinlichste Kandidat für einen Kondo-Effekt.

4.4.5 Berechnungen der Mehrteilcheneffekte der 3d-Orbitale

Eine passende Hybridisierungsfunktion ist zwar ein notwendiges Kriterium für die Existenz des Kondo-Effekts, jedoch kein hinreichendes. Zusätzlich ist eine Besetzungszahl von etwa einem Elektron im jeweiligen 3d-Orbital nötig, damit das magnetische Moment des Orbitals von den Substratelektronen abgeschirmt wird. Um die Besetzung der einzelnen d -Orbitale zu bestimmen, müssen in die Berechnung Mehrteilcheneffekte mit eingeschlossen werden,

4 3d-Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküle auf Ag(001)

da in der DFT-Rechnung die Coulombabstoßung zwischen den einzelnen Elektronen nur näherungsweise enthalten ist, was zu falschen Besetzungszahlen führt. Unter Berücksichtigung der Coulombabstoßung tendieren die Elektronen dazu, die verschiedenen d -Orbitale nicht ausschließlich nach ihrer unterschiedlichen energetischen Lage, welche durch das Kristallfeld erzeugt wird, zu füllen, sondern sich annähernd gleichmäßig über die d -Orbitale zu verteilen (vgl. Tabelle 4.1), um damit der Coulombabstoßung entgegen zu wirken. Dies führt dazu, dass für MnPc alle drei Orbitale, die eine erhöhte Hybridisierung am Fermi-Niveau aufweisen, nämlich das d_{z^2} -, das d_{xz} - und das d_{yz} -Orbital, eine Besetzung von etwa einem Elektron besitzen. Somit könnten alle drei Orbitale zu einem Kondo-Effekt beitragen.

Um herauszufinden, welche der Orbitale schlussendlich für die experimentell beobachtete Kondo-Resonanz am Fermi-Niveau verantwortlich sind, ist noch eine tiefere Analyse mit Mehrteilcheneffekten vonnöten. Die spektrale Funktion des d_{z^2} - und $d_{xz/yz}$ -Orbitals in Abhängigkeit der Füllung der d -Orbitale und in Abhängigkeit der Temperatur sind in Abb. 4.10 aufgeführt. Das d_{z^2} -Orbital zeigt das typische Besetzungsverhalten und die Temperaturabhängigkeit für eine Kondo-Abschirmung durch die Substratelektronen. Eine Erhöhung der Besetzung (vgl. Abb. 4.10) des über die Hälfte gefüllten d_{z^2} -Orbitals führt zu einer Verbreiterung der Resonanz am Fermi-Niveau, wie nach Gl. 2.13 zu erwarten ist. Des Weiteren weist die Entstehung der Resonanz zwischen 230 K und 120 K, wie in Abb. 4.10(b) zu sehen ist, sowie die typische Verjüngung der spektralen Breite bei Erniedrigung der Temperatur auf ein Kondoverhalten hin (s.a. Kap. 2.3). Darüber hinaus zeigt eine Analyse der elektronischen Selbstenergie dieses Orbitals, wie die am Artikel beteiligten Personen interpretieren, genau das „Verhalten einer Fermiflüssigkeit, wie man es für eine kohärente Spitze erwarten würde, deren spektrales Gewicht durch die Coulombabstoßung renormiert ist“ [65]. Die elektronische Selbstenergie ist hier nicht gezeigt.

Anders sieht die elektronische Selbstenergie im Falle des $d_{xz/yz}$ -Orbitals aus, die sich durch einen nichtverschwindenden Imaginäranteil am Energienullpunkt auszeichnet. Dies zeigt, dass das $d_{xz/yz}$ -Orbital nicht von den Substratelektronen abgeschirmt wird, sondern sich vielmehr ein Mehrteilchen Singulett-Zustand mit dem Liganden des Moleküls ausbildet [67].

Zusammenfassend zeigt sich, dass die fehlende Hybridisierung des $d_{x^2-y^2}$ - und d_{xy} -Orbitals

Atom	d_{xy}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xz}	d_{yz}	d_{z^2}	total
Mn	1.0	0.55	1.1	1.1	1.25	5.0
	1.0	0.55	1.13	1.12	1.4	5.2
	1.0	0.55	1.2	1.2	1.45	5.4
	1.0	0.55	1.25	1.25	1.55	5.6
Fe	2.0	0.6	1.15	1.15	1.5	6.4
Co	2.0	0.65	1.45	1.45	1.65	7.2

Tabelle 4.1: Besetzungszahlen der d -Orbitale: Für vier verschiedene Gesamtbesetzungszahlen von MnPc, sowie für FePc und CoPc sind die berechneten Besetzungszahlen der einzelnen d -Orbitale aufgeführt. Die Besetzungszahlen gehören zu den in Abb. 4.10 und 4.11 gezeigten spektralen Funktionen. Die Tabelle wurde mir mit freundlicher Genehmigung von M. Karolak und G. Sangiovanni zur Verfügung gestellt.

4.4 Kondo-Effekt von Übergangsmetallphthalocyanin-Molekülen auf Ag(001)

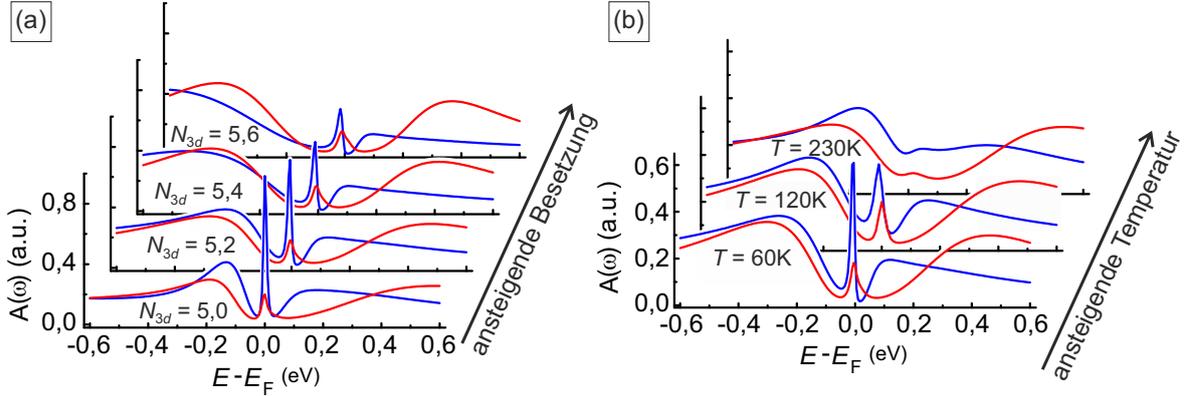


Abbildung 4.10: Spektrale Funktion von MnPc: (a) Spektrale Funktion des d_{z^2} - (blau) und des $d_{xz/yz}$ -Orbitals (rot) in Abhängigkeit der Besetzung für $T = 60$ K. Angegeben ist jeweils die gesamte Elektronenzahl N_{3d} in den d -Orbitalen. Die zugehörigen Besetzungszahlen der einzelnen Orbitale können der Tabelle 4.1 entnommen werden. Die spektrale Funktion in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abb. (b) für $N_{3d} = 5,2$ gezeigt. Die Abbildung wurde mir mit freundlicher Genehmigung von M. Karolak und G. Sangiovanni zur Verfügung gestellt.

mit dem Silbersubstrat eine Kondo-Abschirmung in diesen beiden Orbitalen verhindert. Das $d_{xz/yz}$ -Orbital koppelt stark an den Liganden, wodurch sich ein Mehrteilchen-Singulett-Zustand zwischen diesem Orbital und dem Liganden ausbildet. Eine Abschirmung durch die Substrat-elektronen ist bei den simulierten Temperaturen nicht aufgetreten. Das d_{z^2} -Orbital hybridisiert stark mit dem Silbersubstrat und zeigt bei geeigneter Besetzung einen kohärenten Singulett-Zustand mit dem Silbersubstrat und ist somit verantwortlich für die experimentell beobachtete Resonanz des MnPc-Moleküls an der Fermi-Energie.

4.4.6 Theoretische Analyse von FePc und CoPc

Um die Gültigkeit der verwendeten Theorie zu überprüfen, soll im Folgenden noch getestet werden, ob die experimentell ermittelte Abwesenheit einer Kondo-Abschirmung bei FePc und CoPc auf Ag(001) im Einklang mit den eben aufgeführten Thesen steht. Die Hybridisierungsfunktion der anderen beiden Moleküle (hier nicht gezeigt) zeigt qualitativ die selben Merkmale wie die von MnPc. Somit genügt es bei den beiden Molekülarten die Mehrteilcheneffekte zu betrachten. Die ermittelten spektralen Funktionen sind in Abb. 4.11 aufgeführt. Entscheidend für die Existenz des Kondo-Effekts ist die Besetzung der einzelnen d -Orbitale. Um die Besetzungsverteilung aus den theoretischen Daten zu extrahieren, sind auf der rechten Seite der Grafik (vgl. Abb. 4.11) jeweils die Mehrteilchen-Konfigurationen aufgeführt, die das größte spektrale Gewicht zu den ermittelten spektralen Funktionen beitragen. Sie stellen somit die fünf wahrscheinlichsten Besetzungskonfigurationen dar. Gezeigt ist bei jeder Konfiguration die Besetzung der $d_{xz/yz}$ - und d_{z^2} -Orbitale. Aus der angegebenen Gesamtanzahl der beteiligten Elektronen (hochgestellte Ziffer) kann man jeweils den passenden, in grauer Farbe angegebenen Zustand des $d_{x^2-y^2}$ - und d_{xy} -Orbitals ermitteln. Zum Beispiel befindet sich bei der $3d^4$ -Konfiguration von MnPc das

4 3d-Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküle auf Ag(001)

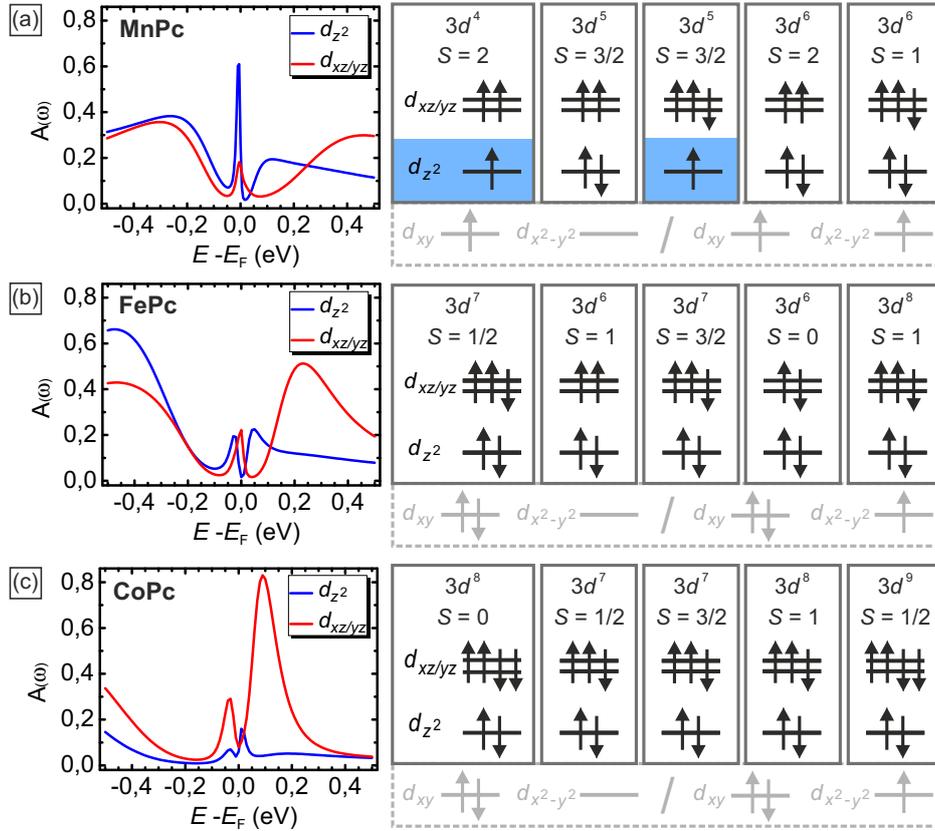


Abbildung 4.11: Spektrale Funktion und Spin-Konfigurationen für MnPc, FePc und CoPc: Auf der linken Seite der Abbildung ist jeweils die spektrale Funktion für MnPc (a), FePc (b) und CoPc (c) aufgeführt. Die Konfigurationen, die das größte spektrale Gewicht zu diesen Funktionen beitragen, sind in der rechten Seite der Abbildung aufgezeigt. Die experimentell beobachtete Kondo-Resonanz lässt sich bei MnPc auf Konfigurationen des Zentralions mit halb besetzten d_{z^2} -Orbital zurückführen. Bei den anderen beiden Molekülen ist dieses Orbital bei den aufgeführten Konfigurationen immer doppelt besetzt, womit sich auch die experimentell beobachtete Abwesenheit einer Kondo-Abschirmung erklären lässt. Die Abbildung wurde mir mit freundlicher Genehmigung von M. Karolak und G. Sangiovanni zur Verfügung gestellt.

4te Elektron im d_{xy} -Orbital, während bei der $3d^8$ -Konfiguration von FePc die anderen drei Elektronen so verteilt sind, dass sich zwei im d_{xy} - und eines im $d_{x^2-y^2}$ -Orbital aufhalten.

Vergleicht man die Konfigurationen von MnPc mit denen von FePc und CoPc, so sieht man, dass nur im Falle von MnPc Konfigurationen mit einem halb gefüllten d_{z^2} -Orbital vorhanden sind (blau markiert). In allen aufgeführten Konfigurationen von FePc und CoPc ist dieses Orbital mit zwei Elektronen besetzt. Die Abwesenheit des Kondo-Effekts bei FePc und CoPc lässt sich somit auf eine zu hohe Besetzung des d_{z^2} -Orbitals zurückführen. Die übrigen d -Orbitale bei beiden Molekülen besitzen jedoch immer noch ungepaarte Elektronen, womit sich auch die experimentell beobachteten magnetischen Momente erklären lassen. Die aufgeführte Theorie kann somit alle experimentell ermittelten Merkmale der magnetischen Momente und

der Existenz eines Kondo-Effekts am Zentralion der Moleküle erklären.

4.5 Überlagerter Effekt bei MnPc auf Ag(001)

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben wurde, zeigt die Spektroskopie von MnPc ein ausgeprägtes Merkmal nahe der Fermi-Energie, das auf einen Kondo-Abschirmungskanal des d_{z^2} -Orbitals zurückzuführen ist. Nähert man die experimentellen Daten mit einer einzelnen Fano-Funktion an [vgl. Abb. 4.12(a)], um einen einzigen Kondo-Effekt zu modellieren, so zeigen sich jedoch deutliche Abweichungen von der Spektroskopiekurve. Da die Abweichung bei einer Vielzahl von Spitzen und Molekülen beobachtet wurden, ist davon auszugehen, dass die Diskrepanz nicht durch Spitzenzustände oder Probendefekte verursacht wird. Vielmehr legen die Daten nahe, dass ein zweiter Effekt dem Kondo-Abschirmungskanal überlagert ist. Die wahrscheinlichsten Erklärungen sind einerseits ein zweiter Kondo-Abschirmungskanal, wie für den Fall von MnPc auf Pb(111) berichtet wurde [68], oder andererseits ein orbitaler Zustand.

Um diese beiden Möglichkeiten zu überprüfen, werden die experimentellen Spektroskopiedaten mit verschiedenen Funktionen angenähert. Im Falle des doppelten Kondo-Effekts werden zwei Fano-Profilen (b) verwendet. Um den zusätzlichen orbitalen Zustand zu modellieren, wird die Überlagerung eines Fano- mit einem Gauss-Profil (c) zur Annäherung verwendet. Zusätzlich wurden zur quantitativen Analyse für alle drei Annäherungen analog zu einem Chi-Quadrat-Test die Quadrate der Abweichungen dividiert durch den theoretischen Wert der Annäherung aufsummiert. Die Annäherung durch das Fano-Fano-Profil [$\chi^2 = (3,9 \pm 0,6) \text{ nA/V}$] und

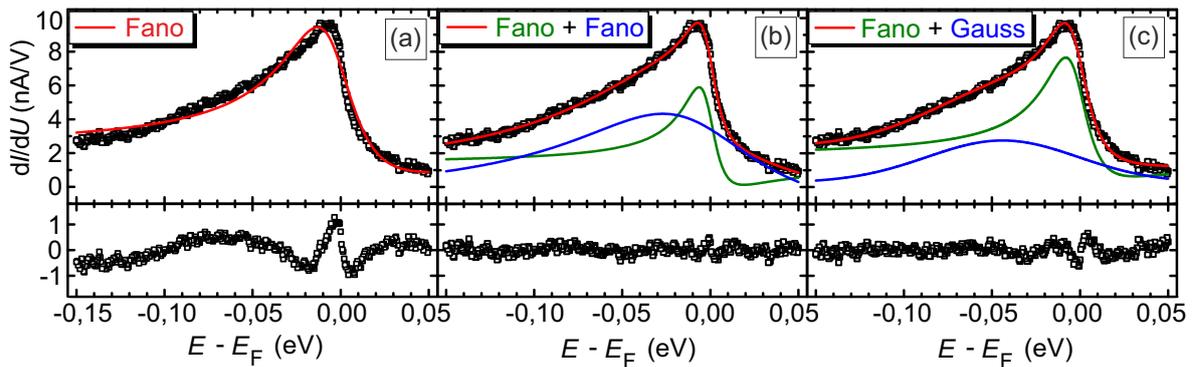


Abbildung 4.12: Analyse der Spektroskopie von MnPc in der Nähe des Fermi-Niveaus: Dieselbe Punktspektroskopiekurve, welche am Zentralion von MnPc aufgenommen wurde, wird mit drei verschiedenen Funktionen angenähert (Stabilisierungsparameter: $U = 0,5 \text{ V}$; $I = 10 \text{ nA}$; $U_{\text{mod}} = 1 \text{ mV}$). Die Abweichungen von der Annäherungsfunktion sind jeweils unter den Messdaten gezeigt. Zur Modellierung eines einfachen Kondo-Abschirmungskanals wird ein einzelnes Fano-Profil an die Messdaten angenähert (a). Die signifikanten Abweichungen legen die Existenz eines weiteren Effekts am Fermi-Niveau nahe. Bei dem überlagerten Effekt handelt es sich vermutlich entweder um einen zweiten Kondo-Abschirmungskanal, angenähert durch ein zweites Fano-Profil (b), oder um einen orbitalen Zustand, der mit einem Gauss-Profil (c) modelliert wird.

Fano-Gauss-Profil [$\chi^2 = (5, 1 \pm 0, 9) \text{ nA/V}$] erzielt im Vergleich zur Annäherung mit einem einzigen Fano-Profil [$\chi^2 = (23 \pm 5) \text{ nA/V}$] eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Somit wird die These untermauert, dass es sich tatsächlich um einen überlagerten Effekt handelt. Der Ursprung des überlagerten Merkmals lässt sich jedoch anhand der Annäherung nicht bestimmen, da der Unterschied in der Abweichung zwischen den beiden Methoden im Rahmen des Fehlers nicht signifikant ist.

4.5.1 Räumliche Analyse der beiden überlagerten Zustände

Wenn es sich um einen doppelten Kondo-Effekt handelt, müssen zwei verschiedene d -Orbitale zu dem ermittelten Spektrum beitragen. Wie die Diskussion im letzten Kapitel gezeigt hat, sind dafür das d_{z^2} - und das $d_{xz/yz}$ -Orbital die geeignetsten Kandidaten, da beide eine erhöhte Hybridisierung am Fermi-Niveau besitzen. Falls beide Orbitale an dem Spektrum in der Nähe der Fermi-Energie beteiligt sind, sollte sich dies auch in einer unterschiedlichen räumlichen Verteilung des Fano-Profiles [$dI/dU(-10\text{mV})$] und des überlagerten Zustandes [$dI/dU(-50\text{mV})$] widerspiegeln. Die gemessenen räumlichen Verteilungen sind in Abb. 4.13(b) und (c) dargestellt. Die Energien für die dI/dU -Karten wurden dabei so gewählt, dass der dI/dU -Unterschied zwischen dem Fano-Profil und dem überlagerten Zustand jeweils maximal ist. Zur leichteren Analyse ist der radiale Mittelwert der beiden dI/dU -Karten in Abb. 4.13(d) aufgetragen. Zwischen den so ermittelten Kurven ist außer einer Verschiebung nahezu kein Unterschied ersichtlich, wodurch nahegelegt wird, dass beide Effekte vom gleichen Orbital stammen. Da im vorherigen Kapitel gezeigt wurde, dass die Kondo-Resonanz ihren Ursprung im d_{z^2} -Orbital hat, stammt folglich mit hoher Wahrscheinlichkeit auch der überlagerte Effekt vom d_{z^2} -Orbital. Zum Vergleich sind in Abb. 4.13 die theoretisch ermittelten Verläufe des d_{z^2} - und $d_{xz/yz}$ -Orbitals, die aus den in Abb. 4.8 vorgestellten Wannier-Orbitalen extrahiert wurden, in blauer bzw. grüner

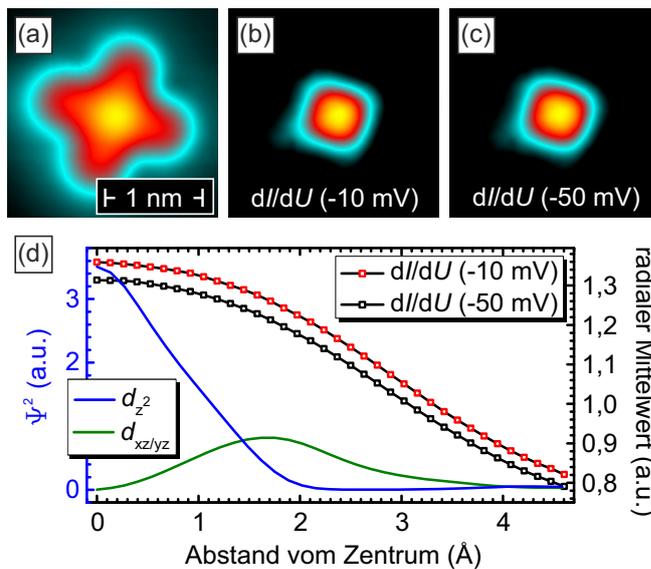


Abbildung 4.13: Räumliche Verteilung der überlagerten Merkmale: Aus einer Gridspektroskopie ist die Topographie (a) und zwei dI/dU -Karten bei -10 mV (b) und -50 mV (c) entnommen worden (Stabilisierungsparameter: $U = 0,2 \text{ V}$; $I = 1 \text{ nA}$; $U_{\text{mod}} = 3 \text{ mV}$). Aus den dI/dU -Karten wurde der radiale Mittelwert bestimmt und zusammen mit dem theoretisch ermittelten Verlauf des d_{z^2} - und $d_{xz/yz}$ -Orbitals aufgetragen (d). Die theoretischen Kurven wurden aus den in Abb. 4.8 vorgestellten Wannier-Orbitalen extrahiert und wurden mir mit freundlicher Genehmigung von M. Karolak und G. Sangiovanni zur Verfügung gestellt.

Farbe eingefügt. Die experimentellen Verläufe folgen dem qualitativen Verlauf des d_{z^2} -Orbitals, sind dabei aber deutlich breiter, da in den theoretischen Berechnungen der Einfluss der Spitze nicht berücksichtigt wird. Unter Berücksichtigung der Spitze würden die theoretischen Kurven um etwa 2 \AA verbreitert werden, wie von J. Tersoff und D. R. Hamann bei einer Spitze mit s-artiger Wellenfunktion und Näherung eines sphärischen Potentials berechnet wurde [4] und wären damit im Falle des d_{z^2} -Orbitals in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die räumliche Analyse der beiden Effekte legt zusammenfassend die Vermutung nahe, dass das überlagerte Merkmal bei -50 mV vermutlich ebenso seinen Ursprung im d_{z^2} -Orbital hat und damit das d_{z^2} -Orbital ist. Ein kleiner Beitrag des $d_{xz/yz}$ -Orbitals an den beiden Kurven kann jedoch anhand der experimentellen Kurven nicht ausgeschlossen werden.

4.5.2 Vergleich der elektronischen Struktur von MnPc mit CoPc und FePc

Um die eben aufgeführten Thesen zu bekräftigen, wurden zusätzlich zu MnPc noch die nächsten beiden Phthalocyanine in der Reihe der $3d$ -Übergangsmetalle, FePc und CoPc, aufgedampft. Deren Topographie ist in Abb. 4.14(a) und (b) dargestellt. Da die d -Orbitalbesetzung von FePc bzw. CoPc um etwa 1 respektive 2 Elektronen erhöht ist, sollte folglich auch eine sukzessive Verschiebung des d_{z^2} -Orbitals beobachtbar sein. Bereits in der Topographie sind Auswirkungen der unterschiedlichen d -Orbitalbesetzung zu erkennen. Betrachtet man die Höhe des Zentralions, besser zu erkennen im Linienprofil in Abb. 4.14(c), so zeigt sich eine kontinuierliche Abnahme von MnPc über FePc zu CoPc, die, wie bereits für CuPc im vorherigen Kapitel besprochen wurde, auf eine erhöhte Füllung der außerhalb der Molekülebene befindlichen d -Orbitale zurückzuführen ist.

Die spektroskopischen Daten (vgl. Abb. 4.15), aufgenommen am Zentralion der verschiedenen

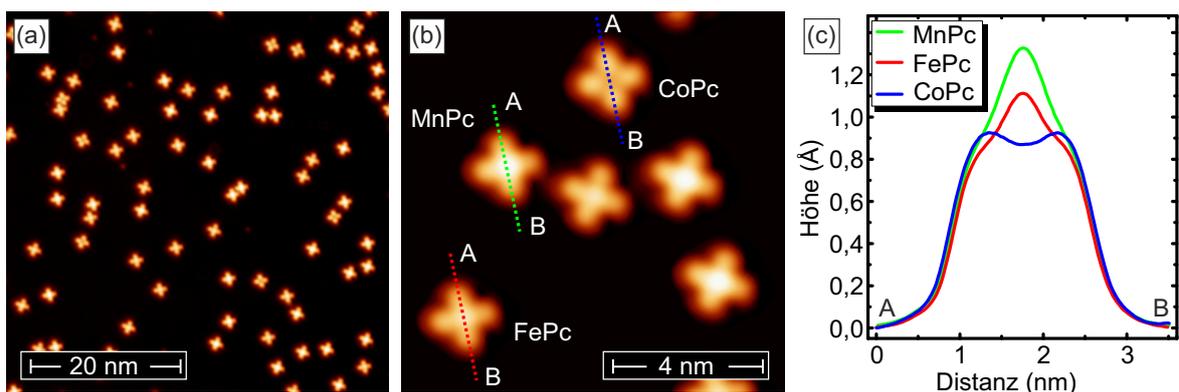


Abbildung 4.14: (a), (b) Topographisches Abbild von MnPc, CoPc und FePc (Messparameter: $U = 0,2 \text{ V}$; $I = 1 \text{ nA}$): Die verschiedenen Molekülarten können an der ermittelten Höhe des Zentralions identifiziert werden. Linienprofile (gestrichelte Linien) über die verschiedenen Molekülarten zeigen die kontinuierliche Höhenabnahme des Zentralions von MnPc über FePc zu CoPc (c), was auf eine erhöhte Besetzung der aus der Molekülebene ragenden d -Orbitale zurückzuführen ist.

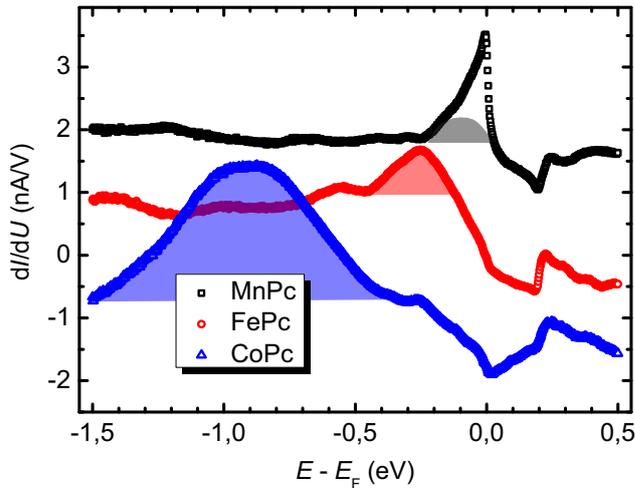


Abbildung 4.15: Punktspektroskopiekurven von MnPc, FePc und CoPc, aufgenommen am Zentralion: Es ist eine kontinuierliche Verschiebung des d_{z^2} -Orbital (eingefärbte Bereiche) von CoPc über FePc zu MnPc erkennbar, die auf eine Abnahme der d -Elektronenbesetzung zurückzuführen ist. Bei FePc und MnPc ist wegen der besseren Übersichtlichkeit das Spektrum um 1 nA/V bzw. 2 nA/V verschoben. (Stabilisierungsparameter: $U = -1$ V; $I = 1$ nA; $U_{\text{mod}} = 3$ mV)

Phthalocyanin-Moleküle, zeigen ebenso die kontinuierliche Verschiebung des d_{z^2} -Orbitals. Das d_{z^2} -Orbital von CoPc liegt bei etwa -0,9 V und bei FePc bei etwa -0,25 V, was in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Mugarza *et al.* [52] ist. Folgt man dem Trend der sukzessiven Verschiebung bzw. Entleerung des d_{z^2} -Orbitals, so ist bei MnPc das einzige im Energieintervall auffindbare Merkmal der überlagerte Zustand, der bei etwa -0,05 V liegt. Diese Entleerung zeichnet sich ebenso in den theoretisch ermittelten Besetzungszahlen ab, die bereits in Kapitel 4.4 vorgestellt wurden: $N(\text{CoPc}) = 1,65$, $N(\text{FePc}) = 1,5$ und $N(\text{MnPc}) = 1,4$. Auch diese Argumentation spricht dafür, dass es sich bei dem überlagerten Effekt um das d_{z^2} -Orbital von MnPc handelt. Um noch die letzten Zweifel aus dem Weg zu räumen, wäre es sinnvoll, wenn man den Besetzungszustand der d -Orbitale manipulieren könnte, da damit nach Gl. 2.13 eine Änderung der Kondo-Temperatur bei MnPc einhergehen müsste. Somit würden sich beide überlagerten Effekte am Fermi-Niveau bei MnPc ändern und eine Korrelation der beiden Größen wäre gezeigt. Diese Möglichkeit wird im nächsten Abschnitt näher erörtert.

4.5.3 Dehydrogenisierung von FePc auf Ag(001)

Möchte man den Besetzungszustand der d -Orbitale der Phthalocyanin-Moleküle ändern, so ist dies über eine Dotierung mit Metallatomen, vorzugsweise Alkalimetalle wegen ihrer geringen Elektronegativität und Ionisierungsenergie, möglich, wie es von C. Krull *et al.* [69] gezeigt wurde. Weiterhin kann dies aber auch durch die Entfernung von Wasserstoffatomen an den Benzolringen der Phthalocyanin-Moleküle, der Dehydrogenisierung, erreicht werden, wie von Zhao *et al.* [70] demonstriert wurde. Dabei wurde durch Entfernung der äußeren acht Wasserstoffatome eines CoPc-Moleküls auf Au(111) der Besetzungszustand des d_{z^2} -Orbitals so weit reduziert, dass die Besetzung des fast vollständig gefüllten d_{z^2} -Orbitals um etwa ein Elektron vermindert wurde. Durch das nun halb besetzte d_{z^2} -Orbital kommt es zu einer Kondo-Abschirmung, welche sich spektroskopisch als Fano-Kurve am Fermi-Niveau zeigt.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich die letztgenannte Technik verwendet, da sie

4.5 Überlagerter Effekt bei MnPc auf Ag(001)

ohne zusätzliche Hilfsmittel, wie Alkalimetallverdampfer, auskommt. Um ein Wasserstoffatom zu entfernen, wird analog zu Zhao *et al.* [70], die Spitze über den Molekülararm bewegt [vgl. Markierung in Abb. 4.16(a)] und die Rückkopplungsschleife deaktiviert. Der Abstand der Spitze zum Molekülararm wird danach um etwa 250 pm erhöht, damit der Tunnelstrom bei der Dehydrogenisierung nicht auf zu hohe Werte steigt. Andernfalls steigt die Wahrscheinlichkeit, dass mehrere Wasserstoffatome in kurz aufeinanderfolgenden Zeitabständen entfernt werden. Zuletzt wird dann die Tunnelspannung solange auf etwa 3,2 – 3,6 V erhöht, bis ein Einbruch im Tunnelstrom signalisiert, dass das Wasserstoffatom entfernt wurde. Ein repräsentativer Tunnelstrom- und Tunnelspannungsverlauf eines Dehydrogenisierungsvorgangs ist in Abb. 4.16(b) dargestellt. Der Einbruch des Tunnelstroms resultiert daraus, dass der Molekülararm sich nach der Entfernung des Wasserstoffatoms zum Substrat hin und somit von der Spitze weg verbiegt, wie sowohl die Messung, als auch DFT-Berechnungen [vgl. Abb. 4.16(d),(e)] zeigen.

Bei der Dehydrogenisierung von CoPc auf Au(111) wird nur der Anfangszustand, das intakte Molekül, und der Endzustand, bei dem die äußeren acht Wasserstoffatome des Moleküls entfernt wurden, betrachtet [70]. Anders sieht es im weiteren Verlauf dieser Arbeit aus, in dem an einigen Stellen eine systematische Dehydrogenisierung von Phthalocyanin-Molekülen dazu verwendet wird, gezielt Einfluss auf die Besetzung der *d*-Orbitale und deren Hybridisierung mit dem Substrat zu nehmen. Dabei bietet gerade die schrittweise Dehydrogenisierung den Vorteil, dass der Zustand des Moleküls quasi kontinuierlich geändert werden kann. Eine Analyse wird jedoch

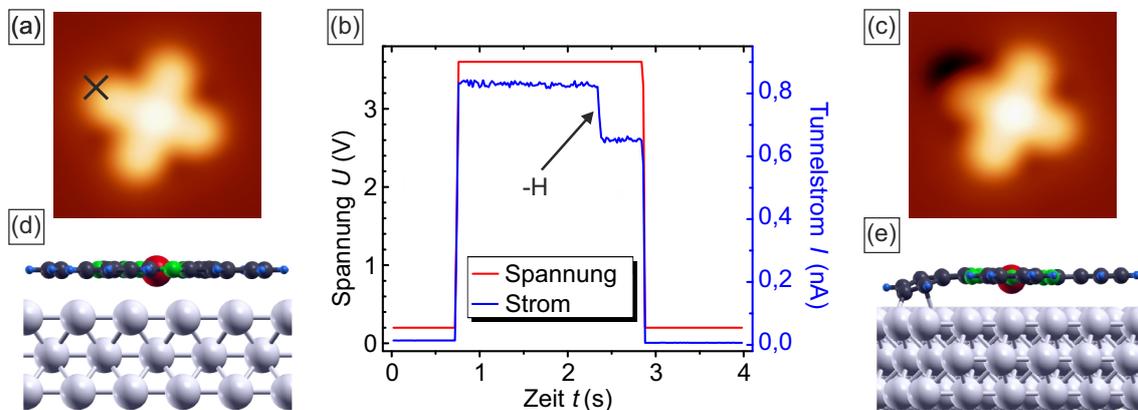


Abbildung 4.16: Dehydrogenisierung von Phthalocyanin-Molekülen: Um ein Wasserstoffatom zu entfernen wird die Spitze des RTMs über den Arm des Moleküls bewegt [schwarze Markierung in (a)], die Rückkopplungsschleife deaktiviert und der Abstand der Spitze zum Arm um etwa 250 pm vergrößert. Danach wird die Spannung erhöht (b), wodurch gleichzeitig auch der Tunnelstrom ansteigt. Ein Einbruch im Tunnelstrom signalisiert, dass sich der Arm des Moleküls durch die Dehydrogenisierung verbogen hat (c), da der erhöhte Abstand zum verbogenen Arm mit einer Reduktion des Tunnelstroms einhergeht. DFT-Berechnungen von M. Karolak und G. Sangiovanni bestätigen, dass sich der Arm des sonst flachen Moleküls (d) durch die Dehydrogenisierung in Richtung des Silbersubstrats verbiegt (e). Abb. (d) u. (e) wurden mir mit freundlicher Genehmigung von M. Karolak und G. Sangiovanni zur Verfügung gestellt.

4 3d-Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküle auf Ag(001)

dadurch erschwert, dass die Eigenschaften des jeweiligen Zwischenzustandes von der genauen Position der entfernten Wasserstoffatome abhängt. Würde man alle Konstellationen testen wollen, wären dies für die Entfernung der acht äußeren Wasserstoffatome ohne Betrachtung von Symmetrien $7! \approx 5040$ verschiedene Möglichkeiten. Da dies weder in einem sinnvollen zeitlichen Rahmen bewältigbar ist, noch der geringe Informationsgewinn dies rechtfertigen würde, wird im Folgenden lediglich anhand der ersten beiden Dehydrogenisierungen von FePc auf Ag(001) der Einfluss der Lage der entfernten Wasserstoffatome auf die physikalischen Größen wie d -Orbitalbesetzung und -hybridisierung untersucht.

Zur Analyse der Dehydrogenisierung wurden bei sieben FePc-Molekülen schrittweise die ersten beiden Wasserstoffatome entfernt und jeweils dI/dU -Spektren am Zentralion des intakten, einfach dehydrogenisierten und doppelt dehydrogenisierten FePc-Moleküls aufgezeichnet. Repräsentative Bilder der Topographie sind in Abb. 4.17(a)-(f) dargestellt. Vergleicht man das intakte Molekül (a) mit den beiden einfach dehydrogenisierten FePc-Molekülen (b) und (c), so sieht man, dass sich der Arm des Moleküls, an dem das Wasserstoffatom entfernt wurde, in Richtung des Silbersubstrates verbiegt. Zur Verdeutlichung sind in Abb. 4.17(g) drei Linienprofile aufgezeigt, die jeweils über den ungestörten Arm des intakten Moleküls, sowie über den verbogenen Arm der einfach dehydrogenisierten FePc-Moleküle gelegt wurden. Weiterhin sieht man, dass sich auf der Silberprobe im Gegensatz zur Dehydrogenisierung von CoPc auf Au(111) [70] eine dunkle Stelle in der Nähe des dehydrogenisierten Molekülarms bildet. Anhand von DFT-Berechnungen konnte Michael Karolak zeigen, dass diese dunklen Stelle auf eine Ladungsumverteilung der $4s$ -Orbitale des Silbers zurückzuführen ist. Durch die

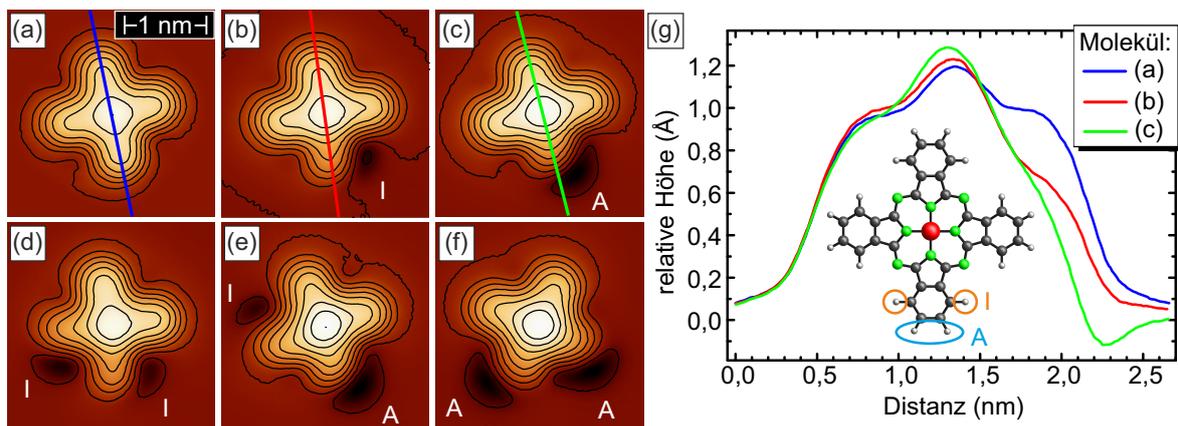


Abbildung 4.17: Topographie der Dehydrogenisierungs-Analyse von FePc: Gezeigt ist die Topographie des intakten (a), der beiden einfach dehydrogenisierten (b),(c) und dreier doppelt dehydrogenisierter FePc-Moleküle (d)-(f). Der Abstand der Konturlinien beträgt 15 pm. Zur Klassifizierung ist bei den Molekülen und dem strukturellen Modell des Moleküls (g) jeweils ein A für ein außen entferntes, sowie I für ein innen entferntes Wasserstoffatom eingezeichnet. Zum besseren Vergleich der Armverbiegung ist in (g) ein Linienprofil über das intakte und die beiden einfach dehydrogenisierten FePc-Moleküle gelegt. Der Nullpunkt ist dabei auf das ungestörte Silbersubstrat im Abstand von mehreren Nanometern zum Molekül gelegt worden. (Messparameter: $U = 0,2\text{ V}$; $I = 1\text{ nA}$)

Entfernung eines Wasserstoffatoms baut sich eine Bindung zwischen dem Molekülarm und dem Substrat auf, wodurch Ladung vom Silbersubstrat in die Bindung übertragen wird. Dies führt zu einer Ladungsverarmung auf der Silberoberfläche in der Nähe des dehydrogenisierten Molekülarms.

Vergleicht man die Topographie der beiden einfach dehydrogenisierten FePc-Moleküle untereinander, so befindet sich bei dem einen Molekül (b) die dunkle Stelle neben dem Arm des Moleküls, während bei dem anderen Molekül (c) dieser Bereich eher am Ende des Arms liegt. Die unterschiedliche Lage legt die Vermutung nahe, dass die Wasserstoffatome an verschiedenen Stellen entfernt wurden. Betrachtet man die Struktur der Phthalocyanin-Moleküle [vgl. Einfügung in Abb. 4.17(g)] so spricht die ermittelte Lage gerade dafür, dass im Fall des einen Moleküls (b) das entfernte Wasserstoffatom an der inneren Stelle (I) und bei dem anderen Molekül (c) außen am Benzolring (A) gebunden war. Ein weiteres Indiz für diese These ist die unterschiedliche Verbiegung des Molekülarmes. Das fehlende Wasserstoffatom an der inneren Stelle (b) führt zu einer geringeren Verbiegung des Armes im Vergleich zur äußeren Stelle (c) [vgl. Linienprofil in Abb. 4.17(g)]. Dies kann man sich anschaulich so vorstellen, dass durch eine Bindung des fehlenden Wasserstoffatoms an das Substrat im ersten Fall der Molekülarm etwas seitlich verdreht wird und sich im letztgenannten Fall der gesamte Arm deutlich mehr nach unten biegt. Diese Unterscheidung wird im Folgenden zur Klassifizierung in innen (I) und außen (A) entfernte Wasserstoffatome verwendet. Für das doppelt dehydrogenisierte FePc-Molekül ergeben sich innerhalb dieser Klassifizierung drei verschiedene Möglichkeiten, nämlich das FePc-Molekül mit zwei innen (d), mit einem innen und einem außen (e), sowie zwei außen (f) entfernten Wasserstoffatomen.

Repräsentative Spektroskopiekurven der verschiedenen Dehydrogenisierungsschritte sind in Abb. 4.18(a) dargestellt. Bei dieser Messreihe wurden die Rohdaten ohne die Subtraktion des Substrates verwendet, da eine quantitative Analyse des d -Orbitals nur an den Rohdaten möglich ist. Der Anstieg der differentiellen Leitfähigkeit des Substrates, wie sie in Kapitel 4.2 aufgeführt wurde, bewirkt in der Differenzbildung eine Absenkung der molekularen Zustände zu positiven Energien hin. Durch die relativ große energetische Breite des d -Orbitals fällt bei FePc dieser Effekt deutlich ins Gewicht, weshalb nur die Rohdaten betrachtet werden. Es zeigt sich, dass sich mit zunehmender Anzahl an entfernten Wasserstoffatomen das d_{z^2} -Orbital immer weiter in Richtung der unbesetzten Zustände verschiebt und dabei die Breite des Zustandes stetig abnimmt. Zur quantitativen Analyse wurden die gemessenen Daten aller sieben FePc-Moleküle mit Gaussfunktionen angenähert, wobei die Datenpunkte oberhalb von -12 mV aufgrund von Spitzenzuständen nicht für die Ausgleichsfunktion verwendet wurden. Aus den Gausskurven wurde die energetische Lage des Zustandes sowie der Kehrwert der Halbwertsbreite bestimmt und in Abb. 4.18(b) gegeneinander aufgetragen.

Die so ermittelten Daten zeigen, dass die Art (I bzw. A) des entfernten Wasserstoffatoms wesentlich entscheidender für die Größe der Energieverschiebung des d_{z^2} -Orbitals ist als die

4 3d-Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküle auf Ag(001)

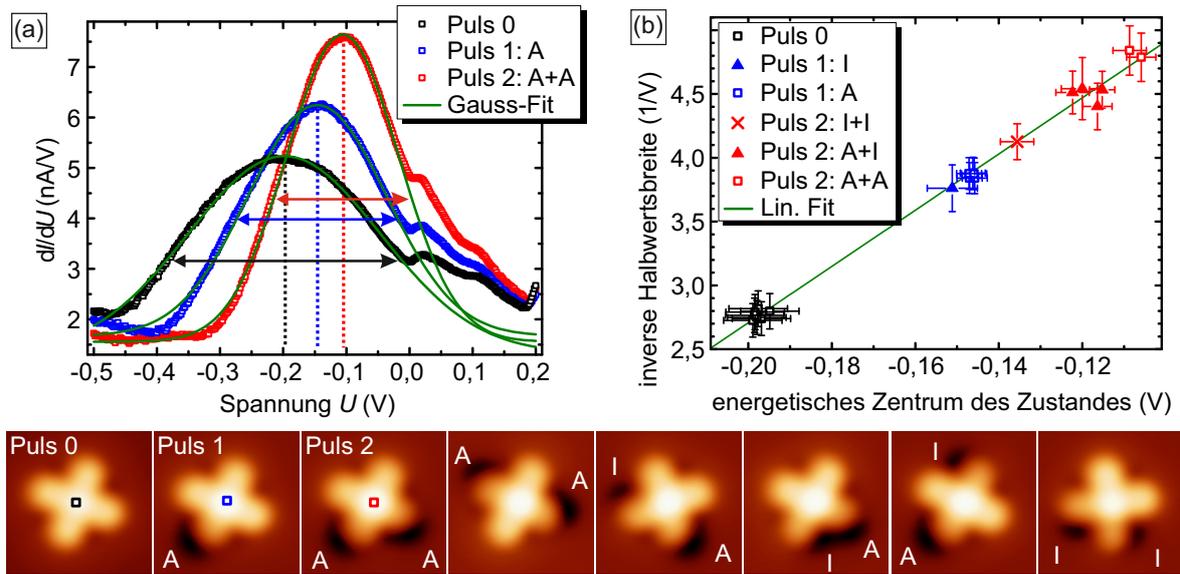


Abbildung 4.18: Analyse der Spektroskopiekurven der verschiedenen Dehydrogenierungsschritte von FePc: Drei repräsentative Spektroskopiekurven am Ort des Zentralions des intakten, einfach und doppelt dehydrogenisierten FePc-Moleküls sind gezeigt (a) (Stabilisierungsparameter: $U = -0,5$ V; $I = 2$ nA; $U_{\text{mod}} = 3$ mV). Die dazugehörigen Topographiedaten befinden sich unterhalb der Abbildung (erste drei Bilder). Zur Bestimmung der jeweiligen Lage und Breite des Zustandes wurden die Daten mit Gaussfunktionen angenähert (grüne Linien), wobei die Datenpunkte oberhalb von -12 mV aufgrund von Spitzenzuständen nicht für die Ausgleichsfunktion verwendet wurden. Die inverse Breite zeigt eine direkte Proportionalität zur Verschiebung des Zustandes (b). Die übrigen Topographiedaten im unteren Teil der Abbildung zeigen die verschiedenen Pulspositionen des zweiten Dehydrogenierungsschritts.

respektive Lage der beiden entfernten Wasserstoffatome. Werden ausschließlich äußere Wasserstoffatome entfernt (ungefüllte Vierecke), ist die Verschiebung am größten. Die Verschiebung nimmt sukzessive mit einem steigenden Anteil an Wasserstoffatomen ab, die innen entfernt wurden. Weiterhin liegen alle ermittelten Datenpunkte im Rahmen des Fehlers auf einer Geraden, womit die Verschiebung des Zustandes indirekt proportional zu dessen Halbwertsbreite ist. Da die Breite des Zustandes proportional zur Hybridisierung ist, kann man die energetische Verschiebung mit hoher Wahrscheinlichkeit auf eine Reduzierung der Hybridisierung des d_{z^2} -Orbitals mit dem Silbersubstrat zurückführen.

Eine Reduzierung der Hybridisierung kann beispielsweise dadurch bedingt sein, dass der Abstand des Übergangsmetallions zur Silberoberfläche zunimmt, oder dass sich durch die Dehydrogenisierung der Adsorptionsplatz des Moleküls ändert. Da kleine Änderungen am Adsorptionsplatz schwierig mit dem RTM zu detektieren sind, wird untersucht, ob sich das Molekül nach der Entfernung von Wasserstoffatomen gedreht hat. Eine Drehung ist zumindest ein Indikator, dass sich der Adsorptionsplatz geändert haben könnte, und lässt sich leichter detektieren. Dazu wird eine topographische Messung vor und nach der Dehydrogenisierung erstellt und anhand der Ausrichtung der intakten Arme des Moleküls ermittelt, um wie viel Grad sich das Molekül durch das Entfernen des Wasserstoffatoms gedreht hat. In Abb. 4.19(a)

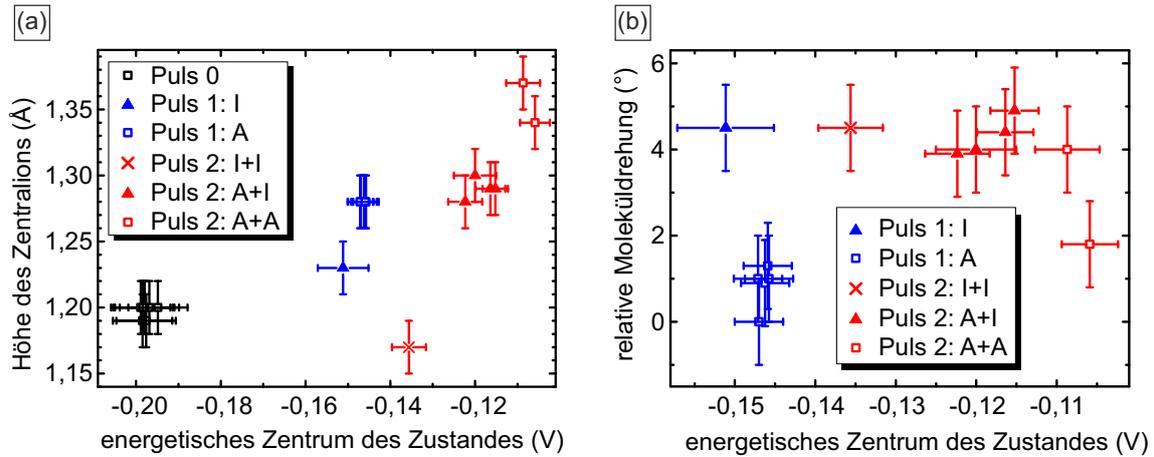


Abbildung 4.19: Einfluss der Dehydrogenisierung auf die Höhe des Zentralions und eine Verdrehung des FePc-Moleküls: Je höher der Anteil an außen entfernten (A) Wasserstoffatomen ist, desto größer ist die Zunahme der Höhe des Zentralions (a). Ein umgekehrtes Verhalten ist bei der Verdrehung der Moleküle zu beobachten (b). Die Daten legen nahe, dass die innen entfernten (I) Wasserstoffatome einen stärkeren Einfluss auf eine Verdrehung des FePc-Moleküls besitzen.

ist die Höhe des Zentralions und in Abb. 4.19(b) der relative Drehwinkel zum intakten Molekül gegen die energetische Position des Zustandes, welche, wie bereits vorher analysiert, indirekt proportional zur Hybridisierung ist, aufgetragen.

Die Daten zeigen, dass wieder die Art des entfernten Wasserstoffatoms maßgeblich für die Änderung der Höhe des Zentralions ist. So ist die Zunahme der Höhe am ausgeprägtesten für Wasserstoffatome, die außen am Benzolring entfernt wurden. Je höher der Anteil an inneren Wasserstoffatomen ist, desto geringer fällt auch die observierte Höhenänderung aus. Aus diesem Grund lässt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit die unterschiedlich starke Abnahme der Hybridisierung zwischen innen und außen entfernten Wasserstoffatomen auf die unterschiedlich starke Höhenzunahme zurückführen. Dass die Abnahme der Hybridisierung jedoch nicht ausschließlich auf diesen Effekt zurückzuführen ist, sieht man am Beispiel des zweifach innen dehydrogenisierten Moleküls (rotes Kreuz). Obwohl die Höhe des Moleküls in diesem Fall sogar abnimmt, kommt es doch zu einer Reduktion der energetischen Breite des Zustandes.

Um dieses Verhalten zu erklären, betrachtet man die Verdrehung des Moleküls in Abb. 4.19(b). Die Daten legen nahe, dass bei einem Puls die innen entfernten Wasserstoffatome das Molekül weiter verdrehen als außen entfernte Wasserstoffatome. Bei der Entfernung von zwei Wasserstoffatomen zeigen die Daten kein eindeutiges Bild mehr. Lediglich einer der beiden Datenpunkte von zwei außen entfernten Wasserstoffatomen weist auf eine geringere Verdrehung des Moleküls hin. Die Daten deuten somit insgesamt darauf hin, dass innen entfernte Wasserstoffatome einen größeren Einfluss auf die Verdrehung und damit auf eine mögliche Änderung des Adsorptionsplatzes besitzen, wodurch wahrscheinlich die Reduktion der Hybridisierung des d_{z^2} -Orbitals mit dem Substrat bedingt ist.

4 3d-Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküle auf Ag(001)

Zusammenfassend kommt es durch das Entfernen der Wasserstoffatome zu einer Verbiegung der Molekülarme, die im Fall von außen entfernten Wasserstoffatomen den Abstand des Zentralions zum Substrat deutlich erhöhen und damit die Hybridisierung des d_{z^2} -Orbitals zum Substrat reduzieren. Im Fall der innen entfernten Wasserstoffatome kommt es zu einer leichten Rotation des Moleküls, die vermutlich eine Änderung des Adsorptionsplatzes bewirkt und damit ebenfalls, wenn auch in geringeren Maße, die Hybridisierung reduziert. Die relative Lage der entfernten Wasserstoffatome spielt dabei eine untergeordnete Rolle. Die Reduzierung der Hybridisierung zeigt sich in der Spektroskopie in einer Abnahme der Breite des d_{z^2} -Zustandes. Damit einhergehend kommt es zu einer partiellen Entleerung dieses Zustandes.

4.5.4 Dehydrogenisierung von MnPc auf Ag(001)

Nachdem nun die Dehydrogenisierung von Phthalocyanin-Molekülen anhand von FePc charakterisiert wurde, kann mit ihrer Hilfe das MnPc weiter untersucht werden. Die experimentellen Ergebnisse von drei Dehydrogenisierungsschritten des MnPc-Moleküls sind in Abb. 4.20 aufgeführt. Die Topographiedaten (a)-(d) zeigen, dass bei dieser Serie jeweils nur äußere

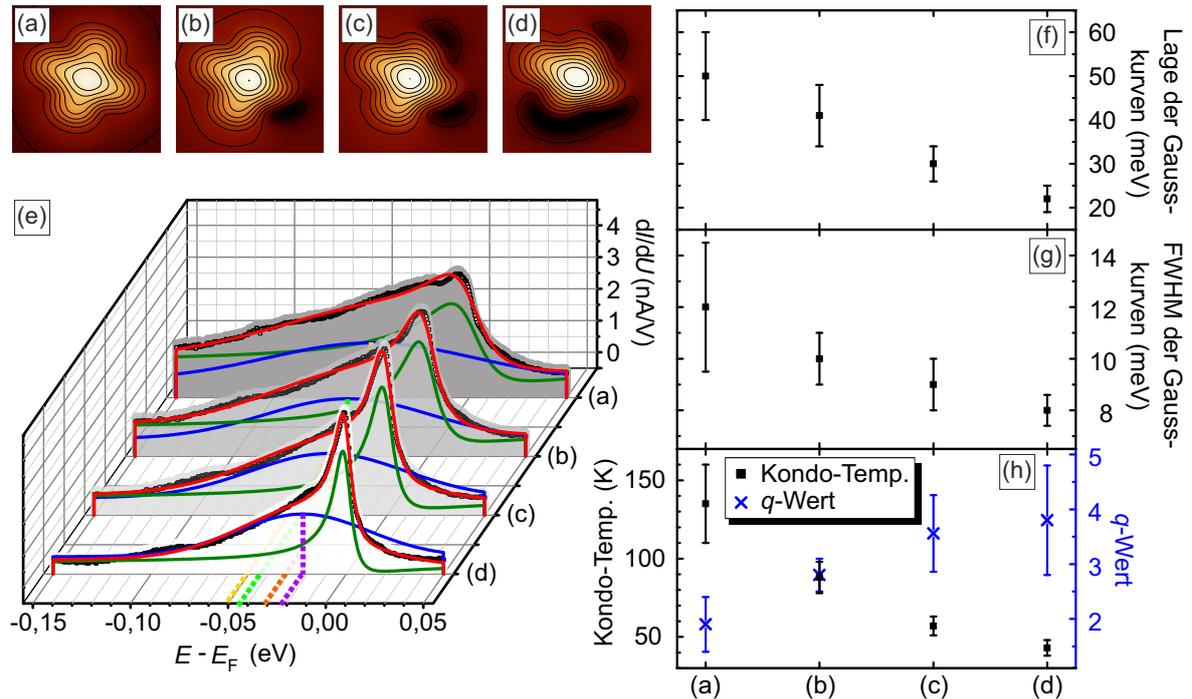


Abbildung 4.20: Dehydrogenisierungsserie von MnPc auf Ag(001): Die Topographie-Messungen (a)-(d) von drei Pulsen zeigen, dass jeweils nur äußere Wasserstoffatome entfernt wurden (Messparameter: $U = 0,2\text{ V}$; $I = 1\text{ nA}$). Bei dem letzten Puls wurden zwei Wasserstoffatome zur gleichen Zeit entfernt. Die Spektroskopiekurven am Zentralion des Moleküls (e) wurden mit der Überlagerung (rot) aus einem Fano- (grün) und Gauss-Profil (blau) angenähert (Stabilisierungsparameter: $U = 0,2\text{ V}$; $I = 1\text{ nA}$; $U_{\text{mod}} = 1\text{ mV}$). Aus diesen Annäherungen wurden jeweils die Lage des Maximums der Gausskurven (f) und deren Halbwertsbreite (g) sowie die Kondo-Temperatur und der q -Wert ermittelt (h).

4.5 Überlagerter Effekt bei MnPc auf Ag(001)

Wasserstoffatome von MnPc entfernt wurden. Bei dem letzten Puls, der am unteren Arm des Moleküls durchgeführt wurde, sind zwei Wasserstoffatome zur gleichen Zeit entfernt worden. Die Spektroskopiekurven (e) am Zentralion von MnPc wurden mit der Überlagerung aus einem Fano- und einem Gauss-Profil angenähert. Aus diesen Annäherungen wurden jeweils die Lage des Maximums der Gausskurven (f) und deren Halbwertsbreite (g) sowie die Kondo-Temperatur und der q -Wert ermittelt (h). Die Daten legen nahe, dass die Erkenntnisse von FePc eins zu eins auf eine Dehydrogenisierung von MnPc übertragen werden können. Der überlagerte Zustand verschiebt sich mit jedem Puls in Richtung unbesetzter Zustände und zusätzlich nimmt dessen Halbwertsbreite ab. Da bei der Dehydrogenisierung das d_{z^2} -Orbital von FePc und der überlagerte Zustand von MnPc das gleiche Verhaltensmuster zeigen, bekräftigt auch diese Untersuchung die These, dass der überlagerte Zustand am Fermi-Niveau von MnPc das d_{z^2} -Orbital dieses Moleküls ist.

Weiterhin ermöglicht die Dehydrogenisierung ebenso die Manipulation der Kondo-Abschirmung. Mit jedem entfernten Wasserstoffatom wird die Kondo-Resonanz schmaler, was eine Reduktion der Kondo-Temperatur anzeigt. Durch die Entfernung von vier Wasserstoffatomen ist die Kondo-Temperatur von (135 ± 25) K auf (45 ± 5) K gesunken ist. Dieses Verhalten lässt sich auf zwei Effekte zurückführen. Zum Einen deutet das Verschmälern der d_{z^2} -Orbitale durch die Dehydrogenisierung an, dass die Hybridisierung dieses Orbitals zum Substrat reduziert wird und dadurch nach Gl. 2.13 die Kondo-Temperatur sinkt. Zum Anderen führt ebenfalls die Änderung der Besetzung des d_{z^2} -Orbitals zu einer Verringerung der Kondo-Temperatur, da nach Gl. 2.13 die niedrigste Kondo-Temperatur bei einer Besetzung von genau einem Elektron im d_{z^2} -Orbital zu erwarten ist. Die Besetzung des d_{z^2} -Orbitals bei MnPc liegt bei über einem Elektron, was man experimentell daran erkennt, dass der d_{z^2} -Zustand der kontinuierlich von CoPc bis MnPc verschoben wurde, bei MnPc zu größten Teilen unter dem Fermi-Niveau liegt. Zusätzlich untermauern die theoretischen Berechnungen des vorherigen Kapitels diese These, da sie eine Besetzungszahl von $N = 1,4$ für das d_{z^2} -Orbital des MnPc-Moleküls ergeben. Die Dehydrogenisierung des MnPc-Moleküls, die zu einer Entleerung des d_{z^2} -Orbitals führt, verschiebt die Besetzung dieses Orbitals in Richtung der halben Füllung und erniedrigt somit ebenfalls die Kondo-Temperatur.

Die Dehydrogenisierung von MnPc auf Ag(001) lässt sich noch weiter analysieren, wenn man die q -Werte der Fano-Funktion betrachtet, die in Abb. 4.20(h) aufgeführt sind. Die Daten zeigen, dass mit der Anzahl der entfernten Wasserstoffatome der q -Wert ansteigt. Wie bereits in der Theorie dargelegt wurde, beschreibt der q -Wert gerade das Verhältnis der Tunnelwahrscheinlichkeit in die Resonanz und in das Substrat. Der Anstieg des q -Wertes deutet somit an, dass die Tunnelwahrscheinlichkeit in das Substrat abnimmt. Dieses Ergebnis passt sehr gut in das vorher aufgeführte Gesamtbild. Durch die schrittweise Dehydrogenisierung wird die Kopplung zum Substrat verringert, dadurch nimmt der q -Wert zu und die Kondo-Temperatur ab.

4 *3d-Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküle auf Ag(001)*

Die Analyse, die in diesem Kapitel vorgestellt wurde, hat zusammenfassend gezeigt, dass sich die Zustandsdichte von MnPc in der Nähe des Fermi-Niveaus aus der Kondo-Resonanz des d_{z^2} -Orbitals und einem d -Orbital-Zustand zusammensetzt und nicht aus zwei überlagerten Kondo-Resonanzen.

5 $3d$ -Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküle auf Rashba-Systemen

Im vorherigen Kapitel wurde detailliert dargelegt, wie am Beispiel einer relativ simplen Ag(001)-Oberfläche die Entstehung des Kondo-Effekts bei $3d$ -Übergangsmetallphthalocyanin-Molekülen erklärt werden kann und sich der Ursprung von Zuständen am Fermi-Niveau charakterisieren lässt. Damit wurde eine Grundlage für die Interpretation der Kondo-Physik bei Phthalocyanin-Molekülen geschaffen, um das Verhalten dieser Moleküle auch auf komplexeren Oberflächen besser zu verstehen. Beispiele dafür sind Systeme mit ausgeprägtem Rashba-Effekt. Noch immer fehlen experimentelle Nachweise für einige theoretische Vorhersagen, die im Zusammenhang mit der Kombination aus Kondo- und Rashba-Physik auftreten sollen. Beispielsweise soll durch die Rashba-Aufspaltung der Bänder die Kondo-Temperatur erhöht werden [71, 72]. Um zur Beantwortung der ungeklärten Fragen beizutragen, behandelt dieses Kapitel das Verhalten von Phthalocyanin-Molekülen auf Rashba-Systemen.

Dazu werden zunächst in Kapitel 5.1 die beiden verwendeten Bismutoberflächenlegierungen, BiCu₂ und BiAg₂, in Hinblick auf die topographischen und elektronischen Eigenschaften vorgestellt. Das Adsorptions- und Wachstumsverhalten von CuPc und MnPc auf diesen beiden Oberflächen wird in Kapitel 5.2 untersucht. Eine Analyse der elektronischen und magnetischen Eigenschaften von MnPc erfolgt in den Kapiteln 5.3 und 5.4, in denen jeweils der Fokus auf das Zentralion bzw. den Liganden des Moleküls gelegt wird.

5.1 Charakterisierung der Substrate

In den letzten Jahren wurden Oberflächen mit ausgeprägter Rashba-Aufspaltung erzeugt, indem Elemente mit hoher Ordnungszahl Z wie Bismut [73] oder Blei [74, 75] zur Erzeugung von Oberflächenlegierungen auf Edelmetallen verwendet werden. Wie bereits in Kapitel 2.4 aufgeführt wurde, ist wegen der Z^4 -Abhängigkeit der Spin-Bahn-Kopplung der Rashba-Effekt für die eben aufgeführten Elemente stark ausgeprägt, was zu einer Aufspaltung der Bänder im \vec{k} -Raum des zweidimensionalen Elektronengases führt. Die Legierungsbildung verstärkt den Rashba-Effekt noch, da durch sie der orbitale Charakter der Oberflächenzustände und damit die Rashba-Aufspaltung verändert wird [76]. Die Aufspaltung in derartigen Oberflächenlegierungen liegt teilweise Größenordnungen über der Aufspaltung konventioneller Rashba-Systeme wie Bi(111) [77] oder Au(111) [78].

5.1.1 Topographie der Substrate

Aufgrund ihrer unterschiedlichen Rashba-Parameter werden für die nachfolgenden Messungen zwei verschiedene Oberflächenlegierungen verwendet, die jeweils durch das Aufdampfen von 1/3 atomaren Lage (AL) von Bismut auf Cu(111) bzw. Ag(111) entstehen und dadurch eine $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°-Überstruktur bilden. Eine atomare Lage von Bismut auf dem jeweiligen Substrat ist dabei so definiert, dass die gleiche Anzahl von Bismutatomen aufgedampft wird, die eine atomare Lage von Kupfer bzw. Silber an Atomen besitzt. Da bei niedrigeren Bismutbedeckungen die Erzeugung von Fehlstellen drastisch erhöht ist, welche die Rashba-Aufspaltung empfindlich stören, werden für die Experimente immer leicht höhere Bedeckungen verwendet. Ein Beispiel einer solchen Bedeckung von Bismut auf Cu(111) ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Anhand dieser Messung wird nun die Topographie des bismutbedeckten Kupfersubstrates vorgestellt. Dies geschieht in Anlehnung an die Arbeiten von D. Kaminski *et al.* [80] und Y. Girard *et al.* [79], welche die Strukturen ausführlich erklärt haben. Die Bismutstrukturen auf Ag(111) zeigen ein sehr ähnliches Verhalten, weshalb diese im Anschluss nur kurz abgehandelt werden. In Abb. 5.1(a) ist eine Topographieaufnahme von etwa 0,38 atomaren Lagen von Bismut auf Cu(111) gezeigt. Bei dieser Bedeckung entstehen großflächige Bereiche der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°-Überstruktur, sowie Inseln und kleinere Terrassen einer dichter gepackten Bismutrekonstruktion.

Atomar aufgelöste Topographien dieser beiden Bismut-Rekonstruktionen sind in Abb. 5.1(b) und (c) gezeigt. Unter den Messungen ist zusätzlich noch eine Modell der jeweiligen atomaren Struktur aufgeführt. Die BiCu₂-Oberflächenlegierung (b) ist so aufgebaut, dass jedes dritte Kupferatom durch ein Bismutatom ersetzt wurde, was zu der 6-zähligen $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°-Überstruktur führt. In Anlehnung an das stöchiometrische Verhältnis von Kupfer zu Bismut (2 : 1) wird diese Oberflächenlegierung mit BiCu₂ bezeichnet. Die Einlegierung der Bismutatomme wird dadurch begünstigt, dass sie zu einer Reduktion der Spannungen an der Oberfläche führt und damit die Oberflächenenergie verringert [80]. In den RTM-Messungen sind ausschließlich Bismutatomme zu sehen, die durch ihren größeren Atomradius aus der Oberfläche herausragen, wie im schematischen Modell in Abb. 5.1(e) erkennbar ist. Da die atomare Korrugation mit einer Zunahme der atomaren Abständen stark anwächst [81], ist sie auf der Oberflächenlegierung aufgrund ihrer um $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ vergrößerten Einheitszelle in Vergleich zu dichtest-gepackten Edelmetalloberflächen sehr hoch.

Ein topographisches Merkmal der BiCu₂-Struktur ist die Ausbildung von Phasengrenzen, die in der Topographieaufnahme in Abb. 5.1(d) mit Pfeilen markiert sind. Diese entstehen während des Wachstumsprozesses, falls zwei BiCu₂-Domänen aufeinander treffen, deren $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°-Überstrukturen um einen Kupferatomplatz gegeneinander versetzt liegen, wodurch ein Zusammenwachsen unterbunden wird. Falls die thermische Energie der Bismutatomme ausreicht, um die Diffusionsbarriere zu überwinden, können diese Phasengrenzen während des Wachstumsprozesses entweder zu den Stufenkanten des Kupfers wandern, wodurch sie vernichtet werden, oder zu Engstellen wandern, an denen sie haften bleiben. Engstellen treten

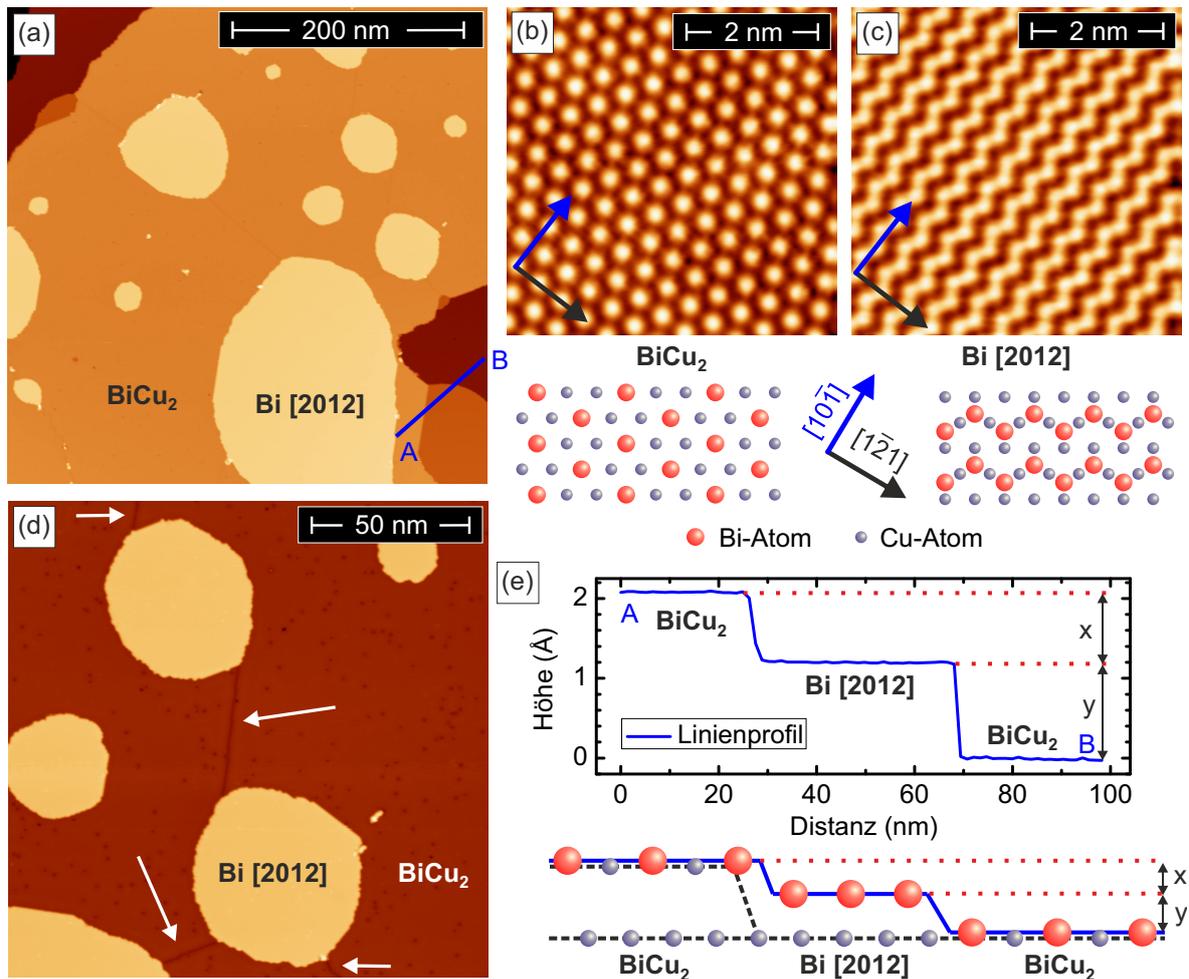


Abbildung 5.1: Topographische Messungen und strukturelle Modelle der bismutinduzierten Oberflächenstrukturen auf Cu(111): Die Übersichtsaufnahme (a) von etwa 0,38 AL Bismut auf Cu(111) zeigt die Koexistenz der BiCu_2 -Oberflächenlegierung (größte u. dunkelbraune Terrassen) und der $\text{Bi}[2012]$ -Struktur (Inseln u. übrige Terrassen), deren atomare Struktur in Abb. (b) und (c) aufgelöst wurde. Unter den beiden letztgenannten Messungen ist noch ein Modell der jeweiligen Bismutstruktur aufgeführt. Zwischen den BiCu_2 -Domänen zeigen sich in der Detailaufnahme (d) Phasengrenzen, die mit weißen Pfeilen markiert sind. Ein Höhenprofil (e) entlang A-B in (a) zeigt den Übergang zwischen den einzelnen Bismutrekonstruktionen, deren unterschiedliche Stufenhöhen am darunterliegenden Atommodell nahegelegt wird. Zur besseren Anschauung ist dieses Modell in z-Richtung gestreckt. Alle atomaren Modelle in dieser Grafik sind nach [79] adaptiert. [Messparameter: (a) $U = 1,0 \text{ V}$; $I = 0,5 \text{ nA}$; (b) & (c) $U = 10 \text{ mV}$; $I = 5,0 \text{ nA}$; (d) $U = 0,24 \text{ V}$; $I = 2,0 \text{ nA}$]

beispielsweise zwischen Stufenkanten oder Inseln auf, wie an den mit weißen Pfeilen markierten Phasengrenzen in Abb. 5.1(d) zu sehen ist.

Erhöht man die Bedeckung von $1/3 \text{ AL}$ auf bis zu $1/2 \text{ AL}$ Bismut auf Kupfer, so löst sich die BiCu_2 -Oberflächenlegierung partiell auf und eine dichter gepackte Bismutrekonstruktion wird in Form von Inseln und Terrassen gebildet. Aufgebaut ist diese Bismutrekonstruktion aus einer Zickzack-Struktur von Bismutatomen, welche auf den Kupferatomen sitzen [vgl. Abb.

5.1(c) u. (e)]. Sie lässt sich mit einer $\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ -Einheitszelle klassifizieren. Wegen der besseren Übersichtlichkeit wird diese Rekonstruktion in Anlehnung an die Einheitszelle als Bi[2012] bezeichnet.

Nach der topographischen Charakterisierung der bismutinduzierten Strukturen auf Cu(111)-Oberflächen wird in kurzer Form das sehr ähnliche Verhalten der Oberflächenlegierungs- und Rekonstruktionsbildung von Bismut auf Ag(111) aufgeführt. Eine Topographieaufnahme von etwa 0,37 AL Bismut auf Ag(111) ist in Abb. 5.2 zu sehen. In Analogie zu Cu(111) entsteht durch das Aufdampfen von etwas über einer $1/3$ AL Bismut auf Ag(111) eine Koexistenz zwischen der BiAg₂-Oberflächenlegierung und der dichter gepackten Bi[3012], deren Benennung nach der Arbeit von Kato *et al.* [82] erfolgt. Die BiAg₂-Struktur, deren Topographie in Abb. 5.2(b) gezeigt ist, entsteht wiederum dadurch, dass jedes dritte Silberatom durch ein Bismutatom ersetzt wurde und sich eine 6-zählige $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°-Überstruktur ausbildet. Die dichter gepackte Bismutstruktur, welche sich durch Streifen in eine der $\langle 1\bar{2}1 \rangle$ -Richtungen des Silbers auszeichnet, wird in der Literatur unterschiedlich gedeutet. Zhang *et al.* [83] interpretieren die dichter gepackte Bismutstruktur als Moire-Effekt, der durch die unterschiedlichen atomaren Abstände der Bismutschicht und der darunter befindlichen Silberschicht entsteht. Kato *et al.* [82] hingegen modellieren die dichter gepackte Bismutstruktur mit einer $\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ -Einheitszelle.

Zusammenfassend zeigen sowohl Cu(111) als auch Ag(111) bis zu einer Bedeckung von $1/3$ AL Bismut auf der Oberfläche eine Legierungsbildung, bei der die Bismutatome die Kupfer- bzw. Silberatome aus der Oberfläche ersetzen. Es bildet sich jeweils eine $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°-Überstruktur aus, die im Folgenden wegen der besseren Übersichtlichkeit als BiCu₂ bzw. BiAg₂ bezeichnet wird. Durch eine weitere Erhöhung der Bedeckung kommt es zu einer partiellen Aufhebung der Oberflächenlegierung und der Bildung von dichter gepackten Bismutstrukturen. In diesem Regime der Koexistenz der jeweiligen Oberflächenlegierung und der dichter gepackten

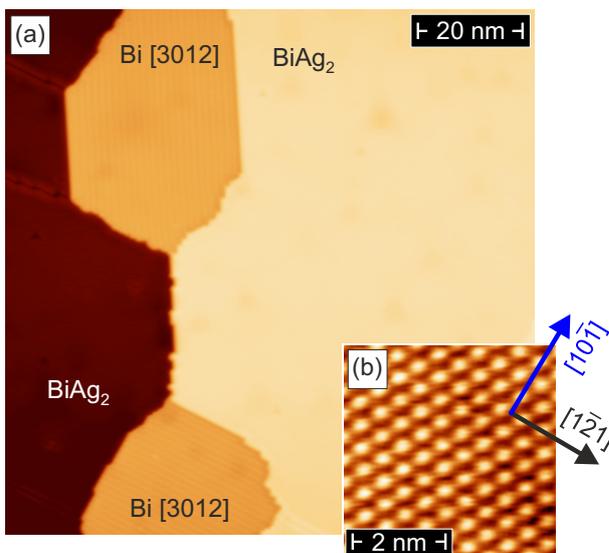


Abbildung 5.2: Topographische Messungen der bismutinduzierten Oberflächenstrukturen auf Ag(111): Die Topographieaufnahme (a) zeigt die Oberfläche einer mit 0,37 AL Bismut bedampften Ag(111) Oberfläche. Es zeigt sich die Koexistenz zwischen der Bi[3012] und der BiAg₂-Struktur. Eine atomar aufgelöste Messung der letztgenannten Oberflächenlegierung ist in (b) aufgeführt. [Messparameter: (a) $U = 1,0$ V; $I = 0,5$ nA; (b) $U = 0,2$ V; $I = 5,0$ nA]

Bismutstruktur finden die in den Kapiteln 5.2 - 5.4 aufgeführten Moleküluntersuchungen statt. Die zentrale Rolle spielt die jeweilige $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°-Überstruktur, deren Bandstrukturen im Folgenden dargelegt werden.

5.1.2 Vorstellung der Bandstruktur von BiCu₂ und BiAg₂

Die Vorstellung der elektronischen Bandstruktur von BiCu₂ bzw. BiAg₂ beschränkt sich auf die Bänder, die in der Nähe der Fermi-Energie liegen oder diese schneiden, da sich die relevanten molekularen Orbitale und Zustände in diesem Energiebereich befinden. In Abb. 5.3 ist jeweils eine Spektroskopiekurve der BiCu₂- und BiAg₂-Oberflächenlegierung aufgeführt. Die Grafiken sind dabei um 90° gedreht um einen besseren Vergleich mit den schematischen Modellen der spinpolarisierten Bandstruktur zu ermöglichen, welche auf den theoretischen Berechnungen von H. Mirhosseini *et al.* [84] bzw. G. Bihlmayer *et al.* [76] basieren. In der Spektroskopiekurve sind jeweils zwei ausgeprägte asymmetrische Spitzen bei 1,7 eV und 0,25 eV für BiCu₂ bzw. 0,7 eV und -0,1 eV für BiAg₂ zu sehen. Diese dienen als Indikator für Rashba-Bänder, da durch die Rashba-Aufspaltung eine Singularität in der Zustandsdichte an der Energie des Bandansatzes

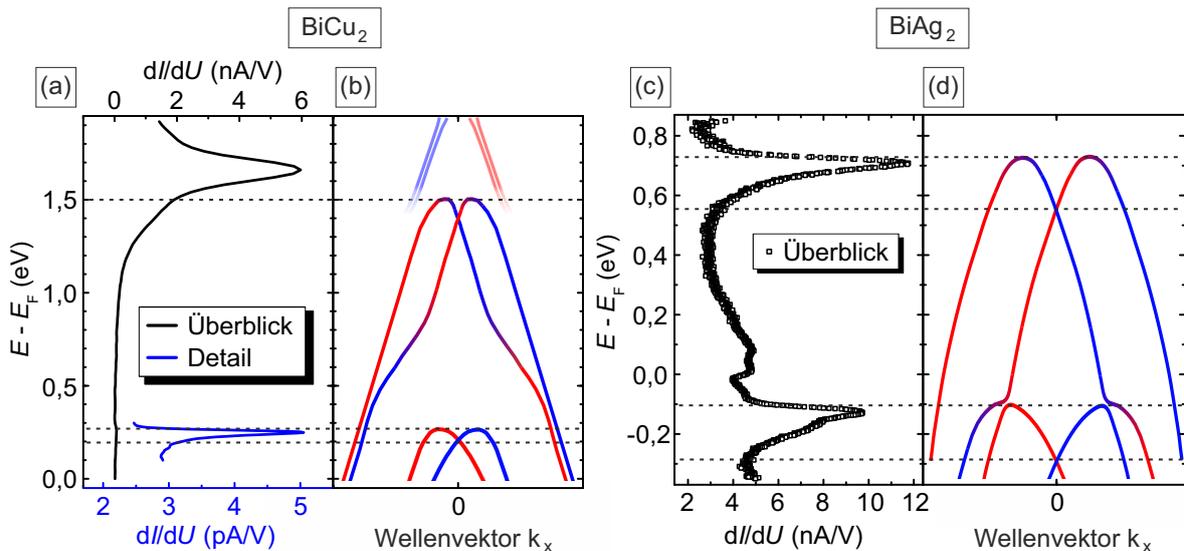


Abbildung 5.3: Spektroskopische Merkmale und spinpolarisierte Bandstruktur der Oberflächenlegierungen BiCu₂ und BiAg₂: Die Übersichtsspektroskopien von BiCu₂ (a) und BiAg₂ (c) zeigen asymmetrische Spitzen, die auf die Existenz von Rashba-Bändern zurückzuführen sind. Da ein Rashba-Zustand in der Übersichtsspektroskopie von BiCu₂ (schwarz) aufgrund seiner geringen differentiellen Leitfähigkeit sehr schwer ersichtlich ist, wurde eine weitere Detailmessung (blau) dieses Zustandes mit in die Grafik eingefügt. Ein Vergleich mit den schematischen Modellen der spinpolarisierten Bandstruktur (b) und (d) zeigt, dass die Ansätze der Rashba-Bänder in den meisten Fällen gut durch die Spektroskopiedaten reproduziert werden. Einzig der Bandansatz bei 1,5 eV von BiCu₂ konnte im Experiment nicht reproduziert werden, da energetisch höher liegende Bänder, die in dem schematischen Modell halbtransparent mit eingezeichnet sind, evtl. in der Spektroskopiekurve überlagert sind. Die schematischen Modelle basieren auf den Berechnungen von H. Mirhosseini *et al.* [84] bzw. G. Bihlmayer *et al.* [76]. Die Grafik (d) ist adaptiert nach [85].

induziert wird [86]. Drei der vier asymmetrischen Spitzen wurden bereits in der Literatur charakterisiert [85, 87] und weisen eine sehr gute Übereinstimmung mit den theoretischen Modellen auf. Der vierte Zustand bei 1,7 eV reproduziert jedoch nicht den in der Literatur gefundenen Ansatz des Rashba-Bandes bei 1,5 eV [84]. Die Diskrepanz kann beispielsweise dadurch verursacht sein, dass der durch DFT und Zwei-Photonen-Photoemission bestimmte Bandansatz nicht richtig wiedergegeben wird. Eine alternative Ursache für diese Abweichung liegt in den Rashba-Bändern, welche im oberen Bereich des schematischen Modells in Abb. 5.3(b) halbtransparent skizziert ist. Durch diese Bänder könnte die projizierte Zustandsdichte gestört werden, was eine eindeutige Charakterisierung der Bandansätze unterbindet. Der Fokus liegt aber im Folgenden nicht auf diesen Bändern, sondern ausschließlich auf den vier energetisch tieferliegenden Rashba-Bändern von BiCu₂ und BiAg₂.

Während die jeweils energetisch tieferliegenden Bänder hauptsächlich durch *s*- und *p_z*-Orbitale der Bismutatome geprägt sind, stammen die energetisch höherliegenden Bänder aus den *p_x*- und *p_y*-Orbitalen der Bismutatome [76, 84]. Im Falle von BiCu₂ liegt eine niedrigere Besetzung der Rashba-Bänder vor, so dass diese in Richtung unbesetzter Zustände verschoben sind, da der Ladungstransfer von Bismut- zu Kupferatomen im Vergleich zu Silberatomen deutlich größer ausfällt [88]. Neben der Verschiebung der Bänder unterscheiden sich die Substrate v.a. in der Aufspaltung der Rashba-Bänder und den damit verbundenen Rashba-Parametern. In der Literatur sind im Wesentlichen nur die Rashba-Parameter der *sp_z*-Bänder quantifiziert, weshalb diese zum Vergleich der beiden Substrate herangezogen werden. Messungen mit winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie [73] zeigen, dass das *sp_z*-Band von BiAg₂ eine Rashba-Energie von $E_R = 200$ meV aufweist und die Ansätze der Bänder um $k_0 = \pm 0,13 \text{ \AA}^{-1}$ verschoben sind. Bei BiCu₂ fallen beide Rashba-Parameter mit $E_R = 13$ meV und $k_0 = \pm 0,032 \text{ \AA}^{-1}$ deutlich geringer aus [89]. Diesen großen Unterschied in der Rashba-Aufspaltung des *sp_z*-Bandes führen H. Bentmann *et al.* [89] auf eine unterschiedliche vertikale Relaxation der Bismutatome zurück, die den orbitalen Charakter der Oberflächenzustände und damit die Rashba-Aufspaltung stark beeinflusst.

Nachdem die energetische Lage der Rashba-Bänder vorgestellt wurde, soll noch kurz auf deren Spinpolarisation eingegangen werden. Die in Abb. 5.3 vorgestellten Modelle der Spinpolarisation sind in guter Übereinstimmung mit einem Großteil der experimentellen Daten. Sowohl die spin- und winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie an der BiAg₂-Oberfläche [90], als auch die Analyse von Quasiteilchen-Interferenzen [85, 87] bestätigen grundsätzlich die theoretischen Berechnungen. Bei der Interpretation der Quasiteilchen-Interferenzdaten muss jedoch berücksichtigt werden, dass in Systemen mit starker Spin-Bahn-Kopplung der Spin keine gute Quantenzahl mehr ist und nur noch die Erhaltung des Gesamtdrehimpulses gelten muss [91].

Zusammengefasst stellen die Substrate BiCu₂ und BiAg₂ zwei strukturell sehr ähnliche Oberflächenlegierungen dar, die sich in den elektronischen Eigenschaften durch die Lage und

die Aufspaltung der Rashba-Bänder voneinander unterscheiden. Gerade der Unterschied in den Rashba-Parametern der beiden Substrate bietet den großen Vorteil den Einfluss des Rashba-Effekts auf die elektronischen, strukturellen und magnetischen Eigenschaften der $3d$ -Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküle näher zu untersuchen, indem man Moleküle auf beiden Substraten untersucht und vergleicht.

5.2 Adsorptionsverhalten und Wachstumsstudie: MnPc & CuPc

Im Kapitel 4 wurde ausführlich gezeigt, wie stark sich die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der $3d$ -Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküle auf Ag(001) durch die unterschiedliche d -Orbitalbesetzung ändern. Dabei wurden die Übergangsmetallionen von Cu bis Mn betrachtet. Das erste (MnPc) und das letzte Molekül (CuPc) dieser Messreihe sollen wegen ihrer stark unterschiedlichen d -Orbitalbesetzung ebenso auf den Rashba-Systemen BiCu₂ und BiAg₂ untersucht und verglichen werden.

5.2.1 MnPc & CuPc auf BiCu₂

Die Adsorptionsgeometrie der beiden Moleküle lässt sich an den Messungen in Abb. 5.4(a) und (c) charakterisieren, die jeweils das Molekül und die atomare Struktur des Substrates zeigen. Die hohe atomare Korrugation der Oberfläche (s.a. Kap. 5.1) ermöglicht auf den Oberflächenlegierungen im Gegensatz zu Edelmetallen eine gleichzeitige Messung der Moleküle und Auflösung der atomaren Struktur der Oberfläche. Eine Interpolation der atomaren Auflösung in den Bereich der Moleküle [vgl. Abb. 5.4(b) und (d)] zeigt, dass MnPc und CuPc so auf dem BiCu₂-Substrat adsorbieren, dass ihr Zentralion über einem Bismutatatom liegt. Eine Antikorrugation, wie sie im Falle von Ag(001) mit hoher Wahrscheinlichkeit aufgetreten ist, liegt bei

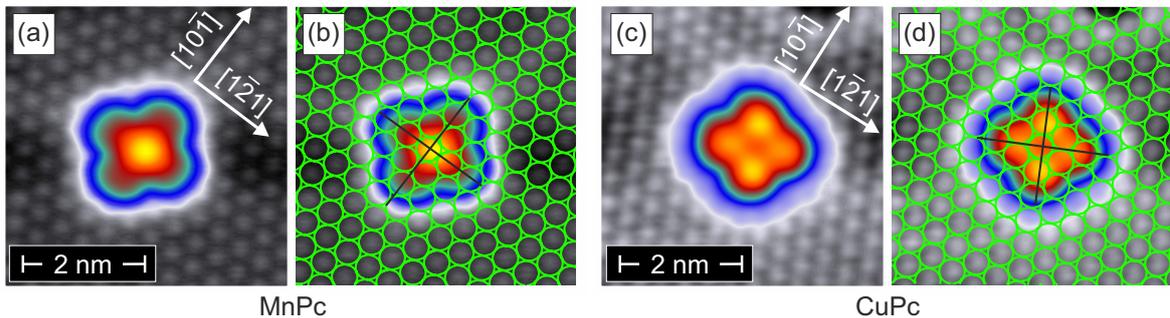


Abbildung 5.4: Adsorptionsplatz von MnPc und CuPc auf BiCu₂: Eine Topographieaufnahme von MnPc (a) und CuPc (c) zeigt das jeweilige Molekül und die atomare Struktur der BiCu₂-Oberflächenlegierung. Eine Interpolation der atomaren Auflösung (b) u. (d) in den Bereich der Moleküle zeigt, dass das Zentralion bei beiden Molekülen über einem Bismutatatom sitzt und die Arme der Moleküle so orientiert sind, dass jeweils zwei von ihnen in eine der $\langle 1\bar{2}1 \rangle$ - und zwei in eine der $\langle 10\bar{1} \rangle$ -Richtungen des Kupfersubstrates zeigen. [Messparameter: $U = -0,2 \text{ V}$; $I = 1,0 \text{ nA}$ (MnPc) & $I = 0,2 \text{ nA}$ (CuPc)].

diesem Substrat nicht vor. Dies wurde an einzelnen Bismutfehlatoemen überprüft. Die Position jedes Fehlatoemes stimmt genau mit den erwarteten Positionen einer topographischen Erhöhung überein (nicht abgebildet). Bedingt durch die 6-zählige Symmetrie des Substrates und die 4-zählige Symmetrie des Moleküls ergeben sich drei verschiedene Molekülorientierungen, die jeweils um 120° gegeneinander verdreht sind. Die Arme der Moleküle richten sich bei beiden Molekülararten so aus, dass jeweils zwei von ihnen in einer der $\langle 1\bar{2}1 \rangle$ - und zwei in einer der $\langle 10\bar{1} \rangle$ -Richtungen des Kupfersubstrates orientiert sind.

Weiterhin führt die unterschiedliche Symmetrie des Substrates und der Moleküle dazu, dass durch die Adsorption die Molekülsymmetrie auf eine 2-zählige Drehachse reduziert wird. In Abb. 5.4(c) sieht man in der Topographie von CuPc, dass die beiden Molekülararme, bei denen ein Bismutatome direkt unter dem Arm sitzt, in der Topographie höher erscheinen, als die beiden anderen Arme, die lateral genau zwischen drei Bismutatomen liegen. Bei MnPc ist dies bei der gewählten Spannung nicht ersichtlich. Wie aber in Kapitel 5.4 noch gezeigt wird, ist die Symmetriereduktion auch bei MnPc in der Topographie und in den elektronischen Zuständen signifikant messbar.

Während bei beiden Molekülararten der gleiche Adsorptionsplatz und die gleiche Orientierung beobachtet wird, treten im Wachstumsprozess schon bei geringer Bedeckung deutliche Unterschiede zwischen MnPc [vgl. Abb. 5.5(a)] und CuPc (b) auf. Die MnPc-Moleküle sind fast ausschließlich auf der BiCu₂-Oberflächenlegierung vorzufinden. Nur sehr vereinzelt werden MnPc-Moleküle an der Stufenkante zwischen zwei Bi[2012]-Oberflächen (hier nicht gezeigt) beobachtet. Auf der BiCu₂-Rekonstruktion finden sich die MnPc-Moleküle sowohl an den Stufenkanten, als auch auf den Terrassen. Letzteres tritt bereits ein, obwohl die Stufenkanten nicht komplett mit Molekülen dekoriert sind. CuPc, wie in Abb. 5.5(b) zu sehen ist, dekoriert beinahe ausschließlich die Stufenkanten. Dabei ist die einzige Kante, bei denen keine CuPc-Moleküle aufzufinden sind, der Übergang von der Bi[2012]- (unten) zu der BiCu₂-Rekonstruktion (oben). Auf den Terrassen sind dagegen nur sehr vereinzelt CuPc-Moleküle anzutreffen.

Der Unterschied im Verhalten der beiden Molekülararten lässt sich mit der unterschiedlichen *d*-Orbitalbesetzung erklären. Da die *d*-Orbitalfüllung für diese Molekül-Substrat-Kombination noch nicht berechnet wurde, schränke ich mich in der folgenden Diskussion auf einen maximalen Transfer von etwa einem Elektron zwischen Substrat und *d*-Orbital ein. Unter dieser Annahme besitzt MnPc halbgefüllte *d*-Orbitale, die signifikant aus der Molekülebene ragen (d_{z^2} u. $d_{xz/yz}$) und damit mit den Bismutatomen des Substrates hybridisieren können. Durch die Hybridisierung wird die Bindungsenergie erhöht und die MnPc-Moleküle bleiben auf den BiCu₂-Ebenen haften. Aus diesen Grund findet man die MnPc-Moleküle nicht nur an den Stufenkanten, sondern auch auf den Terrassen der BiCu₂-Oberflächenlegierung. Aufgrund ihrer höheren Packungsdichte ist auf den Bi[2012]-Oberflächen mit hoher Wahrscheinlichkeit die Diffusionsbarriere im Vergleich zur BiCu₂-Oberflächenlegierung deutlich niedriger, wodurch die Moleküle, die bei (40-70) °C aufgedampft wurden, von den Bi[2012]- auf die BiCu₂-Terrassen

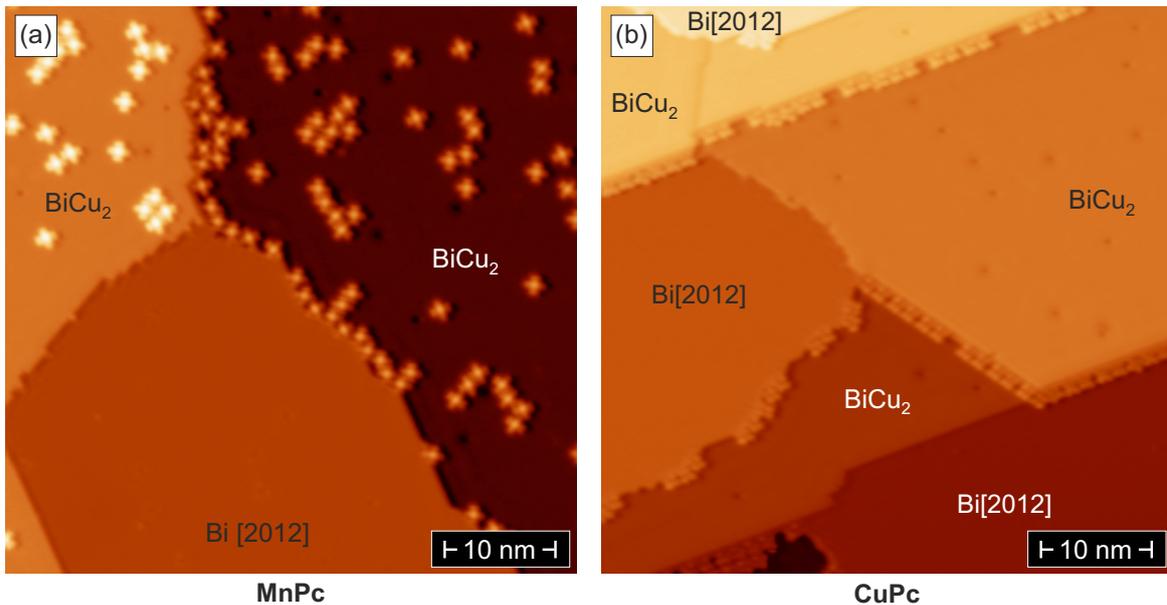


Abbildung 5.5: Wachstumsverhalten von MnPc und CuPc bei geringer Bedeckung auf den Bismutrekonstruktionen von Cu(111): Die MnPc-Moleküle (a) bleiben bei geringer Bedeckung fast ausschließlich auf der BiCu₂-Rekonstruktion haften. Es sind sowohl MnPc-Moleküle an den Stufenkanten, als auch auf den Terrassen zu sehen. Die CuPc-Moleküle (b) hingegen sind fast ausschließlich an den Stufenkanten lokalisiert. Sie befinden sich dabei aber ebenso auf der Bi[2012]-Oberfläche. Um die Sichtbarkeit der Molekülkonturen zu erhöhen, ist bei beiden topographischen Bildern die räumliche Ableitung dz/dx überlagert. [Messparameter: $U = 0,2 \text{ V}$; $I = 200 \text{ pA}$ (MnPc) & $I = 220 \text{ pA}$ (CuPc)]

wandern, wo sie dann haften bleiben.

Bei CuPc hingegen sind beinahe alle d -Schalen komplett gefüllt. Dabei ist ausschließlich das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital partiell gefüllt, welches in der Molekülebene lokalisiert ist. Durch die fehlende Überlappung partiell gefüllter d -Orbitale mit dem Substrat wird die Hybridisierung zwischen diesen unterbunden, wodurch die Diffusionsbarriere für CuPc sehr gering ausfällt und die Moleküle zu den Stufenkanten wandern, wo sie schließlich haften bleiben. Die niedrige Diffusionsbarriere ist auch bei der Messung einzelner Moleküle zu beobachten. Während die CuPc-Moleküle schon bei geringsten Tunnelströmen ($\approx 100 \text{ pA}$) durch die Messung mit der RTM-Spitze bewegt wurden, war bei MnPc hingegen ein etwa 100-fach höherer Tunnelstrom nötig, um das Molekül auf einer Terrasse zu verschieben.

Diese aufgeführten Thesen werden noch weiter untermauert, wenn man das Wachstumsverhalten der beiden Molekülarten bei hohen Bedeckungen betrachtet, wie in Abb. 5.6 zu sehen. Die MnPc-Moleküle (a) ordnen sich auch bei hoher Bedeckung so an, dass ihr Zentralion auf einem Bismutatome sitzt, wie ein Vergleich mit der atomaren Struktur in der oberen rechten Ecke der Messung zeigt. Um unter dieser Bedingung eine möglichst dichte Packung an Molekülen zu erhalten, baut sich das Cluster auf folgende Art auf. In der $[\bar{5} \bar{7} 2]$ -Richtung sind die Moleküle in äquidistanten Abständen angeordnet, wie die schematische Skizze in Abb. 5.6(b) veranschaulicht. Dabei ist jedes zweite Molekül in der Reihe so gedreht, dass zwei Arme des MnPc in

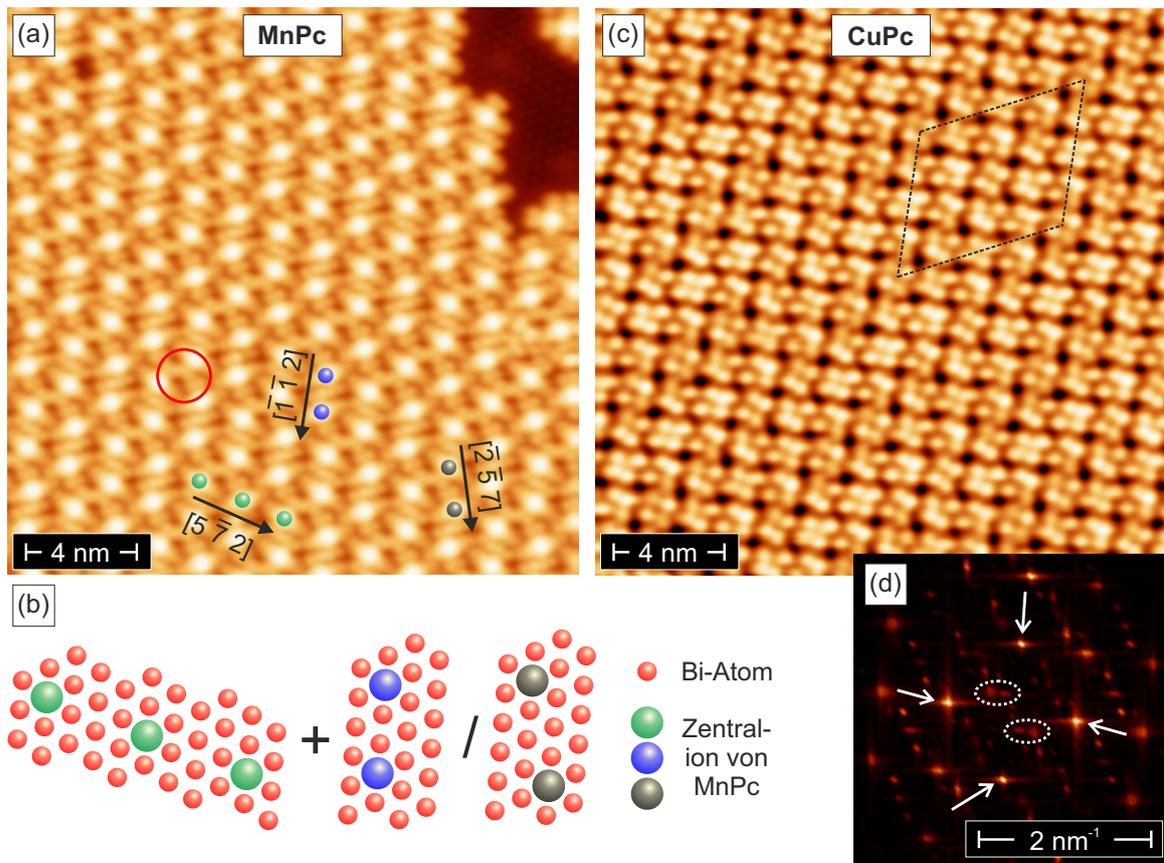


Abbildung 5.6: Wachstumsverhalten von MnPc und CuPc bei hoher Bedeckung auf BiCu₂: Bei hoher Bedeckung adsorbieren die MnPc-Moleküle (a) so, dass ihr Zentralion auf einem Bismutatom sitzt, wie ein Vergleich mit der atomaren Struktur im oberen rechten Abschnitt der Messung zeigt. Dabei baut sich das Cluster so auf, dass in der $[5\bar{7}2]$ -Richtung die Moleküle in äquidistanten Abständen angeordnet sind, wie in der Skizze in Abb. (b) dargestellt. Die zweite Richtung folgt nicht deterministischen Unregelmäßigkeiten und zeigt entweder in die $[\bar{1}\bar{1}2]$ - oder in die $[\bar{2}\bar{5}7]$ -Richtung. CuPc (c) ordnet sich bei hoher Bedeckung in einem quadratischen Gitter an, wie ebenfalls in der Fourier-Transformation (d) an den vier hellsten Punkten zu sehen ist. Die Fehlanpassung dieses Gitters mit der BiCu₂-Oberfläche führt zu einer Überstruktur mit einer rautenförmigen Einheitszelle (gestrichelte Linien). [Messparameter: $U = 0,2\text{ V}$; $I = 0,2\text{ nA}$ (MnPc) & $U = -0,1\text{ V}$; $I = 0,4\text{ nA}$ (CuPc)]

die $[1\bar{2}1]$ -Richtung zeigen. Die zweite Richtung, die zur Beschreibung der Molekülanordnung benötigt wird, weist nicht deterministische Unregelmäßigkeiten auf. Die nächsten Moleküle sind entweder in der $[\bar{1}\bar{1}2]$ - oder der $[\bar{2}\bar{5}7]$ -Richtung versetzt, wie schematisch in der Abb. 5.6(b) skizziert. Diese unregelmäßige Anordnung trägt dazu bei, dass die Moleküle möglichst dicht gepackt sind und dabei die Bedingung erfüllen, dass ihr Zentralion über einem Bismutatom liegt. Würden sich die Moleküle ausschließlich in der $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung anordnen, so wäre die Fläche, die ein Molekül einnimmt, im Vergleich zur anderen Richtung um 6% geringer. Dabei würden sich jedoch die Arme der Moleküle überlagern, wie in dem rot markierten Bereich in Abb. 5.6(a) zu sehen ist. Aus diesem Grund ist nach jeder Molekülreihe, die in $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung

5.2 Adsorptionsverhalten und Wachstumsstudie: MnPc & CuPc

verschoben ist, mindestens eine Reihe nachfolgend, die in die $[\bar{2}\bar{5}7]$ -Richtung versetzt ist.

CuPc-Moleküle [vgl. Abb. 5.6(c)] zeigen bei hoher Bedeckung ein komplett anderes Verhalten. Es bildet sich ein regelmäßiges quadratisches Gitter von CuPc-Molekülen aus, wie auch in der Fourier-Transformation der Messung (d) an den vier hellsten Punkten (markiert mit weißen Pfeilen) deutlich zu sehen ist. Die Fehlanpassung des quadratischen Gitters zu dem darunter liegenden BiCu₂-Substrat führt dazu, dass die Zentralionen der CuPc-Moleküle im Allgemeinen nicht mehr über Bismutatomen sitzen, sondern sich eine Überstruktur ausbildet, deren rautenförmige Einheitszelle in Abb. 5.6(c) schwarz und die dazugehörigen Fourier-Komponenten in Abb. 5.6(d) mit weißen Ellipsen markiert sind. In dieser Einheitszelle ist die relative Lage der Bismutatome zu den einzelnen CuPc-Molekülen unterschiedlich, wie sich in einer mannigfaltigen Störung der Moleküle zeigt. Wie bereits anhand des Adsorptionsplatzes eines einzelnen CuPc-Molekül in Abb. 5.4(c) dargelegt wurde, lässt sich die Verzerrung der Moleküle damit erklären, dass ein Bismutatome zu einer erhöhten Darstellung des darüberliegenden Liganden führt. Da die Struktur der CuPc-Cluster nicht durch die Zwangsbedingung geprägt ist, dass die Zentralionen der Moleküle jeweils auf Bismutatomen sitzen müssen, können die einzelnen CuPc-Moleküle im Cluster sehr dicht beieinander liegen. Aus diesem Grund fällt ihre Packungsdichte um etwa $(14 \pm 3)\%$ höher als die der MnPc-Moleküle aus.

Zusammenfassend zeigt sich, dass alle MnPc-Moleküle auch bei hoher Bedeckung mit dem Zentralion über einem Bismutatome sitzen und unter dieser Zwangsbedingung eine möglichst dichte Molekülpackung erzeugen. Für die beobachtete Anordnung ist somit die Molekül-Substrat-Wechselwirkung der ausschlaggebende Faktor, die mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die halb besetzten d_{z^2} - und $d_{xz/yz}$ -Orbitale und deren Hybridisierung mit dem Substrat zurückzuführen ist. Bei CuPc zeigt sich ein anderes Verhalten. Diese Molekülart bildet bei hoher Bedeckung ein quadratisches und im Vergleich zu MnPc dichter-gepacktes Gitter aus, wodurch der Adsorptionsplatz, der anhand einzelner Moleküle charakterisiert wurde, wenn überhaupt nur für einen sehr geringen Bruchteil der Moleküle vorzufinden ist. Dieses Verhalten legt nahe, dass eine attraktive Molekül-Molekül-Wechselwirkung stärker als die Bindung zum Substrat ausgeprägt ist. Die schwache Kopplung zum Substrat lässt sich in Analogie zu MnPc auf voll-besetzte d_{z^2} - und $d_{xz/yz}$ -Orbitale zurückführen, wodurch eine Hybridisierung mit den Bismutatomen unterbunden wird. Das Verhalten der jeweiligen Molekülsorten ist bei beiden untersuchten Bedeckungen miteinander vereinbar, was die aufgestellten Thesen untermauert.

5.2.2 MnPc & CuPc auf BiAg₂

Das Adsorptions- und Wachstumsverhalten der beiden Molekülarten MnPc und CuPc auf BiAg₂ ähnelt sehr stark dem gerade aufgeführten Verhalten auf BiCu₂. Aus diesem Grund werden in verkürzter Form die einzelnen Aspekte abgehandelt. In Abb. 5.7 ist jeweils der Adsorptionsplatz (a)-(d) und eine Topographie-Aufnahme (e)-(f) von MnPc und CuPc gezeigt. Die Messungen zeigen, dass das Zentralion der beiden Molekülarten auch bei diesem Substrat auf einem

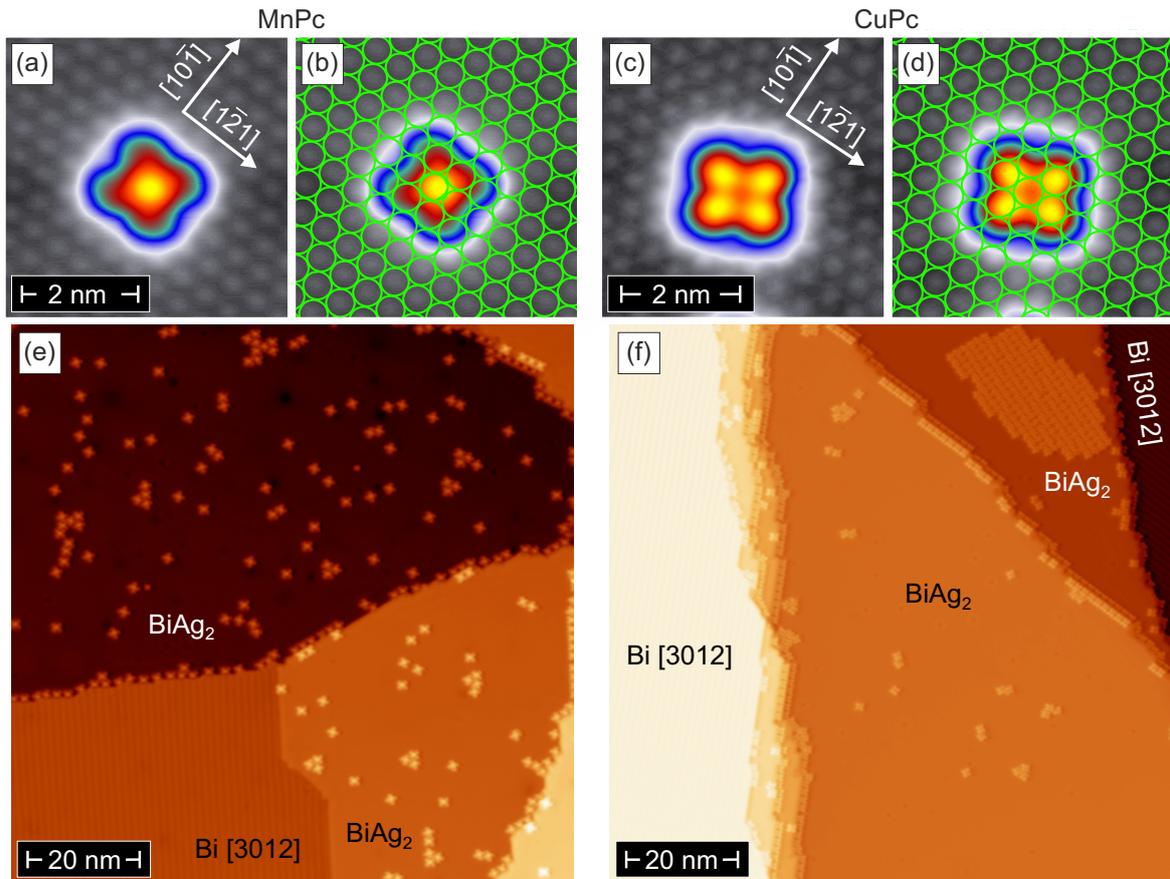


Abbildung 5.7: Adsorptions- und Wachstumsverhalten von MnPc und CuPc auf bismutinduzierten Oberflächenstrukturen bei Ag(111): Topographische Messungen von MnPc (a) und CuPc (c) mit atomar aufgelöster BiAg₂-Oberfläche, sowie Interpolationen der atomaren Struktur in den Bereich des MnPc (b) und CuPc (d)-Moleküls zeigen, dass das Zentralion in beiden Fällen über einem Bismutatombesitzt. Die Moleküle sind dabei so rotiert, dass zwei nebeneinander liegende Arme spiegelsymmetrisch um eine der $\langle 1\bar{2}1 \rangle$ - oder $\langle 10\bar{1} \rangle$ -Richtungen angeordnet sind. Die Topographieaufnahme (e) von MnPc zeigt, dass diese Molekülart nur auf der BiAg₂-Oberfläche zu finden und dabei keine erhöhte Clusterbildung aufweist. Die CuPc-Moleküle (f) ordnen sich gehäuft an den Stufenkanten an oder bilden größere Cluster. Um die Sichtbarkeit der Molekülkonturen zu erhöhen, ist bei Abb. (e) u. (f) die räumliche Ableitung dz/dx überlagert. [Messparameter: (a) & (b) $U = -0,1 \text{ V}$; $I = 0,5 \text{ nA}$; (c) & (d) $U = -0,2 \text{ V}$; $I = 0,3 \text{ nA}$; (e) $U = 0,2 \text{ V}$; $I = 0,5 \text{ nA}$; (f) $U = -0,2 \text{ V}$; $I = 0,4 \text{ nA}$]

Bismutatombesitzt. Die Orientierung der Moleküle hat sich aber um 45° im Vergleich zum BiCu₂-Substrat gedreht. So sind nun jeweils zwei nebeneinander liegende Arme spiegelsymmetrisch um eine der $\langle 1\bar{2}1 \rangle$ - oder $\langle 10\bar{1} \rangle$ -Richtungen angeordnet. Der Unterschied in der Molekülorientierung zwischen den beiden Substraten lässt sich vermutlich auf die verschiedenen Gitterkonstanten der Oberflächenlegierungen zurückführen. Die atomaren Abstände bei BiAg₂ sind um etwa 13% größer als bei BiCu₂.

Der Vergleich der Topographiemessungen von MnPc (e) und CuPc (f) zeigt, dass MnPc nicht auf den Bi[3012]-Terrassen haften bleibt und im Wesentlichen in Einzelmolekülen über

die BiAg₂-Gebiete verteilt ist. Bei CuPc sind einige wenige Moleküle auf den Terrassen der BiAg₂-Oberflächenlegierung vorzufinden. Eine Analyse dieser vereinzelt auftretenden Moleküle hat ergeben, dass sie durch Oberflächendefekte am Substrat haften bleiben. Die übrigen CuPc-Moleküle befinden sich entweder an den Stufenkanten oder häufen sich zu größeren Clustern zusammen, wie es in der oberen rechten Ecke von Abb. 5.7(f) zu sehen ist. Zusammenfassend zeigt sich, dass ebenso auf der BiAg₂-Oberflächenlegierung die MnPc-Moleküle eine erhöhte Substrat-Molekül-Wechselwirkung aufweisen, wodurch MnPc hauptsächlich in Einzelmolekülen auf der BiAg₂-Oberfläche zu beobachten sind. Die Clusterbildung und die hohe Beweglichkeit der CuPc-Moleküle deuten an, dass die Molekül-Substrat-Wechselwirkung bei dieser Molekülart geringer ausfällt und dadurch eine attraktive Molekül-Molekül-Wechselwirkung das Wachstumsverhalten von CuPc dominiert. Somit entspricht dies genau den Beobachtungen der beiden Phthalocyaninarten auf der BiCu₂-Oberfläche.

Die Messungen von MnPc und CuPc auf BiCu₂ und BiAg₂ zeigen, dass durch die Wahl der *d*-Orbitalbesetzung das Wachstumsverhalten der 3*d*-Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküle für Bedeckungen unter einer Monolage gesteuert werden kann. MnPc, das durch eine starke Molekül-Substrat-Wechselwirkung beeinflusst wird, die vermutlich auf partiell gefüllte *d*_{z²} und *d*_{xz/yz}-Orbitale basiert, ordnet sich bevorzugt in Einzelmolekülen an und bildet auch bei hoher Bedeckung keine dichtest-gepackte Molekülanordnung. CuPc, dessen *d*-Orbital im Vergleich zu MnPc mit etwa 4 Elektronen mehr gefüllt ist, zeichnet sich durch eine sehr schwache Molekül-Substrat-Bindung aus, die vermutlich auf die vollständig gefüllten *d*_{z²}- und *d*_{xz/yz}-Orbitale zurückzuführen ist. Durch die schwache Bindung zum Substrat dominiert bei dieser Molekülart die Molekül-Molekül-Wechselwirkung und es zeigt sich eine gehäufte Clusterbildung, die zu einer dicht-gepackten quadratischen Molekülstruktur führt. Somit stellen die beiden Molekülarten jeweils Extremfälle dar, in der entweder die Molekül-Substrat- oder die Molekül-Molekül-Wechselwirkung das Wachstumsverhalten dominiert. Eine kontinuierliche Verschiebung zwischen den beiden Extrema ist bei FePc, CoPc oder NiPc vorstellbar, deren Übergangsmetallion im Periodensystem gerade zwischen Mangan und Kupfer liegt. Im Rahmen dieser Dissertation wurde das Wachstumsverhalten dieser drei Molekülarten aber nicht untersucht. Vielmehr lag der Fokus auf den elektronischen und magnetischen Eigenschaften von MnPc, die in den nächsten Kapiteln noch vorgestellt werden.

5.3 Zentralionmerkmale von MnPc

Nachdem das Adsorptions- und Wachstumsverhalten von MnPc und CuPc auf den beiden Rashba-Systemen BiCu₂ und BiAg₂ bestimmt wurde, werden in diesem Kapitel die elektronischen Zustände am Zentralion von MnPc und im darauffolgenden Kapitel am Liganden von MnPc untersucht. CuPc wird dabei nicht mehr betrachtet, da die hohe Beweglichkeit der Moleküle eine einwandfreie Datenakquirierung unterbunden und die Auswertung der Daten, soweit

dies möglich ist, keine Hinweise auf besondere Merkmale dieser Molekülart ergeben hat. Der Fokus bei MnPc liegt dabei auf der Untersuchung von evtl. vorhandenen Kondo-Abschirmungen, weshalb insbesondere die Analyse der elektronischen Eigenschaften bei Energien sehr nahe am Fermi-Niveau von zentraler Bedeutung ist. In Abb. 5.8 ist jeweils die Topographie des MnPc-Moleküls auf den beiden Rashba-Systemen BiCu₂ (a) und BiAg₂ (c), eine dazugehörige dI/dU -Karte am Fermi-Niveau (b,d), und eine Punktspektroskopie am Zentralion von MnPc aufgezeigt (e,f).

Von den Spektroskopiekurven am Zentralion des Moleküls ist in Analogie zur Methodik bei Ag(001) jeweils die Spektroskopiekurve des Substrats abgezogen worden. Auf diese Weise werden sehr effektiv die Einflüsse eventuell vorhandener Spitzenzustände reduziert, da diese sowohl auf dem Substrat als auch auf dem Molekül vorhanden sind und somit weitestgehend durch Differenzbildung entfernt werden. Der Nachteil dieser Methode besteht jedoch darin, dass die Zustände des Substrates ebenfalls von den Molekülspektroskopiekurven abgezogen werden und dadurch als Täler in dem Differenzspektrum zu sehen sind. Für die beiden gewählten Oberflächen sind dies die Rashba-Zustände. Diese liegen, wie bereits vorher gezeigt wurde, im Falle der BiCu₂-Oberfläche bei etwa 0,25 eV und für das BiAg₂-Substrat bei etwa -0,1 eV und 0,7 eV. Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkt die Spektroskopiekurven in Abb. 5.8(e) und (f), so stellt bei MnPc auf BiCu₂ das leichte Absinken der Zustandsdichte zu positiven Energien hin und bei MnPc auf BiAg₂ das Tal bei -0,1 eV ein Artefakt der Differenzbildung dar und wird deshalb nicht weiter diskutiert. Die Differenzbildung wird ebenfalls für alle nachfolgenden Molekülspektroskopiekurven auf den Rashba-Systemen verwendet.

Neben den eben angesprochenen Artefakten zeichnet sich die Spektroskopiekurve am Zentralion von MnPc auf beiden Rashba-Oberflächen durch eine ausgeprägte Resonanz am Fermi-Niveau aus. Diese Resonanzen, welche im Detail in Abb 5.8(g) und (h) zu sehen sind, konnten wieder nur durch die Überlagerung von zwei Funktionen reproduziert werden. Die Annäherung durch ein Gaussprofil für das breite Merkmal und durch ein Fanoprofil für die schmale Resonanz ergeben für MnPc eine Kondo-Temperatur von $T_{K, \text{BiCu}_2} = (44 \pm 3)$ K auf BiCu₂ und $T_{K, \text{BiAg}_2} = (28 \pm 3)$ K auf BiAg₂. Mit hoher Wahrscheinlichkeit lassen sich die Erkenntnisse von MnPc auf Ag(001) eins zu eins auf dieses Substrat übertragen, was bedeuten würde, dass sich der Kondo-Effekt auf ein halb besetztes d_{z^2} -Orbital zurückführen lässt und der überlagerte Zustand das d_{z^2} -Orbital darstellt. Eine Überprüfung der letztgenannten These lässt sich jedoch nicht auf die gleiche Weise wie in Kapitel 4.5 zeigen, da eine Dehydrogenisierung der Phthalocyanin-Moleküle auf diesen Substraten nicht durchführbar war. Durch das Pulsen oder die Messung mit hohen Spannungen ($U > 3$ V) gab es keine Indizien für die Entfernung von Wasserstoffatomen. Vielmehr führte die hohe Spannung zu einer induzierten Diffusion oder der Zerstörung des Moleküls.

Da die Dehydrogenisierung somit nicht zu einer Bekräftigung der aufgeführten These verwendet werden kann, soll ein Vergleich der Kondo-Temperatur, der Lage des überlagerten

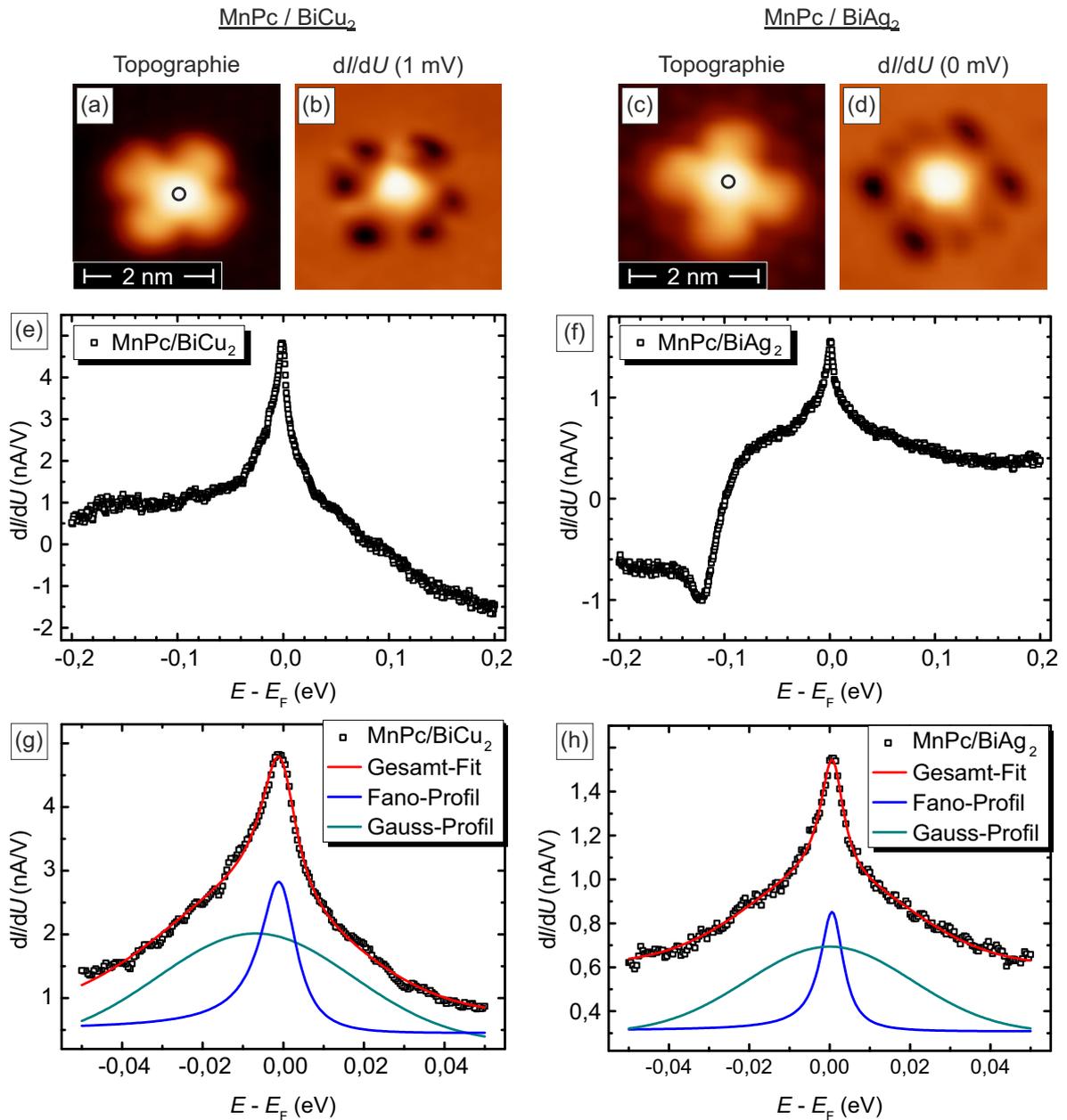


Abbildung 5.8: Merkmale am Zentralion von MnPc auf BiCu₂ und BiAg₂: Topographieaufnahmen von MnPc auf BiCu₂ (a) und BiAg₂ (c) und dazugehörige dI/dU -Karten in der Nähe des Fermi-Niveaus (b) u. (d) zeigen, dass die höchste Zustandsdichte jeweils am Zentralion von MnPc vorzufinden ist. Die Ursache hierfür ist ein ausgeprägtes Merkmal am Fermi-Niveau, das in der jeweiligen Punktspektroskopiekurve am Zentralion von MnPc auf BiCu₂ (e) und BiAg₂ (f) erkennbar ist. Das Merkmal lässt sich durch die Überlagerung eines Fano- und eines Gauss-Profiles annähern, wie in den Detailansichten (g) u. (h) zu sehen ist. Aus der Annäherung erhält man eine Kondo-Temperatur $T_{K, \text{BiCu}_2} = (44 \pm 3)$ K auf BiCu₂ und $T_{K, \text{BiAg}_2} = (28 \pm 3)$ K auf BiAg₂. [Stabilisierungsparameter: (a) & (b) $U = -0,5$ V; $I = 0,5$ nA $U_{\text{mod}} = 10$ mV; (c) & (d) $U = 0,2$ V; $I = 2,0$ nA $U_{\text{mod}} = 4$ mV; (e)-(h) $U = 0,2$ V; $U_{\text{mod}} = 1$ mV; $I = 0,5/1,0$ nA für (BiCu₂/BiAg₂)]

5 3d-Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküle auf Rashba-Systemen

Zustandes und des q -Wertes auf den beiden Substraten hinzugezogen werden. Wie bereits bei der Dehydrogenisierung von MnPc auf Ag(001) gezeigt wurde, ging mit einer Verkleinerung der Kondo-Temperatur eine Erhöhung des q -Wertes und eine Verschiebung des überlagerten d_{z^2} -Orbitals in Richtung unbesetzter Zustände einher. MnPc auf BiCu₂ besitzt eine Kondo-Temperatur von $T_{K, \text{BiCu}_2} = (44 \pm 3) \text{ K}$, einen q -Wert von $|q| = 12 \pm 6$ und der überlagerte Zustand besitzt sein Maximum bei $(-7 \pm 4) \text{ mV}$. Auf BiAg₂ fällt die Kondo-Temperatur mit $T_{K, \text{BiAg}_2} = (28 \pm 3) \text{ K}$ niedriger, der q -Wert mit $|q| = 29 \pm 15$ hingegen deutlich höher aus und der überlagerte Zustand ist mit seinem Maximum bei $(0 \pm 3) \text{ mV}$ weiter in Richtung unbesetzter Zustände verschoben. Die Korrelation zwischen den aufgeführten Parametern folgt somit gerade dem Trend, der bei der Dehydrogenisierung von MnPc auf Ag(001) festgestellt wurde. Dies stellt zwar keinen Beweis dar, aber es untermauert die These, dass die Resonanz und der überlagerte Zustand vom gleichen Orbital stammen, welches nach den Erkenntnissen von Kapitel 4 aller Wahrscheinlichkeit nach das d_{z^2} -Orbital ist.

Im Folgenden soll untersucht werden, wie die beiden Merkmale am Zentralion von MnPc am Beispiel von BiCu₂ auf eine Störung des Rashba-Systems reagieren, um daraus die Robustheit der Resonanz zu überprüfen und etwaige Korrelationen zwischen den aufgeführten Merkmalen und dem Rashba-Effekt zu untersuchen. Eine Störung des Rashba-Systems wird durch Defekte,

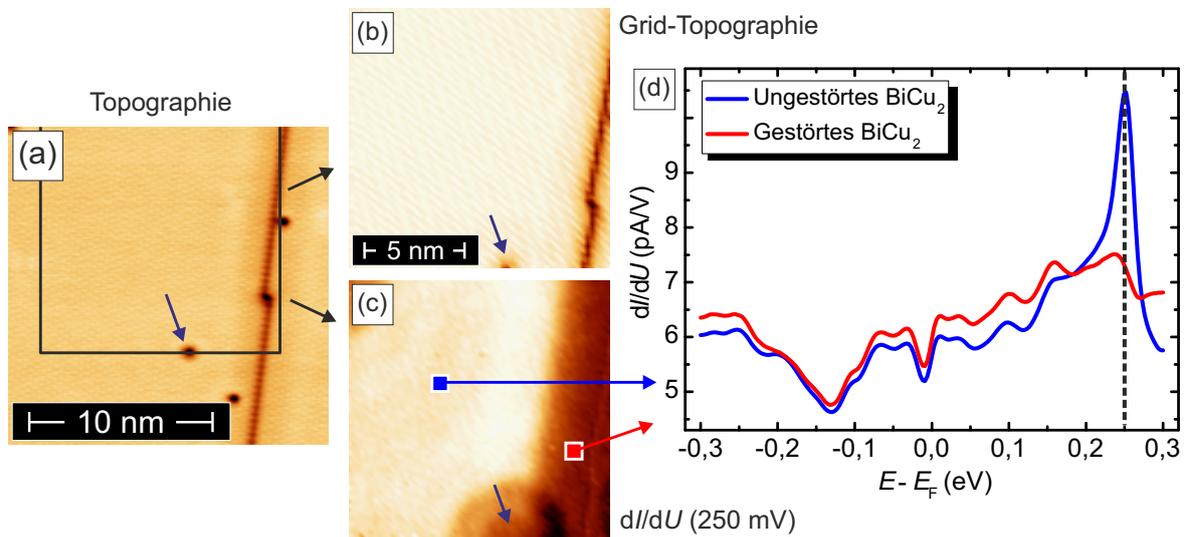


Abbildung 5.9: Lokale Störungen auf Rashba-Oberflächen am Beispiel von BiCu₂: Der viereckig markierte Bereich in der Übersichtstopographie (a) von BiCu₂ zeigt den Messbereich einer Gridspektroskopie an, aus der die Topographie (b) sowie eine dI/dU -Karte bei 250 mV (c) entnommen wurde. In der dI/dU -Karte, deren Energie gerade am Ansatz des Rashba-Bands von BiCu₂ gewählt wurde, ist eine Störung des Rashba-Systems in der Umgebung von Defekten (lila Pfeile) und Phasengrenzen (rechts in der Karte) an der unterschiedlichen Intensität zu erkennen. Eine gemittelte Spektroskopiekurve des gestörten und ungestörten Rashba-Systems (d) zeigt, dass die charakteristische Spitze bei 0,25 V nur auf dem ungestörten Bereich zu sehen ist. [Mess- und Stabilisierungsparameter: (a) $U = 1,0 \text{ V}$; $I = 2 \text{ nA}$; (b)-(d) $U = 0,3 \text{ V}$; $I = 2 \text{ nA}$; $U_{\text{mod}} = 5 \text{ mV}$]

Phasengrenzen zwischen zwei $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°-Bereichen und Stufenkanten verursacht [vgl. Abb. 5.9(a) und (b)]. Sie äußert sich darin, dass in einem Bereich von etwa 2,5 nm um die eben aufgeführten Störpotentiale die Rashba-Spitzen bei 250 meV in der Spektroskopie verschwinden, wie in Abb. 5.9(d) zu sehen ist. Der Bereich der Störungen lässt sich mit einer dI/dU -Karte bei 250 meV abbilden [vgl. Abb. 5.9(c)]. Während dunkle Stellen auf der Karte Bereiche anzeigen, in denen das Rashba-System gestört ist, erscheinen die ungestörten Orte durch die hohe Intensität der Rashba-Spitze deutlich heller. Wie genau die Störung der Bandstruktur in diesem Bereich aussieht, lässt sich mit Hilfe eines Rastertunnelmikroskops nicht feststellen, da mit einer Punktspektroskopie nur die projizierte Zustandsdichte ermittelt werden kann.

Der Einfluss dieser Störung auf die MnPc-Moleküle lässt sich überprüfen, indem man zunächst eine Punktspektroskopie am Zentralion von MnPc auf dem ungestörten Rashba-System aufzeichnet [vgl. Abb. 5.10(a)]. Anschließend wird das Molekül in die Nähe einer Phasengrenze

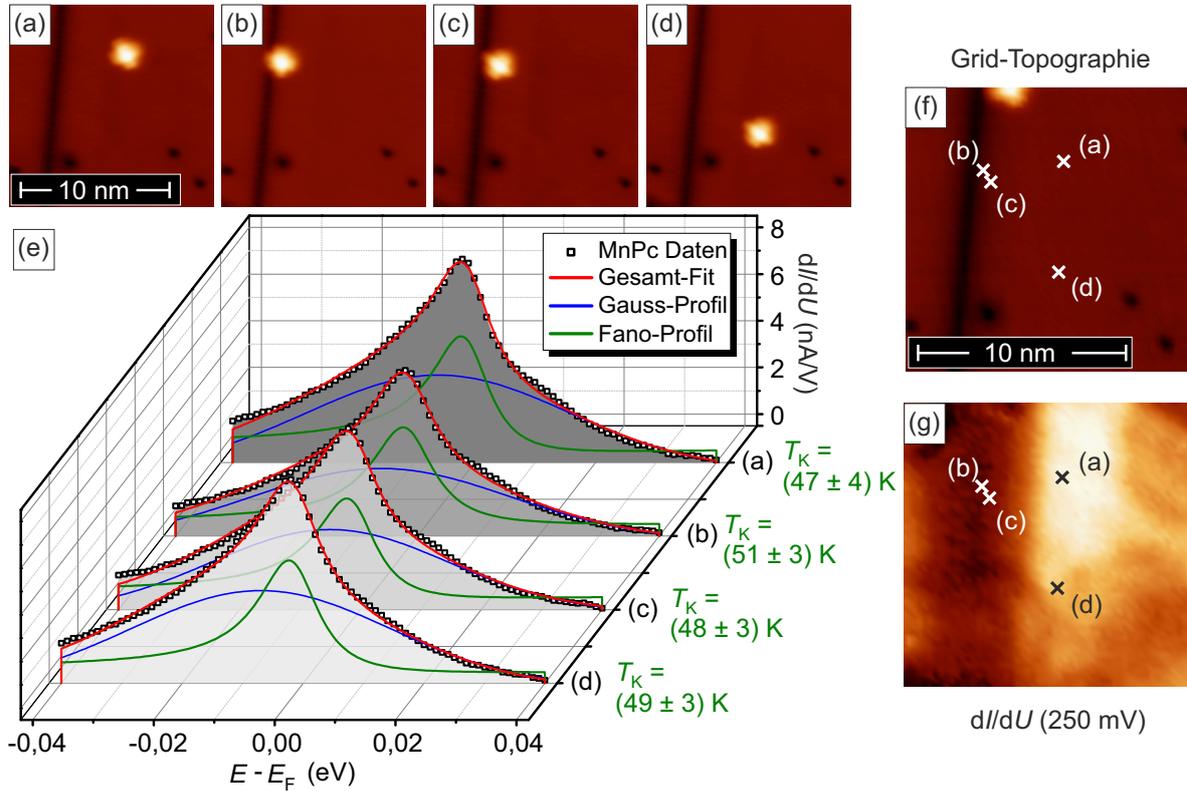


Abbildung 5.10: Einfluss der lokalen Störung des Rashba-Systems BiCu_2 auf die Zentralionresonanz von MnPc: Ein MnPc-Molekül wurde auf verschiedene Positionen des Substrats (a)-(d) verschoben, an denen jeweils eine Punktspektroskopie vom Zentralion des MnPc-Moleküls aufgezeichnet wurde. Die Spektroskopiedaten (e) wurden mit der Überlagerung (rot) aus einem Gauss- (blau) und Fano-Profil (grün) angenähert. Um die Störung des Rashba-Systems zu ermitteln, wurde eine Gridspektroskopie aufgenommen, aus der die Topographie und eine dI/dU -Karte bei 250 meV entnommen wurde. Die Kreuze markieren die Positionen des MnPc-Moleküls. [Mess- und Stabilisierungsparameter: (a)-(d) $U = 0,2$ V; $I = 1$ nA; (e) $U = 0,1$ V; $I = 1$ nA; $U_{\text{mod}} = 1$ mV; (f) & (g) $U = 0,3$ V; $I = 1$ nA; $U_{\text{mod}} = 5$ mV]

verschoben (b), um ebenfalls auf dem gestörten Rashba-System das gleiche MnPc-Molekül zu untersuchen. Die Verschiebung der Moleküle erfolgt bei einer Tunnelspannung von etwa 2 V. Bei dieser Spannung werden die Moleküle von der Spitze des Rastertunnelmikroskops abgestoßen und können somit durch eine Annäherung der Spitze an das Molekül auf der Probenoberfläche bewegt werden. Um die Authentizität der ermittelten Daten zu bekräftigen, wurde das Molekül noch an zwei weiteren Orten untersucht. Die Punktspektroskopiekurven von MnPc, die an den vier Orten aufgezeichnet wurden, wurden durch die Überlagerung eines Gauss- und Fano-Profiles angenähert und sind in Abb. 5.10(e) aufgeführt. Ein Abgleich der spektroskopischen Daten mit der Störung des Rashba-Systems ist anhand der dI/dU -Karte bei 250 meV möglich [vgl. Abb. 5.10(g)], in der die vier Positionen des MnPc-Moleküls mit Kreuzen markiert sind. In Analogie zu Abb. 5.9(d) stellen dunkle (helle) Bereiche in dieser dI/dU -Karte Orte des (un)gestörten Rashba-Systems dar.

Die Daten aller vier Spektroskopiekurven legen nahe, dass kein signifikanter Unterschied zwischen einem MnPc auf dem gestörten und dem ungestörten Rashba-System besteht. An jedem ermittelten Ort lassen sich die Spektroskopiekurven nur durch die Überlagerung zweier Funktionen reproduzieren. Die daraus ermittelten Kondo-Temperaturen sind im Rahmen des Fehlers vergleichbar. Die Resonanz am Zentralion von MnPc zeigt sich somit robust gegen eine Störung der BiCu₂-Oberflächenlegierung. Ein Einfluss des Rashba-Systems auf die Kondo-Temperatur lässt sich zumindest an dieser Untersuchung nicht erkennen.

Zusammengefasst zeigt MnPc auf BiCu₂ und BiAg₂ am Zentralion zwei sich überlagernde Effekte. Die Ähnlichkeit mit MnPc auf Ag(001) und die relativ schmale Linienbreite des einen Merkmals deutet darauf hin, dass es sich vermutlich um eine Kondo-Abschirmung und einen orbitalen Zustand handelt. Eine Störung der Oberfläche durch Defekte und Phasengrenzen zeigte keinen signifikanten Einfluss auf diese beiden Merkmale.

5.4 Ligandenzustände von MnPc

Die Adsorption von MnPc auf BiCu₂ zeichnet sich, wie im späteren Verlauf dieses Kapitels noch gezeigt wird, durch eine große Vielzahl an Merkmalen und Zuständen am Ort des Liganden aus, deren Ursprung ohne ein Vergleichssystem schwierig zu analysieren ist. Aus diesem Grund werden zunächst die elektronischen Eigenschaften von FePc auf BiCu₂ vorgestellt, da dieses Molekül eine deutlich geringere Anzahl an Zuständen auf dem Liganden aufweist. Weiterhin lassen sich diese Zustände sehr leicht an ihrer räumlichen Verteilung identifizieren, da sehr ähnliche räumliche Verteilung auch bei Zuständen von verschiedenen Phthalocyanin-Molekülen auf Edelmetalloberflächen, wie Ag(111), Au(111) [59] oder Ag(001) (vgl. Kapitel 4.2) vorzufinden sind. Die gewonnenen Ergebnisse von FePc auf BiCu₂ werden anschließend dazu verwendet, die komplexe elektronische Struktur von MnPc auf BiCu₂ zu analysieren.

5.4.1 Ligandenzustände von FePc auf BiCu₂

Die Spektroskopiekurve in Abb. 5.11(a), die am Ort des Liganden von FePc aufgezeichnet wurde, ist geprägt von drei Merkmalen. Das HOMO (a_{1u}) von FePc liegt bei $-0,8\text{ eV}$ und weist die für dieses Orbital typische Verteilung der Elektronen [vgl. Abb. 5.11(c)] mit acht Intensitätsmaxima auf, deren Ursprung auf ein delokalisiertes π -Elektronensystem der inneren acht Kohlenstoffatome zurückzuführen ist [92]. Etwa $1,7\text{ eV}$ höher in der Energie befindet sich das LUMO ($2e_g$) des FePc-Moleküls, welches an der räumlichen Struktur des Zustandes in Abb. 5.11(e) identifiziert werden kann. Das dritte Merkmal liegt energetisch zwischen den beiden letztgenannten Zuständen bei etwa $-0,18\text{ eV}$. Die räumliche Verteilung der Elektronendichte bei dieser Energie [vgl. Abb. 5.11(d)] besitzt sehr starke Ähnlichkeiten mit Grenzschichtresonanzen von Phthalocyanin-Molekülen auf Ag(001) (vgl. IR2 in Kap. 4.2) und anderen Substraten [59]. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich bei diesem Zustand von FePc bei $-0,18\text{ eV}$ um eine Grenzschichtresonanz handelt.

5.4.2 Überblick über die Ligandenzustände von MnPc auf BiCu₂

Nach dieser kurzen Vorstellung des Vergleichssystems FePc folgt im weiteren Verlauf die Analyse von MnPc auf BiCu₂ in Hinblick auf die Zustände und Merkmale am Liganden des

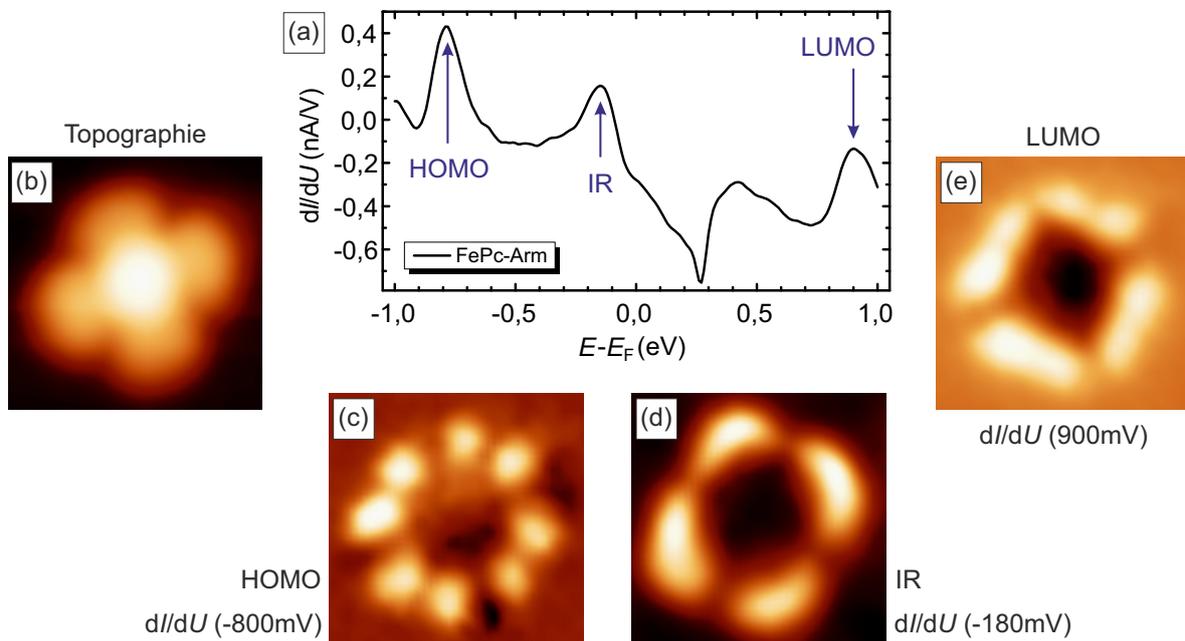


Abbildung 5.11: Überblick über die elektronischen Zustände am Ort des Liganden von FePc: Die Spektroskopiekurve (a), die über alle Arme des in (b) gezeigten Moleküls gemittelt wurde, zeigt die Existenz von drei Zuständen. Dabei handelt es sich um das HOMO (c), eine Grenzschichtresonanz IR (d) und das LUMO (e) des FePc-Moleküls. [Stabilisierungsparameter: $I = 1\text{ nA}$ (a)-(c) $U = -1,0\text{ V}$; $U_{\text{mod}} = 10\text{ mV}$; (d) $U = 0,2\text{ V}$; $U_{\text{mod}} = 4\text{ mV}$; (e) $U = 1,0\text{ V}$; $U_{\text{mod}} = 10\text{ mV}$]

5 3d-Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküle auf Rashba-Systemen

Moleküls, die in Abb. 5.12 dargestellt sind. Drei Spektroskopiekurven zeigen die besetzten (a) sowie unbesetzten (b) Zustände und die Merkmale am Fermi-Niveau (c) des Moleküls. Für die Analyse wurde die Topographie des Moleküls (d) sowie dI/dU -Karten (e)-(l) von

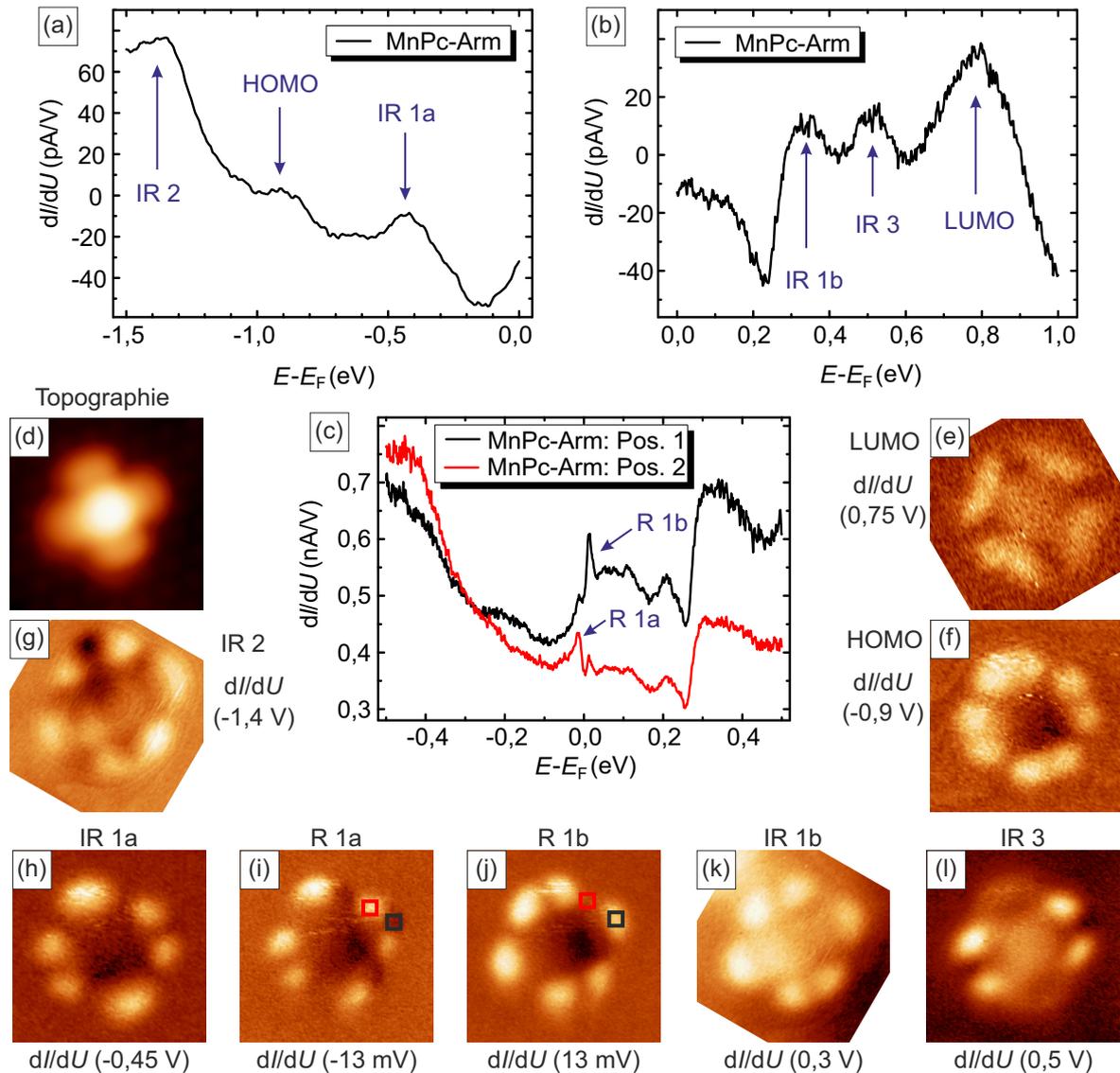


Abbildung 5.12: Übersicht über die Ligandenzustände und -resonanzen von MnPc auf BiCu_2 : Eine gemittelte Übersichtsspektroskopie über die besetzten Zustände (a), eine Punktspektroskopie der unbesetzten Zuständen (b), sowie zwei Punktspektroskopiekurven (c), aufgezeichnet in höherer energetischer Auflösung an den in (i) und (j) farblich markierten Bereichen, zeigen eine große Vielzahl von Zuständen und Resonanzen bei MnPc. Die dI/dU -Karten (d)-(l) zeigen die räumliche Verteilung des LUMOs (e), des HOMOs (f), der Resonanzen R 1a (i) und R 1b (j) und der übrigen Zustände (IR 1a, IR 1b, IR 2, IR 3), die vermutlich Grenzschichtresonanzen darstellen. [Stabilisierungsparameter: (a) $U = -1,5 \text{ V}$; $I = 0,2 \text{ nA}$ $U_{\text{mod}} = 15 \text{ mV}$; (b) $U = 1,0 \text{ V}$; $I = 0,1 \text{ nA}$ $U_{\text{mod}} = 20 \text{ mV}$; (c) $U = -0,5 \text{ V}$; $I = 0,5 \text{ nA}$; $U_{\text{mod}} = 4 \text{ mV}$; (d)-(l): Die dI/dU -Karten wurden an der jeweils angegebenen Spannung stabilisiert. Die Tunnelströme und Modulationsspannungen wurden je nach energetischer Lage variiert.]

den jeweiligen Merkmalen erstellt. Aufgrund von induzierten Diffusionsprozessen während der Messung und der Tatsache, dass nicht alle Messungen am selben Molekül erfolgten, wurden die dI/dU -Karten so arrangiert, dass das untersuchte MnPc-Molekül in die gleiche Richtung orientiert ist.

Der Zustand bei etwa 0,8 eV lässt sich anhand seiner räumlichen Verteilung [vgl. Abb. 5.12(e)] als das LUMO ($2e_g$) von MnPc identifizieren. Diese These wird durch die energetische Nähe zum LUMO von FePc untermauert, da MnPc und FePc sich lediglich geringfügig in der Elektronenanzahl am Zentralion unterscheiden und dadurch der Ladungstransfer und die Hybridisierung des jeweiligen Liganden mit dem Substrat, welche beide für die energetische Lage des Orbitals verantwortlich sind, bei beiden Molekülen ähnlich sein sollte.

Das HOMO (a_{1u}) von MnPc befindet sich mit hoher Wahrscheinlichkeit bei $-0,9$ eV. Die räumliche Verteilung [vgl. Abb. 5.12(f)] zeigt wiederum die acht Positionen mit hoher Intensität, die jedoch nicht immer alle getrennt aufgelöst werden konnten. Abhängig von der Messspitze erscheinen die beiden dicht beieinander liegenden Merkmale dann als ein zusammenhängendes. Dies könnte dadurch bedingt sein, dass die Zustände bei $-0,45$ eV und $-1,4$ eV, bei denen jeweils nur sechs Orte hoher Intensität beobachtet werden, die Messung des energetisch nahegelegenen HOMOs stören. Die These, dass der Zustand bei $-0,9$ eV tatsächlich das HOMO des MnPc-Moleküls ist, wird durch die energetische Separation des HOMOs und LUMOs bekräftigt. Diese fällt bei den beiden Molekülarten MnPc und FePc mit $1,6 - 1,7$ eV annähernd gleich aus, was aufgrund der sehr ähnlichen elektronischen Struktur von MnPc und FePc auch zu erwarten ist.

5.4.3 Vorstellung der Grenzsichtresonanzen von MnPc auf BiCu₂

Obwohl bei der energetischen Lage und der räumlichen Verteilung der HOMOs und LUMOs beider Molekülarten kein großer Unterschied zu sehen ist, zeigt sich sehr wohl, dass dieser kleine Unterschied von etwa einem Elektron in der d -Schale große Wirkung auf die Liganden der Moleküle haben kann. So unterscheiden sich beide Molekülarten sehr stark in der Anzahl der Merkmale, die energetisch zwischen dem gerade ermittelten HOMO und LUMO liegen. Während bei FePc eine Grenzsichtresonanz bei $-0,18$ eV vorzufinden ist, zeichnet sich MnPc durch fünf Merkmale in diesem Energiebereich aus. Das Merkmal IR 3 bei 0,5 eV stellt vermutlich eine Grenzsichtresonanz dar und wird im Folgenden nicht näher betrachtet. Die anderen vier Merkmale, nämlich IR 1a, IR 1b, R 1a und R 1b, sind mit hoher Wahrscheinlichkeit miteinander verknüpft, wie im Folgenden noch dargelegt wird. Die energetische Breite der beiden Merkmale bei $-0,45$ eV (IR 1a) und 0,3 eV (IR 1b) liegt in der Größenordnung von 0,1 eV. Solche Werte findet man ebenfalls für molekulare Zustände (HOMO und LUMO) von FePc und MnPc auf BiCu₂ [vgl. Abb. 5.11(a) bzw. 5.12(a) u. (b)], was darauf hin deutet, dass es sich bei diesen beiden Merkmalen ebenfalls um Zustände handelt. Dahingegen weisen die anderen beiden Merkmale R 1a und R 1b deutlich geringere Halbwertsbreiten auf. Ihre energetische Lage in der Nähe der Fermi-Energie und ihre energetische Breite spricht dafür,

dass es sich wahrscheinlich um Anregungen oder Resonanzen handelt. Die räumliche Verteilung von IR 1a und R 1a, sowie von IR 1b und R 1b zeigen jeweils sehr starke Ähnlichkeiten, wie in Abb. 5.12(h)-(k) zu sehen.

Um dieses Verhalten erklären zu können, bedarf es einer kurzen Wiederholung und Erläuterung der typischen Merkmale einer Kondo-Abschirmung bei Orbitalen von Atomen und delokalisierten π -Elektronensystemen von Molekülen. Wie bereits in Kapitel 2.3 vorgestellt wurde, sieht man bei einem Atom, welches eine Kondo-Abschirmung aufweist, drei Merkmale in der Spektroskopiekurve. Das halb besetzte Orbital, welches unter dem Fermi-Level liegt, die Kondo-Resonanz am Fermi-Niveau, und das vollständig besetzte Orbital, welches aufgrund der Coulombabstoßung energetisch von dem halb besetzten Orbital getrennt ist und über der Fermi-Energie liegt. Betrachtet man die räumliche Verteilung der eben aufgeführten drei Merkmale, weisen alle drei eine erhöhte Intensität am Ort des Atoms auf.

Anders sieht die räumliche Verteilung der Zustände aus, wenn es sich nicht um das Orbital eines Atoms handelt, sondern um ein delokalisiertes π -Elektronensystem, welches eine Kondo-Abschirmung induziert. Wie bei CuPc auf Ag(001) in der Arbeit von Mugarza *et al.* [63] zu sehen ist, besitzt das halb und das vollständig besetzte LUMO sowie die Kondo-Resonanz dieses Orbitals eine unterschiedliche räumliche Verteilung. Die Ursache hierfür liegt vermutlich darin, dass sich die Elektronen im halb besetzten Orbital so verteilen, dass der Energiegewinn durch die Hybridisierung mit dem Substrat maximiert wird. Bringt man das zweite Elektron in das Orbital, wird es sich so verteilen, dass es den übrigen Raum des delokalisierten Orbitals füllt, um die Coulombabstoßung zu minimieren. Somit unterscheiden sich das halb und das vollständig besetzte delokalisierte π -Elektronensystem in ihrer räumlichen Verteilung. Die Daten von Mugarza *et al.* [63] legen weiterhin nahe, dass die räumliche Verteilung der Kondo-Resonanz gerade eine Überlagerung aus dem halb und vollständig besetzten Zustand darstellt.

Betrachtet man unter den eben aufgeführten Gesichtspunkten die Merkmale von MnPc, so könnte es sich um eine partiell gefüllte Grenzschichtresonanz handeln, deren halb besetzter Zustand IR 1a bei $-0,45$ eV und vollständig besetzter Zustand IR 1b bei $0,3$ eV liegt. Um diese These zu bekräftigen, wurde die räumliche Verteilung dieser beiden Zustände mit einem Grafikprogramm überlagert und mit der Grenzschichtresonanz von FePc verglichen, wie in Abb. 5.13 zu sehen ist. Offensichtlich reproduziert der summarische Zustand sehr gut die Grenzschichtresonanz von FePc (vgl. die rechten beiden Paneele). Dies lässt zwei Schlüsse zu. Zum einen entstammen die Zustände bei $-0,45$ eV und $0,3$ eV wohl einer Grenzschichtresonanz. Zum anderen haben diese beiden Zustände vermutlich ihren Ursprung in derselben Grenzschichtresonanz, da erst die Überlagerung beider Zustände IR 1a und IR 1b die Grenzschichtresonanz von FePc wiedergibt. Diese Analyse legt die Vermutung nahe, dass es sich bei den beiden spektroskopischen Merkmalen um eine halb bzw. vollständige besetzte Grenzschichtresonanz handelt.

Diese These lässt sich noch weiter bekräftigen, wenn man die energetische Separation der

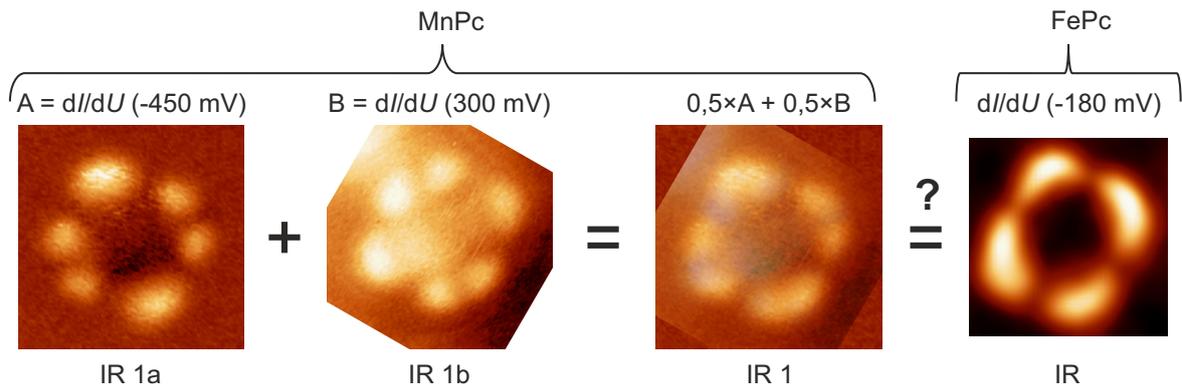


Abbildung 5.13: Grafische Überlagerung der Grenzschnittresonanzen IR 1a und IR 1b: Mit Hilfe eines Grafikprogramms wurde die räumliche Verteilung der Grenzschnittresonanz IR 1a, die energetisch bei $-0,45$ eV liegt, mit der räumlichen Verteilung der Grenzschnittresonanz IR 1b überlagert. Das überlagerte Bild zeigt starke Ähnlichkeiten mit der Grenzschnittresonanz von FePc und untermauert damit die These, dass die Grenzschnittresonanzen IR 1a und IR 1b die halb bzw. vollständig besetzte Grenzschnittresonanz IR darstellen.

beiden Zustände betrachtet, die in diesem System etwa $0,75$ eV beträgt. Dieser Wert liegt im Bereich der Coulombenergie in delokalisierten Systemen, wie ein Vergleich mit den Daten von Mugarza *et al.* [63] nahe legt, die eine Coulombenergie von $0,65$ eV im delokalisierten LUMO von CuPc auf Ag(001) zeigen. Da die räumliche Ausdehnung und die energetische Separation der halb und vollständig besetzten Zustände in beiden Systemen vergleichbar sind, bestätigt auch dieser Vergleich, dass es sich bei den Zuständen von MnPc auf BiCu₂ um eine halb und vollständig besetzte Grenzschnittresonanz handelt, die energetisch durch die Coulombenergie voneinander getrennt sind.

Während der Zustand der halb besetzten Grenzschnittresonanz unterhalb des Fermi-Niveaus sitzt, befindet sich der Zustand der vollständig besetzten Grenzschnittresonanz oberhalb des Fermi-Niveaus. Die Grenzschnittresonanz ist somit etwa halb gefüllt und der daraus resultierende unkompenzierte Spin kann bei geeigneter Hybridisierung der Grenzschnittresonanz mit der Oberflächenlegierung durch die Substratelektronen abgeschirmt werden, was zur Ausbildung einer Kondo-Resonanz am Fermi-Niveau führt. Eine derartige Resonanz wird auch für das hier aufgeführte System am Fermi-Niveau beobachtet, wie in Abb. 5.14 zu sehen ist.

Diese Resonanz zeigt einige Besonderheiten, die im Folgenden aufgeführt und analysiert werden. In Abb. 5.14(b) sieht man eine dI/dU -Karte des MnPc-Moleküls bei 14 meV, die aus einer Gridspektroskopie entnommen wurde. In dieser Karte sind 6 Orte hoher Intensität zu erkennen. An jedem dieser Orte, wie exemplarisch an Position 1 aufgeführt ist, zeigt sich in der Spektroskopiekurve eine Resonanz (R 1b) [vgl. Abb. 5.14(c)], die um $\Delta = (11 \pm 2)$ meV vom Fermi-Niveau in Richtung unbesetzter Zustände verschoben ist. Die energetische Verschiebung wurde aus der Annäherung dieser Resonanz, die in hoher Energieauflösung in Abb. 5.14(d) gezeigt ist, mit der Überlagerung aus einem Fano-Profil und einer verbreiterten Stufen-

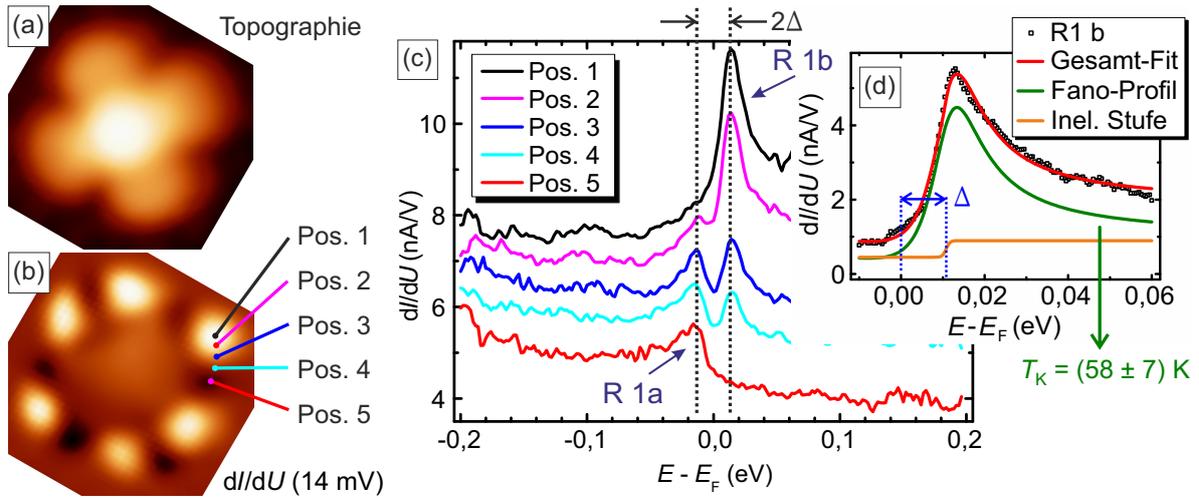


Abbildung 5.14: Aufgespaltene Resonanz R 1a und R 1b am Fermi-Niveau von MnPc auf BiCu₂: Aus einer Gridspektroskopie wurde die Topographie (a) und eine dI/dU -Karte des MnPc-Moleküls bei 14 meV (b) entnommen. In der dI/dU -Karte sind fünf Positionen markiert, an denen jeweils eine Spektroskopiekurve (c) entnommen wurde. Wegen der besseren Übersichtlichkeit sind die Kurven jeweils um 0,5 nA/V gegeneinander verschoben. Eine Messung der Resonanz R1 b in hoher Energieauflösung ist in Abb. (d) dargestellt. Die Daten wurden mit einer Überlagerung aus einem Fano-Profil und einer verbreiterten Stufenfunktion angenähert, wodurch man eine Kondo-Temperatur von $T_K = (58 \pm 7)$ K. [Stabilisierungsparameter: (a)-(c) $U = 0,2$ V; $I = 1$ nA $U_{\text{mod}} = 4$ mV; (d) $U = -0,2$ V; $I = 1$ nA $U_{\text{mod}} = 1$ mV]

funktion bestimmt. Die Ursache der letztgenannten Funktion ist vermutlich ein inelastischer Tunnelprozess, dessen Ursprung im späteren Verlauf dieses Kapitels erläutert wird. Aus dieser Annäherung lässt sich ebenfalls die Kondo-Temperatur der Resonanz extrahieren, die einen Wert von $T_K = (58 \pm 7)$ K aufweist. Betrachtet man die Punktspektroskopie an Position 5, die gerade an einem Ort minimaler Intensität der dI/dU -Karte aufgezeichnet wurde, ist statt der eben aufgeführten Resonanz in der Spektroskopie eine Resonanz (R 1a) bei etwa -11 meV zu erkennen. In dem Zwischenbereich (Position 2-4) der eben aufgeführten Orte ergibt sich eine Überlagerung der beiden Resonanzen, deren Intensität vom Abstand zu den Positionen 1 und 5 abhängt. Bewegt man sich von Position 1 zu 5, so nimmt die Intensität der Resonanz R 1b stetig ab und die der Resonanz R 1a stetig zu.

Zusammengefasst sieht man also zwei Resonanzen, die um $2\Delta_{\text{BiCu}} = (22 \pm 4)$ meV voneinander getrennt sind und symmetrisch um das Fermi-Niveau angeordnet liegen. Der energetische Abstand zwischen den beiden Resonanzen ändert sich an keiner Position in der aufgeführten Gridspektroskopie. Lediglich die Intensität der beiden Peaks zeigt eine räumliche Variation. Um die räumliche Verteilung der beiden Resonanzen zu vergleichen, wurden zwei dI/dU -Karten bei -13 meV bzw. 13 meV aufgezeichnet. Diese sind in Abb. 5.15(c) und (d) aufgeführt. Ein Vergleich der Karten zeigt, dass die maximale Intensität der beiden Resonanzen nie am gleichen Ort ist. Bewegt man sich in einer kreisförmigen Bahn auf dem Liganden des MnPc-Moleküls, zeigt sich ein stetiger Wechsel zwischen der Resonanz R 1a und R 1b.

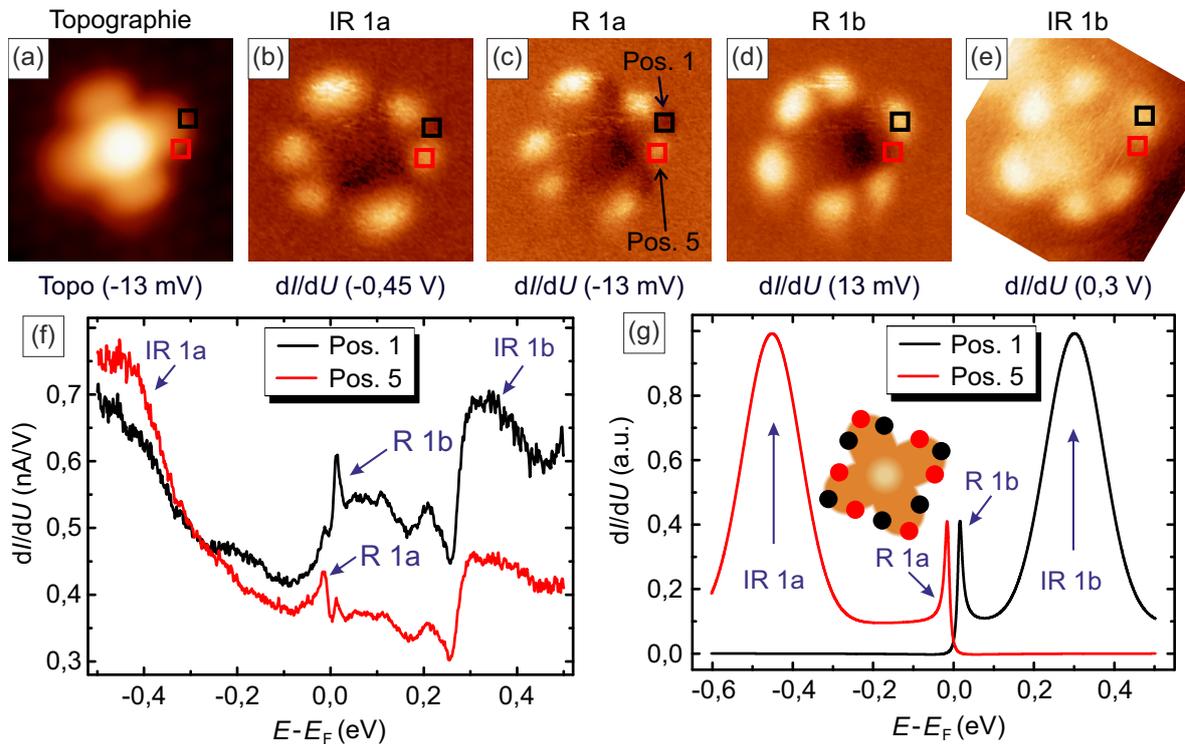


Abbildung 5.15: Vergleich der räumlichen Verteilung der Resonanzen am Fermi-Niveau mit den Grenzschichtresonanzen von MnPc auf BiCu₂: Die vier dI/dU (b)-(e) zeigen die räumliche Verteilung der halb besetzten Grenzschichtresonanz IR 1a (b), der beiden Resonanzen am Fermi-Niveau R 1a (c) und R 1b (d) und der vollständig besetzten Grenzschichtresonanz IR 1b (e). Spektroskopiekurven an den hohen Intensitäten der dI/dU -Karten sind in Abb. (f) aufgeführt. Die Korrelation zwischen den Spektroskopiekurven und den dI/dU -Karte ist in dem schematischen Modell (g) zusammengefasst. Dabei zeigen die im Molekülmodell mit schwarz und rot markierten Kreisen die Bereiche an, an denen das schwarze bzw. rote Modell der Spektroskopiekurve zu sehen ist. [Stabilisierungsparameter: Die Topographie (a) und die dI/dU -Karten (b)-(e) wurden an der jeweils angegebenen Spannung stabilisiert. Die Tunnelströme und Modulationsspannungen wurden je nach energetischer Lage variiert. (f) $U = -0,5$ V; $I = 0,5$ nA; $U_{\text{mod}} = 4$ mV]

Ein weiteres Merkmal dieser beiden Resonanzen ist die Tatsache, dass ihre räumliche Verteilung mit der des halb bzw. vollständig besetzten Zustands korreliert. Wie in Abb. 5.15(b) und (c) zu sehen ist, besitzt die Resonanz R 1a die gleiche räumliche Verteilung wie die halb besetzte Grenzschichtresonanz IR 1a. Die andere Resonanz R 1b und die vollständig besetzte Grenzschichtresonanz IR 1b zeigen ebenfalls die gleiche räumliche Verteilung [vgl. Abb. 5.15(d) und (e)]. Diese räumlichen Korrelationen sind in dem schematischen Modell in Abb. 5.15(g) zusammengefasst. Die Einfügung in dieser Grafik zeigt ein Molekül, an dem jeweils die Orte der Zustände IR 1a und IR 1b sowie der Resonanzen R 1a und R 1b mit roten und schwarzen Kreisen markiert sind. Das dazugehörige Modell der Zustandsdichte ist in der jeweiligen Farbe aufgeführt.

Bevor ein möglicher Erklärungsansatz für das Verhalten der beschriebenen Resonanzen dargelegt wird, sollen noch in sehr kurzer Form die Ligandenzustände von MnPc auf BiAg₂ in

der Nähe des Fermi-Niveaus vorgestellt werden, da diese sehr starke Ähnlichkeiten mit den gerade behandelten Grenzschichtresonanzen IR 1a und IR 1b von MnPc auf BiCu₂ zeigen.

5.4.4 Vorstellung der Grenzschichtresonanz von MnPc auf BiAg₂

In der Nähe der Fermi-Energie sieht man bei MnPc auf BiAg₂ zwei Zustände Z 1a und Z 1b, die jeweils bei etwa 0,28 eV und -0,4 eV liegen [vgl. Abb. 5.16(a)]. Der letztgenannte Wert stellt lediglich eine obere Schranke dar, da das Maximum des Zustands in dem Energieintervall nicht zu sehen ist. Der Spannungsbereich wurde auf dieses Intervall eingeschränkt, da betragsmäßig höhere Spannungen zur unbeabsichtigten Diffusion des Moleküls führen. Ein repräsentatives Bild der räumlichen Verteilung dieser beiden Zustände ist in Abb. 5.16(c) und (d) dargestellt. Eine grafische Überlagerung der räumlichen Verteilung beider Zustände führt wie im Falle von

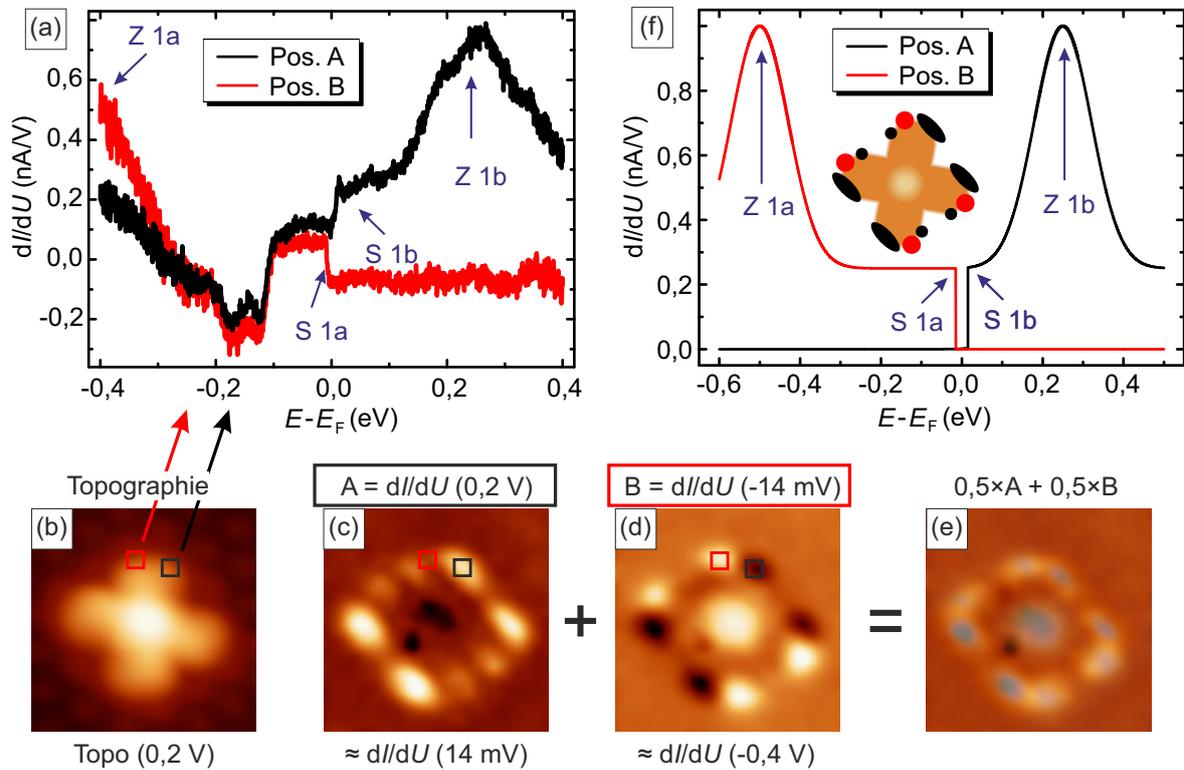


Abbildung 5.16: Grenzschichtresonanz von MnPc auf BiAg₂: Zwei Spektroskopiekurven (a), die jeweils am schwarz und rot markierten Ort der Topographie (b) aufgezeichnet wurden, zeigen die Existenz von zwei Zuständen Z 1a und Z 1b und zwei Stufen S 1a und S 1b. Die räumliche Verteilung dieser Zustände und Stufen ist durch die dI/dU -Karten bei 0,2 V (c) und -14 mV (d) charakterisiert. Dabei repräsentiert jeweils die dI/dU -Karte bei 0,2 V die räumliche Verteilung des Zustandes Z 1b und der Stufe S 1b und die dI/dU -Karte bei -14 mV die räumliche Verteilung des Zustandes Z 1a und der Stufe S 1a. Überlagert man die beiden dI/dU -Karten mit einem Grafikprogramm (e), erhält man die typische räumliche Verteilung einer Grenzschichtresonanz. Die Korrelation zwischen den Spektroskopiekurven und den dI/dU -Karte ist im schematischen Modell (f) zusammengefasst. [Stabilisierungsparameter: (a) $U = -0,4$ V; $I = 0,5$ nA; $U_{\text{mod}} = 1$ mV; (b)-(d) $U = 0,2$ V; $I = 2,0$ nA; $U_{\text{mod}} = 4$ mV]

MnPc auf BiCu₂ zur typischen Form einer Grenzschichtresonanz (e). Dies lässt auch bei MnPc auf BiAg₂ den Schluss zu, dass es sich bei den beiden Zuständen um eine halb und vollständig besetzte Grenzschichtresonanz handelt.

In Analogie zu MnPc auf BiCu₂ treten auch bei MnPc auf BiAg₂ zwei Merkmale S 1a und S 1b in unmittelbarer Nähe zum Fermi-Niveau auf. Im Unterschied zu den Beobachtungen von MnPc auf BiCu₂ stellt das jeweilige Merkmal auf BiAg₂ am Fermi-Niveau keine Resonanz sondern eine Stufenfunktion dar. Die beiden Merkmale sind wieder symmetrisch um das Fermi-Niveau angeordnet und weisen einen energetischen Abstand von $2\Delta_{\text{BiAg}} = (17 \pm 4)$ meV auf. Die räumliche Verteilung der beiden Merkmale ist jeweils mit einer der beiden Zustände Z 1a oder Z 1b korreliert. Aufgrund dieser Korrelation wurde nur jeweils eine dI/dU -Karte in Abb. 5.16(c) und (d) aufgeführt, die repräsentativ sowohl für den Zustand als auch die Resonanz steht. Die Korrelation sieht man in der Punktspektroskopie in Abb. 5.16(a), in der die Stufe S 1a mit einem größeren Anstieg der Zustandsdichte bei $-0,4$ V (Z 1a) einhergeht und nur in der schwarzen Kurve der Zustand Z 1b und die Resonanz S 1b zu sehen ist. Die gewonnenen Erkenntnisse sind in einem schematischen Modell in Abb. 5.16(f) zusammengefasst, in dem die räumliche Verteilung der Merkmale in unterschiedlichen Farben in ein Molekülmodell eingezeichnet ist und zusätzlich der Verlauf der Zustandsdichte an den jeweiligen Orten aufgeführt ist.

5.4.5 Interpretationsansatz zur Erklärung des Grenzschichtresonanz-Verhaltens von MnPc auf BiCu₂ und BiAg₂

In Abb. 5.17 sind nochmals die beiden Modelle von MnPc auf BiCu₂ und BiAg₂ aufgeführt, in denen alle wesentlichen experimentellen Eigenschaften schematisch zusammengefasst sind, für die im Folgenden ein Erklärungsansatz geliefert wird. Auf beiden Substraten zeigt MnPc am Ort des Liganden je einen Zustand oberhalb (IR 1b bzw. Z 1b) und unterhalb der Fermi-Energie (IR 1a bzw. Z 1a). Wie bereits zuvor ausführlich dargelegt wurde, stellt der jeweils letztgenannte Zustand eine halb besetzte und der andere Zustand eine vollständig besetzte Grenzschichtresonanz dar. Die energetische Separation der beiden Zustände IR 1a und IR 1b bzw. Z 1a und Z 1b wird durch die Coulombabstoßung der Elektronen verursacht und ist ein Indikator dafür, dass die Grenzschichtresonanz in beiden Fällen partiell gefüllt ist. Somit könnte auf beiden Substraten ein Kondo-Effekt existieren, der sich durch eine Kondo-Resonanz am Fermi-Niveau manifestiert. Derartige Resonanzen sind jedoch nur bei MnPc auf BiCu₂ vorzufinden. Bei MnPc auf BiAg₂ sind in der Spektroskopie am Fermi-Niveau lediglich Stufen zu sehen, die im Allgemeinen ein Indiz für inelastische Tunnelprozesse darstellen (s.a. Kap. 2.1.5). Die Gemeinsamkeit in beiden Fällen besteht jedoch darin, dass jeweils zwei Merkmale symmetrisch um das Fermi-Niveau angeordnet sind und beide Merkmale räumlich in ihrer Intensität variieren.

Dieses Verhalten lässt sich mit einem Modell aus magnetisch aufgespaltener Grenzschichtresonanz und einer räumlich variierenden Auswahlregel bzw. einem räumlich variierenden Spinfilter

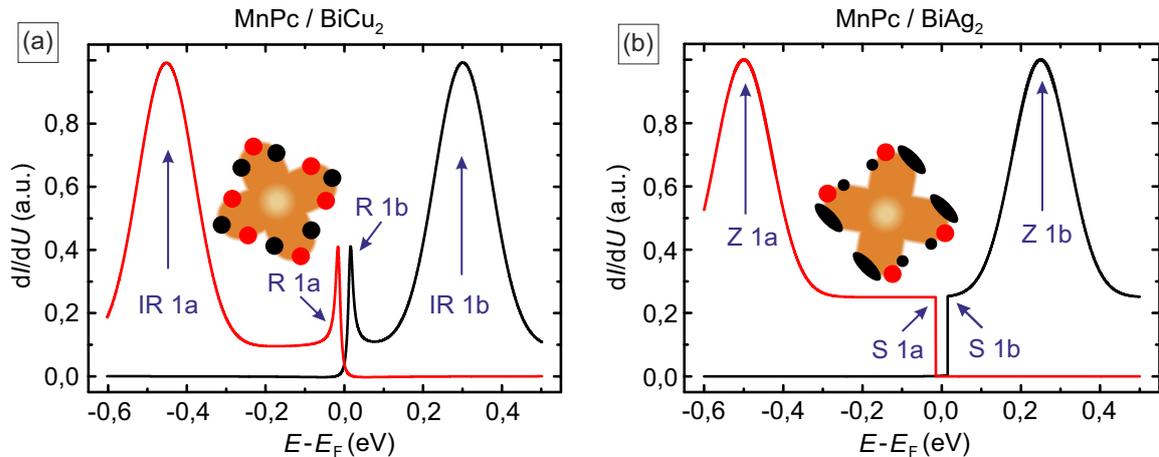


Abbildung 5.17: Schematische Modelle der partiell gefüllten Grenzschnittresonanz von MnPc auf BiCu₂ und BiAg₂. MnPc auf BiCu₂ (a) und auf BiAg₂ (b) zeigen in der Spektroskopie den halb besetzten Zustand der Grenzschnittresonanz IR 1a bzw. Z 1a unter dem Fermi-Niveau und den vollständig besetzten Zustand IR 1b bzw. Z 1b oberhalb der Fermi-Energie. Während bei MnPc auf BiCu₂ in der Nähe der Fermi-Energie eine energetisch aufgesplante Resonanz vorzufinden ist, sind bei MnPc auf BiAg₂ zwei symmetrisch um das Fermi-Niveau angeordnete Stufen zu sehen. Diese Merkmale zeigen auf beiden Substraten eine räumliche Variation der differentiellen Leitfähigkeit, die in den beiden Molekülskizzen zusammengefasst ist. An den rot (schwarz) markierten Orten ist nur das Merkmal unterhalb (oberhalb) der Fermi-Niveau zu sehen.

erklären. Um diesen Ansatz darzulegen, ist in Abb. 5.18 ein Modell des dI/dU -Verlaufs aufgeführt, welches die Wirkung eines Magnetfeldes auf ein halb besetztes Orbital ohne (a)-(b) und mit (d)-(e) Kondo-Abschirmung aufzeigt. Ist kein Magnetfeld vorhanden, so sieht man bei einem System mit halb besetztem Orbital, welches keinen Kondo-Effekt zeigt, den halb besetzten Zustand unterhalb und den vollständig gefüllten Zustand oberhalb der Fermi-Energie [vgl. Abb. 5.18(a)].

Wird dieses System einem Magnetfeld B ausgesetzt, so kommt es zur Zeeman-Aufspaltung des Orbitals und Aufhebung der Spin-Entartung in diesem Orbital. Über die Zeeman-Energie lässt sich der energetische Unterschied $\Delta = 2\mu B$ zwischen den beiden Spin-Zuständen $Z\ 1a$ und $Z\ 1a^*$ bestimmen. Dabei ist μ das magnetische Moment des Elektrons im Orbital. Der Grundzustand ist unter Vernachlässigung von Anregungen und thermischen Effekten 100 % spinpolarisiert. Für dieses Beispiel wird angenommen, dass es sich um einen $|\downarrow\rangle$ -Zustand handelt. Will man ein zweites Elektron in das System bringen, muss dieses die umgekehrte Spin-Orientierung $|\uparrow\rangle$ besitzen. Da diese Spin-Richtung im äußeren Magnetfeld energetisch ungünstig ist, muss zusätzlich zur Coulombenergie die Zeemanenergie aufgebracht werden, um das zweite Elektron in das Orbital zu bringen. Die Spitze im unbesetzten Bereich des dI/dU -Signals verschiebt sich durch das Magnetfeld folglich weiter vom Fermi-Niveau weg und ist ebenfalls 100 % spinpolarisiert, da nur $|\uparrow\rangle$ -Elektronen in diesen Zustand tunneln können.

Mit einer gestrichelten Linie ist in Abb. 5.18(b) zusätzlich der angeregte Zustand dieses Systems eingezeichnet, in der das Elektron des halb besetzten Zustands den energetisch ungüns-

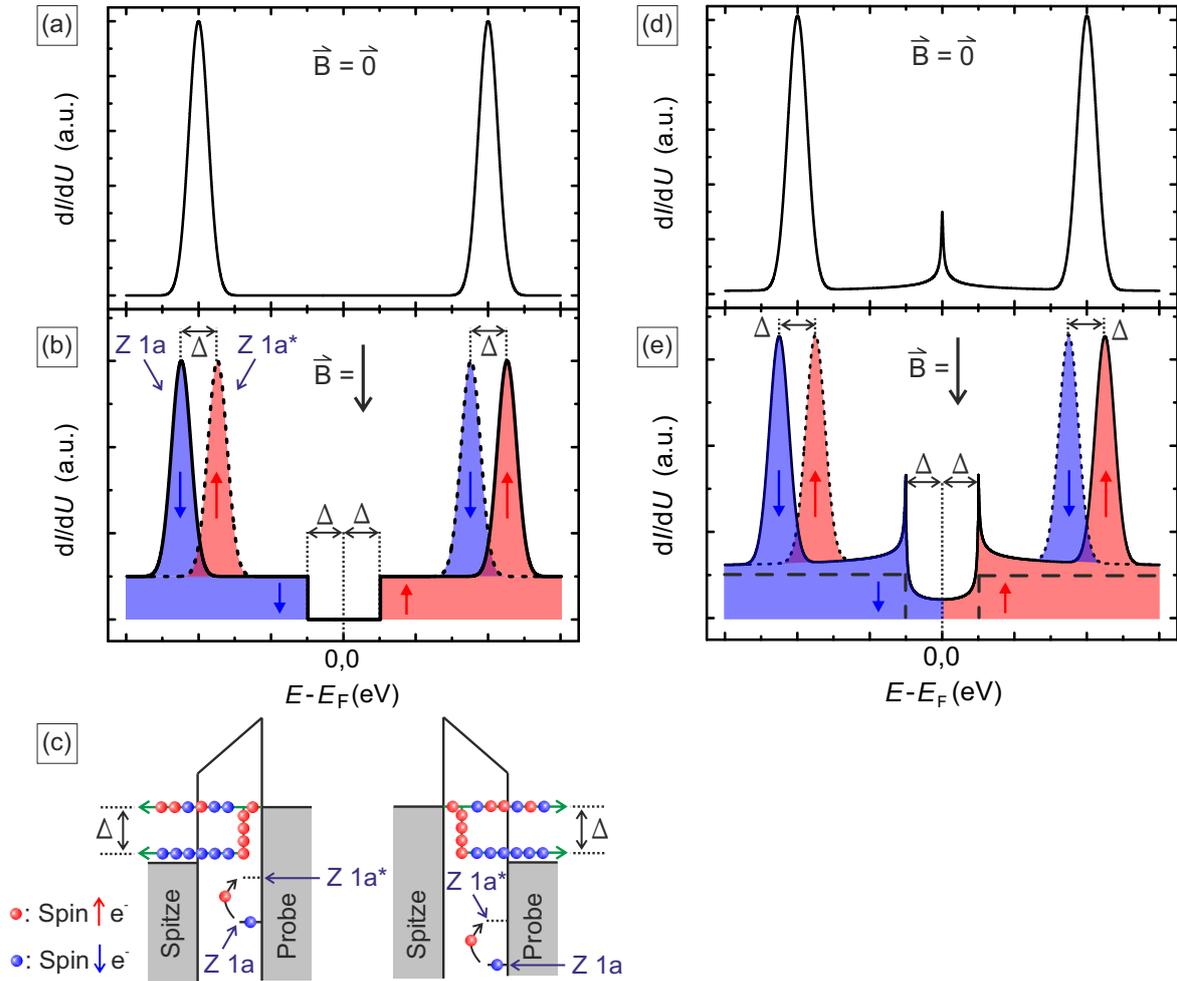


Abbildung 5.18: Einfluss eines Magnetfeldes auf die Spektroskopiekurve eines halb gefüllten Orbitals: Ein halb gefülltes Orbital (a), welches keinen Kondo-Effekt aufweist, zeigt ohne Magnetfeld in der Spektroskopie den halb besetzten Zustand unterhalb und den vollständig besetzten Zustand oberhalb der Fermi-Energie. Im Magnetfeld (b) kommt es zur energetischen Aufspaltung Δ zwischen den beiden entarteten Spinzuständen, wodurch der Grundzustand spinpolarisiert ist (hier \downarrow). Durch inelastische Tunnelprozesse, welche als stufenartiger Anstieg in der differentiellen Leitfähigkeit zu sehen sind, kann das Orbitalelektron in den angeregten $|\uparrow\rangle$ -Zustand (gestrichelte Linien) angehoben werden. Diese erhöhte differentielle Leitfähigkeit zeigt eine Spinpolarisation, wie an dem schematischen Modell (c) gezeigt ist (Erklärung siehe Text in diesem Kapitel). Ein halb gefülltes Orbital (d), welches einen Kondo-Effekt aufweist, zeigt ohne Magnetfeld neben dem halb und vollständig besetzten Zustand eine Kondo-Resonanz am Fermi-Niveau. Im Magnetfeld (e) kommt zusätzlich zu allen Effekten, die bereits bei einem halb gefüllten Orbital ohne Kondo-Effekt zu beobachten sind, eine Aufspaltung der Kondo-Resonanz, die 100% spinpolarisiert ist.

tigeren Platz einnimmt und die Einbringung eines zweiten Elektrons energetisch begünstigt wird. Das Elektron im Orbital kann durch inelastische Tunnelspektroskopie (s.a. Kap. 2.1.5) in diesen Zustand angeregt werden. Sobald die Energie der Tunnelelektronen die Energie der Aufspaltung Δ übertrifft, kann ein Tunnelelektron einen Teil seiner Energie an das Orbital-

elektron abgeben, um dieses in den angeregten Zustand anzuheben. Dieser Prozess zeichnet sich durch zwei Stufenfunktionen in der differentiellen Leitfähigkeit aus, die symmetrisch um das Fermi-Niveau angeordnet sind. Diese Stufen sind ebenfalls spinpolarisiert, wie anhand des Modells in Abb. 5.18(c) im Folgenden dargelegt wird.

Das $|\downarrow\rangle$ -Elektron (blaue Kugel) im Grundzustand des Orbitals Z 1a kann wegen der Spin-Erhaltung nur durch $|\uparrow\rangle$ -Elektronen (rote Kugeln) in den $|\uparrow\rangle$ -Zustand Z 1a* angeregt werden. Spektroskopiert man mit einem RTM den unbesetzten Bereich der Zustände, so tunneln die Elektronen von der Spitze in die Probe. Da ausschließlich $|\uparrow\rangle$ -Elektronen aus der Spitze das $|\downarrow\rangle$ -Elektron im Grundzustand anregen können, ist die erhöhte differentielle Leitfähigkeit unter der Stufenfunktion \uparrow polarisiert. Spektroskopiert man den besetzten Bereich der Zustände, so tunneln die Elektronen von der Probe in die Spitze. Die Tunnelelektronen, die das Orbitalelektron anregen, sind vor der Anregung im $|\uparrow\rangle$ -Zustand. Wegen der Spin-Erhaltung dreht sich die Spinpolarisation durch die Anregung um und $|\downarrow\rangle$ -Elektronen tunneln in die Spitze. Somit ist die erhöhte differentielle Leitfähigkeit unter der Stufenfunktion im Bereich der besetzten Zustände \downarrow polarisiert.

Betrachtet man ein System, das zusätzlich noch einen Kondo-Effekt aufweist, so kann man die meisten gerade ermittelten Erkenntnisse direkt auf diesen Fall übertragen. Ohne äußeres Magnetfeld sieht man in der differentiellen Leitfähigkeit den Zustand des halb und vollständig besetzten Orbitals und eine Kondo-Resonanz am Fermi-Niveau, wie in Abb. 5.18(d) aufgeführt ist. Durchsetzt man dieses Orbital mit einem Magnetfeld B , so kommt es in Analogie zum vorher betrachteten Fall zu einer Zeeman-Aufspaltung der Orbitale und der Existenz von Stufenfunktionen, die in gestrichelter Linie in Abb. 5.18(e) zu sehen sind. Durch das Magnetfeld kommt es weiterhin zu einer energetischen Aufspaltung der Kondo-Resonanz. Da die Spin-Entartung des Zustandes gebrochen ist, benötigt man die Energie Δ um das Elektron in den angeregten Zustand zu überführen. Diese fehlende Energie Δ kann dem System durch Tunnelelektronen zugeführt werden, wodurch man in der differentiellen Leitfähigkeit zwei um $\pm\Delta$ symmetrisch zum Fermi-Niveau angeordnete Resonanzen sieht. Diese beiden Resonanzen sind jeweils zu 100 % spinpolarisiert, wie experimentell von K. von Bergmann *et al.* [93] gezeigt wurde.

Vergleicht man die eben aufgeführten Modelle von partiell gefüllten Orbitalen im Magnetfeld mit den experimentellen Ergebnissen von MnPc auf BiCu₂ bzw. MnPc auf BiAg₂ [vgl. schematische Modelle in Abb. 5.19(a) und (b)], so sind starke Ähnlichkeiten zwischen den Modellen und den experimentellen Daten offensichtlich. MnPc auf BiAg₂ zeigt in der differentiellen Leitfähigkeit die halb und vollständig besetzte Grenzschnittresonanz und zwei Stufen, die symmetrisch um das Fermi-Niveau angeordnet sind. Diese vier Merkmale sind im Modell des partiell gefüllten Orbitals im Magnetfeld zu beobachten, wenn kein Kondo-Effekt vorhanden ist. In den Spektroskopiekurven von MnPc auf BiCu₂ sieht man die halb und vollständig besetzte Grenzschnittresonanz und eine aufgespaltene Resonanz. Diese Beobachtungen sind im Einklang

mit dem Modell des partiell gefüllten Orbitals im Magnetfeld, welches einen Kondo-Effekt aufweist.

Die experimentellen Daten legen somit nahe, dass ein effektives Magnetfeld auf die Elektronen in der Grenzschicht wirkt. Die Größenordnung des Magnetfeldes lässt sich über die Zeeman-Aufspaltung zu $\Delta = 2 \mu B = g e B / m_e^*$ abschätzen. Dabei ist g der Landé-Faktor und m_e^* die effektive Masse des Elektrons in der Grenzschichtresonanz. Da diese beiden Größen nicht bekannt sind, werden zur Abschätzung des Magnetfelds die Werte eines freien Elektrons verwendet ($g \approx 2$ und $m_e^* = m_e$). Mit diesen Werten ergibt sich für die experimentell beobachtete energetische Aufspaltung von $2\Delta_{\text{BiCu}_2} \approx 22$ meV bei MnPc auf BiCu₂ ein effektives Magnetfeld von etwa $B_{\text{BiCu}_2} \approx 95$ T und für die Aufspaltung von $2\Delta_{\text{BiAg}_2} \approx 17$ meV bei MnPc auf BiAg₂ ein effektives Magnetfeld von etwa $B_{\text{BiAg}_2} \approx 73$ T. Eine mögliche Ursache für diese hohen effektiven Magnetfelder könnte in Analogie zur Rashba-Theorie (vgl. Kap. 2.4) das elektrische Feld sein, welches durch den Potentialgradienten der Substratome hervorgerufen wird. Im Ruhesystem der Grenzschichtelektronen könnte dies in analoger Weise ein effektives Magnetfeld erzeugen.

Mit einem effektiven Magnetfeld kann man zwar erklären, warum sich bei MnPc auf BiCu₂ die Resonanz aufspaltet und bei MnPc auf BiAg₂ zwei inelastische Stufen in der Spektroskopie zu sehen sind, jedoch weisen beide Systeme zusätzlich noch die Besonderheit auf, dass die Aufspaltung nicht nur energetisch sondern auch räumlich auftritt. In beiden System ist jeweils an den Orten, an denen das eine Merkmal im besetzten Energiebereich R 1a und S 1a seine maximale Intensität besitzt, das andere Merkmal im unbesetzten Energiebereich R 1b und S 1b in der Spektroskopie nicht zu sehen und umgekehrt. Da alle aufgeführten Merkmale spinpolarisiert sind, könnte ein Verschwinden eines Merkmals in der Spektroskopie auf eine Spin-Filterung hindeuten. Da die Messung mit keiner spinpolarisierten Spitze durchgeführt wurde, kann dieser Filter nur durch das Substrat bedingt sein. Wie die Spin-Filterung durch das Substrat aussehen müsste, um die gemessenen Spektroskopiekurven zu erklären, ist in dem schematischen Modell am Beispiel von MnPc auf BiAg₂ in Abb. 5.19(c) und (d) aufgeführt.

Das Modell zeigt den Elektronenverlauf bei der Messung der Merkmale S 1a und S 1b, die jeweils an den hellblau- bzw. lila-gefärbten Bereichen auf dem Molekül vorzufinden sind [vgl. Abb. 5.19(b)-(d)]. Wegen der besseren Übersichtlichkeit ist in den Modellen (c) und (d) jeweils nur einer dieser Bereiche aufgeführt. In diesem Modell wird die Annahme getroffen, dass sich das Elektron im Grundzustand der halb besetzten Grenzschichtresonanz in einem $|\downarrow\rangle$ -Zustand befindet. Dieser Zustand kann also nur durch $|\uparrow\rangle$ -Elektronen (rote Kugeln) angeregt werden. $|\downarrow\rangle$ -Elektronen (blaue Kugeln) können nicht inelastisch tunneln und werden blockiert. Die elastisch tunnelnden Elektronen werden nicht betrachtet, da diese in der Spektroskopie zu einem annähernd konstanten Untergrund führen und keinen Einfluss auf die Merkmale S 1a und S 1b besitzen.

Spektroskopiert man die Stufe S 1a im Energiebereich der besetzten Zustände, wie in Abb.

5 3d-Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküle auf Rashba-Systemen

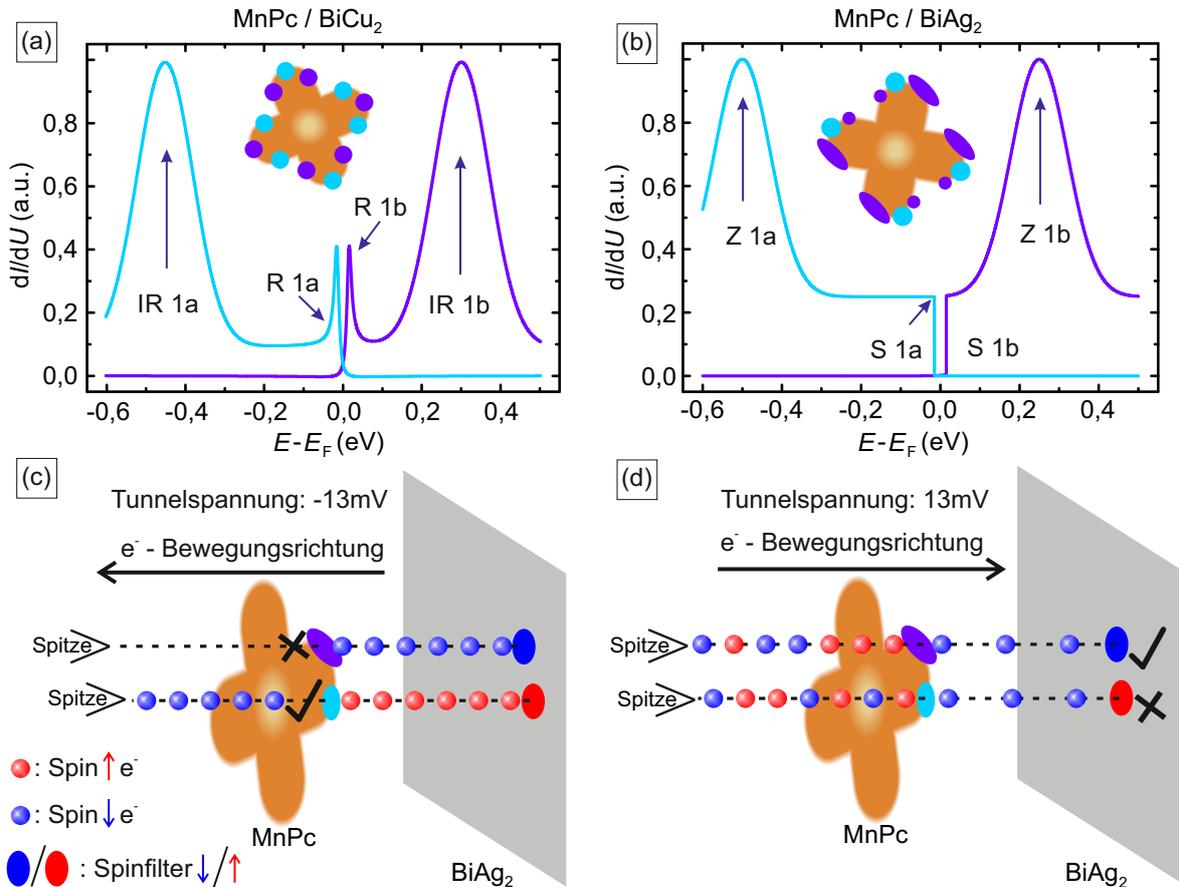


Abbildung 5.19: Spin-Filter-Modell zur Erklärung der räumliche Variation der Merkmale am Fermi-Niveau von MnPc auf BiCu₂ und BiAg₂: Die schematischen Modelle von MnPc auf BiCu₂ (a) und BiAg₂ (b) fassen die Korrelation zwischen den spektroskopischen Merkmalen in der Nähe der Fermi-Energie und deren räumliche Verteilung zusammen. Die lila bzw. hellblaue Spektroskopiekurve wird an den Bereichen des jeweiligen Molekülmodells gemessen, die in der gleichen Farbe markiert sind. Ein Spin-Filter-Modell am Beispiel von MnPc auf BiAg₂ zeigt die Spektroskopie der Stufe bei -13 meV (c) und 13 meV (d). Dabei wird die Annahme getroffen, dass sich das Grenzschichtresonanzelektron in einem $|\downarrow\rangle$ -Zustand befindet. Durch postulierte Spin-Filter in der Probe (rote und blaue Ellipsen) verschwindet jeweils eine der Stufen am lila bzw. hellblauen Ort, da $|\downarrow\rangle$ -Elektronen (blaue Kugeln) keinen inelastischen Prozess erzeugen können und am Molekül blockiert werden (schwarzes Kreuz) und die $|\uparrow\rangle$ -Elektronen (rote Kugeln) nach dem inelastischen Prozess die Spinpolarisation aufgrund der Spin-Erhaltung wechseln und nur den passenden Spin-Filter passieren können (Haken).

5.19(c) aufgeführt ist, so tunneln die Elektronen von der Probe in die Spitze. Da in den Messungen am lila-gefärbten Ort die Stufe S 1a nicht in der Spektroskopie auftaucht, müssen an dieser Position ausschließlich $|\downarrow\rangle$ -Elektronen aus dem BiAg₂-Substrat tunneln, die nicht zu einer Anregung des Grenzschichtelektrons führen können. Am hellblau-eingefärbten Ort sieht man die Stufe S 1a in der Spektroskopie, weshalb an dieser Position $|\uparrow\rangle$ -Elektronen von dem BiAg₂-Substrat in das Molekül tunneln müssen. Nach der Anregung ändern die Tunnelelektronen wegen der Spin-Erhaltung ihre Spin-Orientierung, wodurch $|\downarrow\rangle$ -Elektronen

vom Molekül weiter in die Spitze tunneln.

Dieses Modell des spinpolarisierten Tunnelns ist ebenfalls im Einklang mit den experimentellen Beobachtungen im Energiebereich der unbesetzten Zustände, in dem die Stufe S 1b ausschließlich am lila-gefärbten Ort des MnPc-Moleküls vorzufinden ist [vgl. Abb. 5.19(d)]. Spektroskopiert man diesen Energiebereich, so tunneln die Elektronen von der Spitze in das Molekül. Da im Experiment keine spinpolarisierte Spitze verwendet wurde, tunnelt ein statistisches Ensemble aus $|\uparrow\rangle$ - und $|\downarrow\rangle$ -Elektronen in das Molekül. Nur die $|\uparrow\rangle$ -Elektronen können das Grenzschichtelektron inelastisch anregen und tragen somit zu der stufenartig erhöhten differentiellen Leitfähigkeit bei. Nach der Anregung wechselt sich wegen der Spin-Erhaltung die Spinpolarisation der Elektronen und ausschließlich $|\downarrow\rangle$ -Elektronen tunneln in das BiAg₂-Substrat. Besitzt das Substrat die gleiche Spinpolarisation, die im Modell der besetzten Zustände verwendet wurden, so können nur Elektronen, die durch den lila-gefärbten Bereich des Moleküls inelastisch getunnelt sind, in das Substrat tunneln.

Dieses schematische Modell erklärt alle experimentellen Beobachtungen von MnPc auf BiAg₂ und ist direkt auch auf MnPc auf BiCu₂ anwendbar, da die Kondo-Resonanzen die gleiche Spinpolarisation wie die inelastischen Stufen aufweisen. Die Frage bleibt nur bestehen, wie man dieses Modell auf das reale System anwenden kann. Die Substrate weisen keine antiferromagnetische Ordnung auf, mit dem man einen räumlich variierenden Spin-Filter erklären könnte. Es ist vielmehr davon auszugehen, dass die Grenzschichtresonanz an den verschiedenen Orten unterschiedlich mit den Rashba-Bändern der Substrate hybridisiert und dadurch Spin-Kanäle blockiert werden. Um diese offene Frage zu beantworten werden derzeit DFT-Berechnungen von Michael Karolak und Giorgio Sangiovanni durchgeführt. Die Berechnungen benötigen einen immensen Zeit- und Rechenaufwand, da die Rashba-Oberflächen stark durch Spin-Bahn-Kopplung geprägt sind und ebenso Mehrteilcheneffekte berücksichtigt werden müssen.

Zusammengefasst weist MnPc auf BiCu₂ und BiAg₂ mit hoher Wahrscheinlichkeit eine partiell gefüllte Grenzschichtresonanz auf. Dies führt nur auf BiCu₂ zur Ausbildung einer aufgespaltenen Resonanz am Fermi-Niveau, welches ein Indiz für eine Kondo-Abschirmung ist. Sowohl die energetische Aufspaltung der Resonanz, als auch die Existenz von inelastischen Tunnelprozessen, die sich durch Stufenfunktionen am Fermi-Niveau auszeichnet, deutet auf die Wirkung eines effektiven Magnetfeldes hin. Neben der energetischen Aufspaltung zeichnen sich die Merkmale am Fermi-Niveau ebenfalls durch eine räumliche Variation ihrer Intensität aus, die möglicherweise auf eine Spin-Blockade durch unterschiedliche Hybridisierung zum Substrat zurückzuführen ist. Falls die eben aufgeführten Thesen im Ansatz richtig sind, ist MnPc auf dem Rashba-System aufgrund seiner energetisch und räumlich getrennten Spinkanäle ein vielversprechender Kandidat für Spintronik-Anwendungen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Zum Abschluss sollen nochmals in kurzer Form die zentralen Aspekte und Erkenntnisse dieser Arbeit aufgeführt werden, um sie zum Teil in den Kontext aktueller Forschung zu bringen und einen Ausblick auf mögliche technologische Anwendungen und zukünftige Messungen zu geben.

Im ersten Teil der Auswertung wurde am Beispiel von MnPc auf Ag(001) mit Hilfe theoretischer Berechnungen dargelegt, dass die Entstehung einer Kondo-Abschirmung am Zentralion des Moleküls auf die partielle Füllung des d_{z^2} -Orbitals zurückgeführt werden kann, da ausschließlich dieses d -Orbital sehr stark mit dem Substrat hybridisiert. Diese Erkenntnis lässt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit ebenso auf $3d$ -Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküle auf anderen Substraten übertragen. Indikatoren für diese These finden sich sowohl in dieser Arbeit als auch in der Literatur. So weist die Existenz einer Resonanz am Zentralion von MnPc auf den Bismutlegierungen BiCu₂ und BiAg₂ sowie auf einigen anderen Substraten, wie Au(111) [94], Bi(110) [95] oder Pb(111) [37], auf einen Kondo-Effekt dieses Moleküls hin. Betrachtet man jedoch $3d$ -Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküle mit einer höheren d -Orbitalbesetzung wie FePc oder CoPc, so findet sich in der mir bekannten Literatur ausschließlich ein einziges Substrat, nämlich Au(111), auf dem diese Moleküle am Zentralion eine Kondo-Abschirmung aufweisen [96]. Im Falle von CoPc existiert die Kondo-Resonanz jedoch nicht am intakten Molekül, sondern ist erst nach der Dehydrogenisierung des Moleküls und der damit verbundenen partiellen Leerung des d -Orbitals vorzufinden [70]. Die in der Literatur vorgefundenen Beispiele reihen sich somit auch sehr gut in die in dieser Dissertation vorgestellte Theorie ein.

Der zweite Teil der Untersuchung von MnPc auf Ag(001) befasste sich mit der Identifikation von Merkmalen am Fermi-Niveau. So konnte durch eine Analyse der räumlichen Verteilung von Zuständen sowie durch einen Vergleich mit anderen Molekülen und durch Manipulation der Phthalocyanin-Moleküle FePc und MnPc gezeigt werden, dass am Zentralion von MnPc in der Nähe der Fermi-Energie ein d -Orbitalzustand und eine Kondo-Resonanz des d_{z^2} -Orbitals überlagert sind. Die hier aufgeführte Identifikation von Merkmalen am Fermi-Niveau ist insbesondere bei der technologischen Implementierung organischer Moleküle in elektronischen Bauteilen von Bedeutung, da der (Spin-)Transport im Wesentlichen durch die Zustände in diesem Energiebereich geprägt ist. Um die Eigenschaften solcher hybrider organisch-elektronischer Bauteile gezielt steuern zu können, ist somit eine genaue Charakterisierung der Zustände unabdingbar.

Im letzten Abschnitt der Arbeit wurde die Untersuchung von verschiedenen $3d$ -Übergangsmetallphthalocyanin-Molekülen auf den Bismutlegierungen BiCu₂ und BiAg₂, die sich durch

6 Zusammenfassung und Ausblick

einen ausgeprägten Rashba-Effekt auszeichnen, vorgestellt. Eine Analyse von MnPc und CuPc auf diesen Substraten hat deutliche Unterschiede in ihrem Wachstumsverhalten aufgezeigt. Während bei MnPc die Molekül-Substrat-Wechselwirkung maßgebend für den Adsorptionsplatz ist, wodurch sich die MnPc-Moleküle immer so anordnen, dass ihr Zentralion über einem Bismutatome liegt, ist die Bindung zum Substrat bei CuPc hingegen deutlich schwächer ausgeprägt. Dies führt im Falle von CuPc zu einer Dominanz der Molekül-Molekül-Wechselwirkung und damit zu einer erhöhten Clusterbildung und Wanderung der Moleküle zu den Stufenkanten. Der Unterschied in diesem Adsorptionsverhalten lässt sich anhand der unterschiedlichen d -Orbitalbesetzung erklären. Während bei MnPc die d -Orbitale, die aus der Molekülebene ragen (d_{z^2} , $d_{xz/yz}$), partiell gefüllt sind und dadurch mit dem Substrat hybridisieren können, unterbindet die komplette Füllung dieser Orbitale bei CuPc die Hybridisierung. An diesem Beispiel zeigt sich, wie durch geringe Änderungen am Molekül starker Einfluss auf das Wachstumsverhalten der Phthalocyanin-Moleküle genommen werden kann, welches insbesondere auch in einer technologischen Implementierung der Moleküle von Bedeutung ist. So ist bei einem Metall-Molekül-Metall-Übergang eine möglichst dicht-gepackte Lage an Molekülen zu bevorzugen, da durch Zwischenräume eine erhöhte Einlagerung von Metallatomen und damit eine Änderung der Transporteigenschaften durch die molekulare Zwischenschicht erzeugt wird.

Neben dem Wachstumsverhalten wurden in dieser Arbeit ebenso die elektronischen und magnetischen Eigenschaften behandelt, die durch die Adsorption von MnPc auf den Bismutlegierungen BiCu₂ und BiAg₂ im Liganden des Moleküls erzeugt werden und einige spezielle Eigenschaften aufweisen. So bildet sich durch die Adsorption eine partiell gefüllte Grenzschichtresonanz aus. Inelastische Stufen bzw. eine aufgespaltene Resonanz am Fermi-Niveau deuten auf ein effektives magnetisches Feld hin, welches auf die Grenzschichtresonanz wirkt. Eine weitere Besonderheit besteht darin, dass die Merkmale am Fermi-Niveau sowie der halb- und vollständig-besetzte Zustand der Grenzschichtresonanz eine räumliche Variation in ihrer Intensität aufweisen, die mit hoher Wahrscheinlichkeit auf eine Auswahlregel oder Spin-Filterung zurückzuführen sind. Um diese Thesen zum Teil zu überprüfen und zu untermauern sind spinpolarisierte Rastertunnelspektroskopie-Messungen geplant. Mit Hilfe dieser Technik, lässt sich die Spin-Polarisation von Zuständen detektieren. Da für eine eindeutige Analyse der Spin-Polarisierung ein Wechsel der Magnetisierung der Spitze mit Hilfe eines Magnetfeldes nötig ist, werden die Messungen nicht an dem in dieser Arbeit vorgestellten System durchgeführt, sondern auf ein anderes System mit integrierten Magneten ausgelagert.

Literaturverzeichnis

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, und E. Weibel. Tunneling through a controllable vacuum gap. *Applied Physics Letters*, 40(2):178–180, 1982. (zitiert auf S. 9)
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, und E. Weibel. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 49:57–61, Jul 1982. (zitiert auf S. 9)
- [3] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloe, J. Streubel, und J. Balla. *Quantenmechanik*. Walter de Gruyter, Berlin, 3. durchges. u. verbess. A. edition, 2007. (zitiert auf S. 10)
- [4] J. Tersoff und D. R. Hamann. Theory and application for the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 50:1998–2001, Jun 1983. (zitiert auf S. 12, 13 und 55)
- [5] J. Tersoff und D. R. Hamann. Theory of the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, 31:805–813, Jan 1985. (zitiert auf S. 12)
- [6] J. Bardeen. Tunnelling from a many-particle point of view. *Phys. Rev. Lett.*, 6:57–59, Jan 1961. (zitiert auf S. 12)
- [7] C. J. Chen. Origin of atomic resolution on metal surfaces in scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 65:448–451, Jul 1990. (zitiert auf S. 13 und 14)
- [8] J. Wintterlin, J. Wiechers, H. Brune, T. Gritsch, H. Höfer, und R. J. Behm. Atomic-resolution imaging of close-packed metal surfaces by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 62:59–62, Jan 1989. (zitiert auf S. 13)
- [9] V. M. Hallmark, S. Chiang, J. F. Rabolt, J. D. Swalen, und R. J. Wilson. Observation of atomic corrugation on Au(111) by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 59:2879–2882, Dec 1987. (zitiert auf S. 13)
- [10] R. Wiesendanger. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy - Methods and Applications*. Cambridge University Press, Cambridge, new. edition, 1994. (zitiert auf S. 14 und 18)
- [11] R. J. Hamers. Atomic-resolution surface spectroscopy with the scanning tunneling microscope. *Annual Review of Physical Chemistry*, 40(1):531–559, 1989. (zitiert auf S. 16)
- [12] S. Crampin, H. Jensen, J. Kröger, L. Limot, und R. Berndt. Resonator design for use in scanning tunneling spectroscopy studies of surface electron lifetimes. *Phys. Rev. B*, 72:035443, Jul 2005. (zitiert auf S. 19)

Literaturverzeichnis

- [13] E. B. Foxman, P. L. McEuen, U. Meirav, N. S. Wingreen, Y.I Meir, P. A. Belk, N. R. Belk, M. A. Kastner, und S. J. Wind. Effects of quantum levels on transport through a Coulomb island. *Phys. Rev. B*, 47:10020–10023, Apr 1993. (zitiert auf S. 19)
- [14] A. Braun und J. Tcherniac. Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 40(2):2709–2714, 1907. (zitiert auf S. 20)
- [15] R. P. Linstead. 212. Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters. *J. Chem. Soc.*, Seiten 1016–1017, 1934. (zitiert auf S. 20)
- [16] G. T. Byrne, R. P. Linstead, und A. R. Lowe. 213. Phthalocyanines. Part II. The preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from o-cyanobenzamide and phthalimide. *J. Chem. Soc.*, Seiten 1017–1022, 1934. (zitiert auf S. 20)
- [17] R. P. Linstead und A. R. Lowe. 214. Phthalocyanines. Part III. Preliminary experiments on the preparation of phthalocyanines from phthalonitrile. *J. Chem. Soc.*, Seiten 1022–1027, 1934. (zitiert auf S. 20)
- [18] C. E. Dent und R. P. Linstead. 215. Phthalocyanines. Part IV. Copper phthalocyanines. *J. Chem. Soc.*, Seiten 1027–1031, 1934. (zitiert auf S. 20)
- [19] R. P. Linstead und A. R. Lowe. 216. Phthalocyanines. Part V. The molecular weight of magnesium phthalocyanine. *J. Chem. Soc.*, Seiten 1031–1033, 1934. (zitiert auf S. 20)
- [20] C. E. Dent, R. P. Linstead, und A. R. Lowe. 217. Phthalocyanines. Part VI. The structure of the phthalocyanines. *J. Chem. Soc.*, Seiten 1033–1039, 1934. (zitiert auf S. 20)
- [21] B. D. Berezin. *Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanine*. Wiley, Chichester England New York, 1981. (zitiert auf S. 20 und 21)
- [22] N. McKeown. *Phthalocyanine materials : synthesis, structure, and function*. Cambridge University Press, Cambridge, U.K. New York, 1998. (zitiert auf S. 20)
- [23] M.-S. Liao und S. Scheiner. Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg. *The Journal of Chemical Physics*, 114(22):9780–9791, 2001. (zitiert auf S. 21)
- [24] L. Gade. *Koordinationschemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 1998. (zitiert auf S. 22)
- [25] W.J. de Haas, J. de Boer, und G.J. van den Berg. The electrical resistance of gold, copper and lead at low temperatures. *Physica*, 1(7-12):1115 – 1124, 1934. (zitiert auf S. 22)
- [26] J. Kondo. Resistance minimum in dilute magnetic alloys. *Progress of Theoretical Physics*, 32(1):37–49, 1964. (zitiert auf S. 22)

- [27] P. W. Anderson. Localized magnetic states in metals. *Phys. Rev.*, 124:41–53, Oct 1961. (zitiert auf S. 22 und 23)
- [28] M. Ternes, A. J. Heinrich, und W.-D. Schneider. Spectroscopic manifestations of the Kondo effect on single adatoms. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(5):053001, 2009. (zitiert auf S. 23, 24, 25 und 26)
- [29] F. D. M. Haldane. Scaling theory of the asymmetric anderson model. *Phys. Rev. Lett.*, 40:416–419, Feb 1978. (zitiert auf S. 24)
- [30] H. Hewson. *The Kondo Problem to Heavy Fermions*. Cambridge University Press, Cambridge, pbk w/correctio. edition, 1997. (zitiert auf S. 24)
- [31] K. Nagaoka, T. Jamneala, M. Grobis, und M. F. Crommie. Temperature dependence of a single Kondo impurity. *Phys. Rev. Lett.*, 88:077205, Feb 2002. (zitiert auf S. 24)
- [32] V. Madhavan, W. Chen, T. Jamneala, M. F. Crommie, und N. S. Wingreen. Tunneling into a single magnetic atom: Spectroscopic evidence of the Kondo resonance. *Science*, 280(5363):567–569, 1998. (zitiert auf S. 25)
- [33] U. Fano. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts. *Phys. Rev.*, 124:1866–1878, Dec 1961. (zitiert auf S. 25)
- [34] N. Knorr, M. A. Schneider, L. Diekhöner, P. Wahl, und K. Kern. Kondo effect of single Co adatoms on Cu surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 88:096804, Feb 2002. (zitiert auf S. 26)
- [35] A. F. Otte, M. Ternes, K. von Bergmann, S. Loth, H. Brune, C. P. Lutz, C. F. Hirjibehedin, und A. J. Heinrich. The role of magnetic anisotropy in the Kondo effect. *Nat. Phys.*, 4:847, Nov 2008. (zitiert auf S. 26)
- [36] N. Tsukahara, S. Shiraki, S. Itou, N. Ohta, N. Takagi, und M. Kawai. Evolution of Kondo resonance from a single impurity molecule to the two-dimensional lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 106:187201, May 2011. (zitiert auf S. 26)
- [37] Y. Fu, S. Ji, X. Chen, X. Ma, R. Wu, C. Wang, W. Duan, X. Qiu, B. Sun, P. Zhang, J. Jia, und Q. Xue. Manipulating the Kondo resonance through quantum size effects. *Phys. Rev. Lett.*, 99:256601, Dec 2007. (zitiert auf S. 26 und 99)
- [38] Y. Fu, Q. Xue, und R. Wiesendanger. Spin-resolved splitting of Kondo resonances in the presence of RKKY-type coupling. *Phys. Rev. Lett.*, 108:087203, Feb 2012. (zitiert auf S. 26)
- [39] M. Cardona und F. H. Pollak. Energy-band structure of germanium and silicon: The k-p method. *Phys. Rev.*, 142:530–543, Feb 1966. (zitiert auf S. 27)

Literaturverzeichnis

- [40] G. C. Fletcher. Calculations of the first ferromagnetic anisotropy coefficient, gyromagnetic ratio and spectroscopic splitting factor for nickel. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 67(6):505, 1954. (zitiert auf S. 27)
- [41] R. Winkler. *Spin-orbit coupling effects in two-dimensional electron and hole systems*. Springer, Berlin New York, 2003. (zitiert auf S. 27)
- [42] J. J. Sakurai. *Advanced quantum mechanics*. Addison-Wesley Pub. Co, Reading, Mass, 1967. (zitiert auf S. 27 und 28)
- [43] W. Demtröder. *Experimentalphysik*. Springer, Berlin Heidelberg New York, 2005. (zitiert auf S. 27 und 28)
- [44] H. Haken. *Atom- und Quantenphysik : Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. Springer, Berlin u.a, 2004. (zitiert auf S. 27)
- [45] L. El-Kareh. *Rashba-type spin-split surface states: Heavy post transition metals on Ag(111)*. Dissertation, University of Wuerzburg, 2014. (zitiert auf S. 27)
- [46] L. H. Thomas. The motion of the spinning electron. *Nature*, 117(2945):514, Apr 1926. (zitiert auf S. 27)
- [47] Yu. A. Bychkov und E. I. Rashba. Oscillatory effects and the magnetic susceptibility of carriers in inversion layers. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 17(33):6039, 1984. (zitiert auf S. 28)
- [48] H. Bentmann, T. Kuzumaki, G. Bihlmayer, S. Blügel, E. V. Chulkov, F. Reinert, und K. Sakamoto. Spin orientation and sign of the Rashba splitting in Bi/Cu(111). *Phys. Rev. B*, 84:115426, Sep 2011. (zitiert auf S. 28)
- [49] J. Kügel. Entwicklung und Charakterisierung eines Rastertunnelmikroskops mit optischem Zugang. Diplomarbeit, Universität Würzburg, 2011. (zitiert auf S. 32)
- [50] J. Kemmer. Aufbau, Charakterisierung und erste Messungen eines Tieftemperaturraster-tunnelmikroskop. Masterarbeit, Universität Würzburg, 2012. (zitiert auf S. 32)
- [51] S. H. Pan. International Patent Publication Number WO 93/19494 (International Bureau, World Intellectual Property Organization), Sep 1993. (zitiert auf S. 32)
- [52] A. Mugarza, R. Robles, C. Krull, R. Korytár, N. Lorente, und P. Gambardella. Electronic and magnetic properties of molecule-metal interfaces: Transition-metal phthalocyanines adsorbed on Ag(100). *Phys. Rev. B*, 85:155437, Apr 2012. (zitiert auf S. 35, 36, 39, 40, 42, 44, 45, 47 und 56)

- [53] A. Mugarza, N. Lorente, P. Ordejón, C. Krull, S. Stepanow, M.-L. Bocquet, J. Fraxedas, G. Ceballos, und P. Gambardella. Orbital specific chirality and homochiral self-assembly of achiral molecules induced by charge transfer and spontaneous symmetry breaking. *Phys. Rev. Lett.*, 105:115702, Sep 2010. (zitiert auf S. 35)
- [54] Y. Wang, X. Ge, C. Manzano, J. Kröger, R. Berndt, W. A. Hofer, H. Tang, und J. Cerda. Supramolecular patterns controlled by electron interference and direct intermolecular interactions. *Journal of the American Chemical Society*, 131(30):10400–10402, 2009. PMID: 19594153. (zitiert auf S. 36 und 39)
- [55] S. Heinze, S. Blügel, R. Pascal, M. Bode, und R. Wiesendanger. Prediction of bias-voltage-dependent corrugation reversal for stm images of bcc (110) surfaces: W(110), Ta(110), and Fe(110). *Phys. Rev. B*, 58:16432–16445, Dec 1998. (zitiert auf S. 37)
- [56] T. König, G. H. Simon, H.-P. Rust, und M. Heyde. Atomic resolution on a metal single crystal with dynamic force microscopy. *Applied Physics Letters*, 95(8):–, 2009. (zitiert auf S. 37)
- [57] I. Fernandez-Torrente, S. Monturet, K. J. Franke, J. Fraxedas, N. Lorente, und J. I. Pascual. Long-range repulsive interaction between molecules on a metal surface induced by charge transfer. *Phys. Rev. Lett.*, 99:176103, Oct 2007. (zitiert auf S. 39)
- [58] D. M. Kolb, W. Boeck, Kai-Ming Ho, und S. H. Liu. Observation of surface states on Ag(100) by infrared and visible electroreflectance spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 47:1921–1924, Dec 1981. (zitiert auf S. 39 und 40)
- [59] Z. Li, B. Li, J. Yang, und J. G. Hou. Single-molecule chemistry of metal phthalocyanine on noble metal surfaces. *Accounts of Chemical Research*, 43(7):954–962, 2010. PMID: 20359193. (zitiert auf S. 40, 82 und 83)
- [60] P. Sessi, T. Bathon, K. A. Kokh, O. E. Tereshchenko, und M. Bode. Probing the electronic properties of individual MnPc molecules coupled to topological states. *Nano Letters*, 14(9):5092–5096, 2014. PMID: 25111590. (zitiert auf S. 40)
- [61] F. Chen, X. Chen, L. Liu, X. Song, S. Liu, J. Liu, H. Ouyang, Y. Cai, X. Liu, H. Pan, J. Zhu, und L. Wang. Chiral recognition of zinc phthalocyanine on Cu(100) surface. *Applied Physics Letters*, 100(8):–, 2012. (zitiert auf S. 42)
- [62] C. Uhlmann, I. Swart, und J. Repp. Controlling the orbital sequence in individual Cu-phthalocyanine molecules. *Nano Letters*, 13(2):777–780, 2013. PMID: 23356959. (zitiert auf S. 42)

Literaturverzeichnis

- [63] A. Mugarza, C. Krull, R. Robles, S. Stepanow, G. Ceballos, und P. Gambardella. Spin coupling and relaxation inside molecule-metal contacts. *Nat. Commun.*, 2:490, Apr 2011. (zitiert auf S. 45, 47, 86 und 87)
- [64] X. Lu und K. W. Hipps. Scanning tunneling microscopy of metal phthalocyanines: d6 and d8 cases. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(27):5391–5396, 1997. (zitiert auf S. 45)
- [65] J. Kügel, M. Karolak, J. Senkpiel, P.-J. Hsu, G. Sangiovanni, und M. Bode. Relevance of hybridization and filling of 3d orbitals for the Kondo effect in transition metal phthalocyanines. *Nano Letters*, 14(7):3895–3902, 2014. PMID: 24871813. (zitiert auf S. 47 und 50)
- [66] S. Gardonio, M. Karolak, T. O. Wehling, L. Petaccia, S. Lizzit, A. Goldoni, A. I. Lichtenstein, und C. Carbone. Excitation spectra of transition-metal atoms on the Ag (100) surface controlled by Hund’s exchange. *Phys. Rev. Lett.*, 110:186404, May 2013. (zitiert auf S. 49)
- [67] D. Jacob, M. Soriano, und J. J. Palacios. Kondo effect and spin quenching in high-spin molecules on metal substrates. *Phys. Rev. B*, 88:134417, Oct 2013. (zitiert auf S. 50)
- [68] K. J. Franke, G. Schulze, und J. I. Pascual. Competition of superconducting phenomena and Kondo screening at the nanoscale. *Science*, 332(6032):940–944, 2011. (zitiert auf S. 53)
- [69] C. Krull, R. Robles, A. Mugarza, und P. Gambardella. Site- and orbital-dependent charge donation and spin manipulation in electron-doped metal phthalocyanines. *Nat. Mater.*, 12:337, Apr 2013. (zitiert auf S. 56)
- [70] A. Zhao, Q. Li, L. Chen, H. Xiang, W. Wang, S. Pan, B. Wang, X. Xiao, J. Yang, J. G. Hou, und Q. Zhu. Controlling the kondo effect of an adsorbed magnetic ion through its chemical bonding. *Science*, 309(5740):1542–1544, 2005. (zitiert auf S. 56, 57, 58 und 99)
- [71] M. Zarea, S. E. Ulloa, und N. Sandler. Enhancement of the Kondo effect through Rashba spin-orbit interactions. *Phys. Rev. Lett.*, 108:046601, Jan 2012. (zitiert auf S. 65)
- [72] R. Žitko und J. Bonča. Kondo effect in the presence of Rashba spin-orbit interaction. *Phys. Rev. B*, 84:193411, Nov 2011. (zitiert auf S. 65)
- [73] C. R. Ast, J. Henk, A. Ernst, L. Moreschini, M. C. Falub, D. Pacilé, P. Bruno, K. Kern, und M. Grioni. Giant spin splitting through surface alloying. *Phys. Rev. Lett.*, 98:186807, May 2007. (zitiert auf S. 65 und 70)
- [74] D. Pacilé, C. R. Ast, M. Papagno, C. Da Silva, L. Moreschini, M. Falub, Ari P. Seitsonen, und M. Grioni. Electronic structure of an ordered Pb/Ag(111) surface alloy: Theory and experiment. *Phys. Rev. B*, 73:245429, Jun 2006. (zitiert auf S. 65)

- [75] C. R. Ast, D. Pacilé, L. Moreschini, M. C. Falub, M. Papagno, K. Kern, M. Grioni, J. Henk, A. Ernst, S. Ostanin, und P. Bruno. Spin-orbit split two-dimensional electron gas with tunable rashba and fermi energy. *Phys. Rev. B*, 77:081407, Feb 2008. (zitiert auf S. 65)
- [76] G. Bihlmayer, S. Blügel, und E. V. Chulkov. Enhanced Rashba spin-orbit splitting in Bi/Ag(111) and Pb/Ag(111) surface alloys from first principles. *Phys. Rev. B*, 75:195414, May 2007. (zitiert auf S. 65, 69 und 70)
- [77] Yu. M. Koroteev, G. Bihlmayer, J. E. Gayone, E. V. Chulkov, S. Blügel, P. M. Echenique, und Ph. Hofmann. Strong spin-orbit splitting on Bi surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 93:046403, Jul 2004. (zitiert auf S. 65)
- [78] S. LaShell, B. A. McDougall, und E. Jensen. Spin splitting of an Au(111) surface state band observed with angle resolved photoelectron spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3419–3422, Oct 1996. (zitiert auf S. 65)
- [79] Y. Girard, C. Chacon, G. de Abreu, J. Lagoute, V. Repain, und S. Rousset. Growth of Bi on Cu(111): Alloying and dealloying transitions. *Surface Science*, 617(0):118 – 123, 2013. (zitiert auf S. 66 und 67)
- [80] D. Kaminski, P. Poodt, E. Aret, N. Radenovic, und E. Vlieg. Surface alloys, overlayer and incommensurate structures of Bi on Cu(111). *Surface Science*, 575(3):233 – 246, 2005. (zitiert auf S. 66)
- [81] Y. Kuk, P. J. Silverman, und H. Q. Nguyen. Study of metal surfaces by scanning tunneling microscopy with field ion microscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 6(2):524–528, 1988. (zitiert auf S. 66)
- [82] C. Kato, Y. Aoki, und H. Hirayama. Scanning tunneling microscopy of Bi-induced Ag(111) surface structures. *Phys. Rev. B*, 82:165407, Oct 2010. (zitiert auf S. 68)
- [83] K. H. L. Zhang, I. M. McLeod, Y. H. Lu, V. R. Dhanak, A. Matilainen, M. Lahti, K. Pussi, R. G. Egdell, X.-S. Wang, A. T. S. Wee, und W. Chen. Observation of a surface alloying-to-dealloying transition during growth of Bi on Ag(111). *Phys. Rev. B*, 83:235418, Jun 2011. (zitiert auf S. 68)
- [84] H. Mirhosseini, J. Henk, A. Ernst, S. Ostanin, C.-T. Chiang, P. Yu, A. Winkelmann, und J. Kirschner. Unconventional spin topology in surface alloys with Rashba-type spin splitting. *Phys. Rev. B*, 79:245428, Jun 2009. (zitiert auf S. 69 und 70)
- [85] L. El-Kareh, P. Sessi, T. Bathon, und M. Bode. Quantum interference mapping of Rashba-split bloch states in Bi/Ag(111). *Phys. Rev. Lett.*, 110:176803, Apr 2013. (zitiert auf S. 69 und 70)

Literaturverzeichnis

- [86] C. R. Ast, G. Wittich, P. Wahl, R. Vogelgesang, D. Pacilé, M. C. Falub, L. Moreschini, M. Papagno, M. Grioni, und K. Kern. Local detection of spin-orbit splitting by scanning tunneling spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 75:201401, May 2007. (zitiert auf S. 70)
- [87] M. Steinbrecher, H. Harutyunyan, C. R. Ast, und D. Wegner. Rashba-type spin splitting from interband scattering in quasiparticle interference maps. *Phys. Rev. B*, 87:245436, Jun 2013. (zitiert auf S. 70)
- [88] L. Moreschini, A. Bendounan, H. Bentmann, M. Assig, K. Kern, F. Reinert, J. Henk, C. R. Ast, und M. Grioni. Influence of the substrate on the spin-orbit splitting in surface alloys on (111) noble-metal surfaces. *Phys. Rev. B*, 80:035438, Jul 2009. (zitiert auf S. 70)
- [89] H. Bentmann, F. Forster, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, L. Moreschini, M. Grioni, und F. Reinert. Origin and manipulation of the Rashba splitting in surface alloys. *EPL (Europhysics Letters)*, 87(3):37003, 2009. (zitiert auf S. 70)
- [90] F. Meier, H. Dil, J. Lobo-Checa, L. Patthey, und J. Osterwalder. Quantitative vectorial spin analysis in angle-resolved photoemission: Bi/Ag(111) and Pb/Ag(111). *Phys. Rev. B*, 77:165431, Apr 2008. (zitiert auf S. 70)
- [91] L. El-Kareh, G. Bihlmayer, A. Buchter, H. Bentmann, S. Blügel, F. Reinert, und M. Bode. A combined experimental and theoretical study of Rashba-split surface states on the $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ Pb/Ag(111) $R30^\circ$ surface. *New Journal of Physics*, 16(4):045017, 2014. (zitiert auf S. 70)
- [92] F. Evangelista, V. Carravetta, G. Stefani, B. Jansik, M. Alagia, S. Stranges, und A. Ruocco. Electronic structure of copper phthalocyanine: An experimental and theoretical study of occupied and unoccupied levels. *The Journal of Chemical Physics*, 126(12):–, 2007. (zitiert auf S. 83)
- [93] K. von Bergmann, M. Ternes, S. Loth, C. P. Lutz, und A. J. Heinrich. Spin polarization of the split Kondo state. *Phys. Rev. Lett.*, 114:076601, Feb 2015. (zitiert auf S. 94)
- [94] L. Liu, K. Yang, Y. Jiang, B. Song, W. Xiao, L. Li, H. Zhou, Y. Wang, S. Du, M. Ouyang, W. A. Hofer, A. h. Castro Neto, und H. Gao. Reversible single spin control of individual magnetic molecule by hydrogen atom adsorption. *Sci. Rep.*, 3:1210, Feb 2013. (zitiert auf S. 99)
- [95] A. Stróżecka, M. Soriano, J. I. Pascual, und J. J. Palacios. Reversible change of the spin state in a manganese phthalocyanine by coordination of CO molecule. *Phys. Rev. Lett.*, 109:147202, Oct 2012. (zitiert auf S. 99)
- [96] E. Minamitani, N. Tsukahara, D. Matsunaka, Y. Kim, N. Takagi, und M. Kawai. Symmetry-driven novel Kondo effect in a molecule. *Phys. Rev. Lett.*, 109:086602, Aug 2012. (zitiert auf S. 99)

Abbildungsverzeichnis

2.1	Tunneleffekt an einer eindimensionalen Potentialbarriere	10
2.2	Funktionsprinzip eines Rastertunnelmikroskops	11
2.3	Verfahren zur Regelung der absoluten Höhe z des Scanners	12
2.4	Modellierung der Spitze und Probe im Tunnelkontakt	13
2.5	Spitze im Tunnelkontakt mit der Probe	15
2.6	Inelastisches Tunneln von Elektronen	18
2.7	Struktur der $3d$ -Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküle	20
2.8	Einfluss des Kristallfeldes auf die d -Orbitale des Übergangsmetallions	21
2.9	Die Kondo-Abschirmung eines d_{z^2} -Orbitals	23
2.10	Abhängigkeit der Kondo-Temperatur von der Besetzung des d_{z^2} -Orbitals	25
2.11	Interferenz von verschiedenen Tunnelkanälen und ihre Auswirkung auf die Form der Kondo-Resonanz in Rastertunnelspektroskopiekurven	25
2.12	Energiedispersion und Spinpolarisation eines Rashba-Systems	29
3.1	Aufbau des Ultrahochvakuum-Systems	31
3.2	Foto des Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskops	32
4.1	Adsorptionsanalyse von MnPc	37
4.2	Wachstumsstudie von MnPc auf Ag(001)	38
4.3	Punktspektroskopiekurve von Ag(001)	40
4.4	Überblick über die elektronischen Zustände von MnPc auf Ag(001)	41
4.5	Substrat-induzierte Chiralität des LUMOs	43
4.6	Topographisches Abbild von MnPc und CuPc auf Ag(001)	45
4.7	Spektroskopiekurven von MnPc und CuPc	46
4.8	Räumliche Verteilung der $3d$ -Orbitale	48
4.9	Imaginärteil der Hybridisierungsfunktion von MnPc	49
4.10	Spektrale Funktion von MnPc	51
4.11	Spektrale Funktion und Spin-Konfigurationen für MnPc, FePc und CoPc	52
4.12	Analyse der Spektroskopie von MnPc in der Nähe des Fermi-Niveaus	53
4.13	Räumliche Verteilung der überlagerten Merkmale	54
4.14	Topographisches Abbild von MnPc, CoPc und FePc	55

Abbildungsverzeichnis

4.15	Punktspektroskopiekurven von MnPc, FePc und CoPc, aufgenommen am Zentralion	56
4.16	Dehydrogenisierung von Phthalocyanin-Molekülen	57
4.17	Topographie der Dehydrogenisierungs-Analyse von FePc	58
4.18	Analyse der Spektroskopiekurven der verschiedenen Dehydrogenisierungsschritte von FePc	60
4.19	Einfluss der Dehydrogenisierung auf die Höhe des Zentralions und eine Verdrehung des FePc-Moleküls	61
4.20	Dehydrogenisierungsserie von MnPc auf Ag(001)	62
5.1	Topographische Messungen und strukturelle Modelle der bismutinduzierten Oberflächenstrukturen auf Cu(111)	67
5.2	Topographische Messungen der bismutinduzierten Oberflächenstrukturen auf Ag(111)	68
5.3	Spektroskopische Merkmale und spinpolarisierte Bandstruktur der Oberflächenlegierungen BiCu ₂ und BiAg ₂	69
5.4	Adsorptionsplatz von MnPc und CuPc auf BiCu ₂	71
5.5	Wachstumsverhalten von MnPc und CuPc bei geringer Bedeckung auf den Bismutrekonstruktionen von Cu(111)	73
5.6	Wachstumsverhalten von MnPc und CuPc bei hoher Bedeckung auf BiCu ₂	74
5.7	Adsorptions- und Wachstumsverhalten von MnPc und CuPc auf bismutinduzierten Oberflächenstrukturen bei Ag(111)	76
5.8	Merkmale am Zentralion von MnPc auf BiCu ₂ und BiAg ₂	79
5.9	Lokale Störungen auf Rashba-Oberflächen am Beispiel von BiCu ₂	80
5.10	Einfluss der lokalen Störung des Rashba-Systems BiCu ₂ auf die Zentralionresonanz von MnPc	81
5.11	Überblick über die elektronischen Zustände am Ort des Liganden von FePc	83
5.12	Übersicht über die Ligandenzustände und -resonanzen von MnPc auf BiCu ₂	84
5.13	Grafische Überlagerung der Grenzschiebtre resonanzen IR 1a und IR 1b	87
5.14	Aufgespaltene Resonanz R 1a und R 1b am Fermi-Niveau von MnPc auf BiCu ₂	88
5.15	Vergleich der räumlichen Verteilung der Resonanzen am Fermi-Niveau mit den Grenzschiebtre resonanzen von MnPc auf BiCu ₂	89
5.16	Grenzschiebtre resonanz von MnPc auf BiAg ₂	90
5.17	Schematische Modelle der partiell gefüllten Grenzschiebtre resonanz von MnPc auf BiCu ₂ und BiAg ₂	92
5.18	Einfluss eines Magnetfeldes auf die Spektroskopiekurve eines halb gefüllten Orbitals	93
5.19	Spin-Filter-Modell zur Erklärung der räumlichen Variation der Merkmale am Fermi-Niveau von MnPc auf BiCu ₂ und BiAg ₂	96

Publikationsliste

Veröffentlicht:

- J. Kügel, M. Karolak, J. Senkpiel, P.-J. Hsu, G. Sangiovanni, und M. Bode. Relevance of hybridization and filling of 3d orbitals for the Kondo effect in transition metal phthalocyanines. *Nano Letters*, 14(7):3895-3902, 2014.

In Bearbeitung:

- J. Kügel, M. Karolak, A. Krönlein, J. Senkpiel, P.-J. Hsu, G. Sangiovanni, und M. Bode. State identification and tunable Kondo effect of MnPc on Ag(001).
- J. Kemmer, S. Wilfert, J. Kügel, T. Mauerer, P.-J. Hsu, und M. Bode, Growth and magnetic domain structure of ultra-thin Fe-films on Rh(001)
- P.-J. Hsu, J. Kügel, T. Mauerer, und M. Bode, Coexistence of Periodic Electronic Modulation and Ferromagnetic Spin Ordering in Atomic Iron Bilayer

Danksagung

Ich möchte mich zum Abschluss dieser Arbeit herzlich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und mich während der Zeit tatkräftig unterstützt haben:

Zunächst danke ich Matthias Bode, dass er mir mit dieser Arbeit eine wunderbare Chance eröffnet hat. Ich bin sehr froh, dass er mein Doktorvater gewesen ist, da er bei Problemen jederzeit mit guten Ratschlägen und viel Unterstützung für mich da war. Weiterhin hat er die Arbeit stets gut vorangetrieben und war immer darum bemüht, dass sich die Zeit für die Doktorarbeit im Rahmen hält und nicht ins Unermessliche ausufert. Dabei wurde aber nie zu großer Druck aufgebaut, der dem Arbeitsklima geschadet hätte.

Ich danke Michael Karolak und Giorgio Sangiovanni für die sehr gute Zusammenarbeit. Mit ihrer Hilfe hat sich erst mein grundsätzliches Verständnis für den Einfluss der einzelnen *d*-Orbitale in Phthalocyanin-Molekülen gebildet.

Weiterhin danke ich der gesamten Mechanikwerkstatt, die stets alle meine (unzähligen) Aufträge in hervorragender Qualität und kurzer Zeit abgearbeitet haben. Bei dringenden Arbeiten wurden auch außerhalb der Arbeitszeit noch Teile gefertigt. Insbesondere möchte ich Günter Carl danken, der die Bauteile für das STM in exzellenter Präzision angefertigt hat und der mir viel über die Anfertigung von Bauteilen beigebracht hat.

Mein Dank geht ebenso an Lieselotte Reichert und Anita Gebhardt, die immer sehr fürsorglich alle meine Anliegen bewältigt haben.

Insbesondere danke ich Andreas Krönlein, Jacob Senkpiel und Jeannette Kemmer, die mir bei den Messungen am Rastertunnelmikroskop geholfen haben.

Weiterhin danke ich Oliver Storz, der durch viele Diskussionen und Gespräche meinen Horizont erweitert hat.

Ich danke Pin-Jui Hsu, dass er mich gut betreut hat und unsere Veröffentlichungen vorangetrieben hat.

Weiterhin danke ich Thomas Bathon und Claudia Schachenmeier für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Ich danke ebenso allen nicht aufgeführten jetzigen und ehemaligen Mitgliedern des Lehrstuhls für Experimentelle Physik 2 für das sehr gute Arbeitsklima und den guten Zusammenhalt.

Schließlich danke ich meiner ganzen Familie Angela, Daniela und Michael Kügel sowie meinen besten Kumpel Florian Rudolph und meiner Freundin Stefanie Wucherer, die mich immer unterstützt haben.