

**Doctoral thesis / Dissertation**

for the doctoral degree / *zur Erlangung des Doktorgrads*

**Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)**

Electronic Properties of honeycomb lattices with strong spin-orbit  
coupling

*Elektronische Eigenschaften von Wabengittern mit starker Spin-Bahn-  
Kopplung*



Submitted by / *Vorgelegt von*

**Matthias Guido Vogt**

from / *aus*

Rottweil

Würzburg, 2019

Submitted on / *Eingereicht am*: .....

Stamp / *Stempel* Graduate School

**Members of thesis committee / *Mitglieder des Promotionskomitees***

Chairperson / *Vorsitz*: .....

1. Reviewer and Examiner / *1. Gutachter und Prüfer*: Prof. Dr. Matthias Bode

2. Reviewer and Examiner / *2. Gutachter und Prüfer*: Prof. Dr. Jens Pflaum

3. Examiner / *3. Prüfer*: Prof. Dr. Bernd Engels

Additional Examiners / *Weitere Prüfer*: .....

.....

Day of thesis defense / *Tag des Promotionskolloquiums*: .....



## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die elektronischen Eigenschaften von Graphen auf Metalloberflächen mittels Rastertunnelmikroskopie und Quasiteilcheninterferenz (englisch *quasiparticle interference*, QPI)-Messungen untersucht. Durch das Verwenden schwerer Substrate sollte die Spin-Bahn-Wechselwirkung des Graphen verstärkt werden und damit eine Bandlücke am  $K$ -Punkt der Bandstruktur mittels QPI beobachtet werden.

Um das Messen von QPI auf Graphen zu testen, wurde auf der Oberfläche eines SiC(0001)-Kristalls durch Erhitzen Graphen erzeugt und mit dem Rastertunnelmikroskop untersucht. Dieses System wurde schon ausführlich in der Literatur beschrieben und bereits bekannte QPI-Messungen von Streuungen, die auf den Dirac-Kegeln des Graphen am  $K$ -Punkt basieren, konnte ich auf gr/SiC(0001) in guter Qualität erfolgreich reproduzieren.

Anschließend wurde Graphen nach einem wohlbekanntem Verfahren durch Aufbringen von Ethylen auf ein erhitztes Ir(111)-Substrat erzeugt. Dieses gr/Ir(111)-System diente auch als Grundlage für Interkalationsversuche von Bismut (gr/Bi/Ir(111)) und Gadolinium (gr/Gd/Ir(111)) zwischen das Graphen und das Substrat. Auf gr/Bi/Ir(111) wurde ein schon aus der Literatur bekanntes Netzwerk aus Versetzungslinien beobachtet, dem zusätzlich eine Temperaturabhängigkeit nachgewiesen werden konnte. Beim Versuch, Gadolinium zu interkalieren, wurden zwei verschiedenen Oberflächenstrukturen beobachtet, die auf eine unterschiedlich Anordnung bzw. Menge des interkalierten Gadoliniums zurückzuführen sein könnten. Auf keinem dieser drei Systeme konnten allerdings Streuungen mittels QPI beobachtet werden.

Als Vorbereitung der Interkalation von Gadolinium wurden dessen Wachstum und magnetische Eigenschaften auf einem W(110)-Kristall untersucht. Dabei konnte eine aus der Literatur bekannte temperaturabhängige Austauschspaltung reproduziert werden. Darüber hinaus konnten sechs verschiedenen magnetische Domänen beobachtet werden. Zusätzlich sind auf der Oberfläche magnetische Streifen auszumachen, die möglicherweise auf einer Spinspirale basieren.

Als Grundlage für die mögliche zukünftige Erzeugung Graphen-artiger Molekülgitter wurde das Wachstum von H-TBTQ und Me-TBTQ auf Ag(111) untersucht. Die Moleküle richten sich dabei nach der Oberflächenstruktur des Silber aus und bilden längliche Inseln, deren Kanten in drei Vorzugsrichtungen verlaufen. Auf H-TBTQ wurde zudem eine zweite, Windmühlen-artige Ausrichtung der Moleküle auf der Oberfläche beobachtet. Auf den mit den Molekülen bedeckten Stellen der Oberfläche wurde eine Verschiebung des Ag-Oberflächenzustands beobachtet, die mit einem Ladungstransfer vom Ag(111)-Substrat auf die TBTQ-Moleküle zu erklären sein könnte.

## Abstract

In this thesis, the electronic properties of graphene on metal surfaces were investigated by scanning tunneling microscopy and quasiparticle interference (QPI) measurements. In order to enhance the spin orbital interaction of the graphene and possibly observe a band gap at the  $K$ -point of the band structure via QPI, substrates with heavy atoms were used.

To test the ability to measure QPI on graphene, graphene was produced on the surface of a SiC(0001) crystal by heating and examined with a scanning tunneling microscope. This system has already been described in detail in the literature and I was able to successfully reproduce QPI measurements of clearly recognizable scattering rings, which are due to the Dirac cones of the graphene at the  $K$ -point

Afterwards, graphene was produced by a well-known process by applying ethylene to a heated Ir(111) substrate. This gr/Ir(111) system also served as a basis for intercalation experiments of bismuth (gr/Bi/Ir(111)) and gadolinium (gr/Gd/Ir(111)) between the graphene and the substrate. On gr/Bi/Ir(111), a network of dislocation lines known from literature was observed, which also showed a temperature dependence. In the attempt to intercalate gadolinium, two different surface structures were observed which could be due to a different arrangement or quantity of the intercalated gadolinium. However, on none of these three systems scattering rings were observed by QPI.

In preparation for the intercalation of gadolinium, its growth and magnetic properties were investigated on a W(110) substrate. A temperature-dependent exchange splitting of the surface density of states known from the literature could be reproduced. In addition, six different magnetic domains and magnetic stripes were observed on the surface, which may be based on a spin spiral.

The growth of H-TBTQ and Me-TBTQ on Ag(111) was investigated as a basis for a possible subsequent generation of graphene-like molecular lattices in the future. The molecules are aligned to the surface structure of the silver and form elongated islands with edges in three preferred directions. H-TBTQ also appeared in a second, windmill-like orientation of the molecules on the surface. A shift of the Ag surface state was observed on the surface areas covered by the molecules, which might be explained by a charge transfer from the Ag(111) substrate to the TBTQ molecules.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Experimentelle Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskops . . . . .	3
2.2	Experimenteller Aufbau . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Physikalische Grundlagen</b>	<b>11</b>
3.1	Wabenstrukturen auf der Oberfläche - Graphen . . . . .	12
3.2	Spin-Bahn-Kopplung . . . . .	15
3.3	Rashba-Effekt . . . . .	17
3.4	Spin-Bahn-Kopplung in Wabenstrukturen . . . . .	19
3.5	Graphen auf Metalloberflächen . . . . .	21
3.5.1	Graphen auf Ir(111) - Grundlagen . . . . .	22
3.5.2	Interkalation: Mechanismus . . . . .	25
3.5.3	Interkalation: Einige Beispiele . . . . .	28
3.5.3.1	Interkalation von Gold . . . . .	28
3.5.3.2	Interkalation von Blei . . . . .	31
3.5.3.3	Interkalation von Bismut in gr/Ir(111) . . . . .	32
<b>4</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>35</b>
4.1	gr/SiC(0001) . . . . .	36
4.1.1	Quasiteilcheninterferenz auf der gr/SiC(0001)-Oberfläche: Literatur . . . . .	36
4.1.2	Der Ausgangskristall: SiC(0001) . . . . .	38
4.1.3	Präparation von gr/SiC(0001) . . . . .	41
4.1.4	Quasiteilcheninterferenz auf der gr/SiC(0001)-Oberfläche: Eigene Messungen	45
4.2	gr/Ir(111) . . . . .	48
4.3	Bi:gr/Ir(111) . . . . .	56
4.4	Aufdampfen und Interkalation von Gadolinium . . . . .	63
4.4.1	Gd/W(110) . . . . .	63
4.4.1.1	Gd/W(110) - Literatur . . . . .	63
4.4.1.2	Gd/W(110) - Meine eigenen Ergebnisse . . . . .	67

4.4.2	Gd:gr/Ir(111) . . . . .	77
4.5	QPI auf Graphen: Schlussfolgerungen . . . . .	84
4.6	Das Ziel Graphen-artiger Molekülitter: TBTQ . . . . .	86
4.6.1	TBTQ auf Ag(111) - Einleitung . . . . .	86
4.6.2	H-TBTQ auf Ag(111) . . . . .	89
4.6.3	Me-TBTQ auf Ag(111) . . . . .	94
4.6.4	Schlussfolgerungen . . . . .	99
<b>Anhang</b>		<b>101</b>
	Abbildungsverzeichnis . . . . .	102
	Abkürzungsverzeichnis . . . . .	103
	Verzeichnis eigener Publikationen . . . . .	104
<b>Literatur</b>		<b>105</b>





# 1 Einleitung

Graphen bietet mit seinen besonderen Eigenschaften, wie einem ungewöhnlichen Quanten-Hall-Effekt bei Raumtemperatur [1], masselose Dirac-Fermionen [2] und Thermoelektrizität [3] eine interessante Grundlage, die für mögliche Anwendungen in der Spintronik interessant sein könnte. Insbesondere weist Graphen am  $K$ -Punkt seiner Bandstruktur Dirac-Kegel mit einer minimalen Bandlücke auf [4]. Eine Rashba-Wechselwirkung sorgt für einer Aufspaltung am  $K$ -Punkt die von der Stärke des Spin-Bahn-Kopplung abhängt [5, 6]. Deren starke Abhängigkeit von der Ordnungszahl der Atome, sollte es ermöglichen, die Bandlücke deutlich zu vergrößern. Zudem ist erwartbar, dass die Kombination mit schweratomigen Substraten, insbesondere wenn diese ferromagnetisch sind, zu interessanten und komplexen Beobachtungen führen können.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten deshalb Beobachtungen mit dem Rastertunnelmikroskop auf diesen Oberflächen gemacht werden. Insbesondere die Messung von Quasiteilcheninterferenz könnte in Form von Streuungen bei jeweils bestimmten Energien Rückschlüsse auf die Bandstruktur des Graphens geben.

Zunächst wird in Kapitel 2 eine kurze Einleitung zum Thema Rastertunnelmikroskopie gegeben und der für die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Versuchsaufbau beschrieben. Im Kapitel 3 folgen einige Grundlagen über Graphen sowie Spin-Bahn-Kopplung und den Rashba-Effekt, insbesondere im Falle von Wabenstrukturen wie Graphen. Im Unterkapitel 3.5 wird dann eine grobe Übersicht über Graphen auf Metallen gegeben, wobei ich im Abschnitt 3.5.1 insbesondere auf das System  $\text{gr}/\text{Ir}(111)$  etwas näher eingehe. Im folgenden Abschnitt 3.5.2 erläutere ich dann etwas den Stand der Forschung zum Mechanismus der Interkalation von Atomen zwischen die Graphenschicht und das Substrat. Des weiteren gebe ich im Abschnitt 3.5.3 eine Übersicht über Atome, die bereits interkaliert wurden und gehe dabei näher auf die schweren Atome Gold, Blei und Bismut ein.

Im Kapitel 4 stelle ich schließlich meine eigenen Messergebnisse vor. Dabei wird zunächst im Unterkapitel 4.1 die Reproduktion von QPI-Messungen auf  $\text{gr}/\text{SiC}(0001)$  beschrieben. Die Ergebnisse, insbesondere die Beobachtung von Streuungen, die aus der Bandstruktur des Graphen am  $K$ -Punkt resultieren, konnten in guter Qualität reproduziert werden.

In den folgenden Unterkapiteln 4.2, 4.3 und 4.4 werden dann meine RTM-Untersuchungen auf  $\text{gr}/\text{Ir}(111)$  und die Interkalation von Bismut und Gadolinium beschrieben. Leider konnten dabei, anders als erhofft, keine Streuungen beobachtet werden. Im Abschnitt 4.4.1 werden zudem das

Wachstum und der Magnetismus von Gadolinium auf W(110) gezeigt, welche als Vorbereitung für die im Abschnitt 4.4.2 gezeigten Interkalationsversuche von Gadolinium untersucht wurden. Hierbei konnten sechs verschiedene magnetische Domänen auf der Oberfläche beobachtet werden, in denen zusätzlich magnetische Streifen auftauchen, die in ihrer Art an Spinspiralen erinnern. Als Ansatz für einen alternativen Weg, wird im Unterkapitel 4.6 das Wachstum einer ersten Lage der Moleküle H-TBTQ und Me-TBTQ auf Ag(111) beschrieben. Die Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche und einige elektronische Eigenschaften konnten dabei gut aufgeschlüsselt werden. Dies könnte ein erster Schritt auf dem Weg hin zu Graphen-artigen Molekülgittern sein.

## 2 Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel werden einige Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie sowie die für diese Arbeit verwendeten Messmodi und Messsysteme kurz erläutert.

### 2.1 Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskops

Das Rastertunnelmikroskop (RTM) wurde von Gerd Binnig und Heinrich Rohrer erfunden und Anfang der 1980er-Jahre zusammen mit Ch. Gerber und E. Weibel in der Forschungsabteilung von IBM in Zürich umgesetzt [7, 8]. Binnig und Rohrer wurden dafür 1986 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet [9]. Grundlage für das RTM ist der quantenmechanische Tunneleffekt. Aus klassischer Sicht kann ein Teilchen eine Potenzialbarriere nicht überwinden, wenn deren Maximum höher ist als die Energie des Teilchens. Betrachtet man das Problem dagegen quantenmechanisch, so hat ein Teilchen mit der Masse  $m$  und der Energie  $E$ , das auf ein eindimensionales Kastenpotenzial der Höhe  $\Phi$  stößt, eine von der Barrierenbreite  $z$  abhängige Wahrscheinlichkeit

$$W \propto \exp(-\kappa z) \tag{2.1}$$

mit der Abklingrate

$$\kappa = \sqrt{2m(\Phi - E)}/\hbar \tag{2.2}$$

diese zu überwinden [10].

Für den Betrieb eines Rastertunnelmikroskops wird nun unter Vakuumbedingungen eine Metallspitze über eine zu untersuchende leitfähige Probenoberfläche gebracht. Ist der Abstand gering genug, so fließt bei einer angelegten Spannungsdifferenz zwischen Probe und Spitze ein Tunnelstrom. Bei positiver Probenspannung gelangen die negativen Ladungsträger von den besetzten Zuständen der Spitze zu den unbesetzten Zuständen der Probe. Das Vakuum dient in diesem Fall als Potenzialbarriere. Während die Spitze nun, gesteuert von einem Piezoantrieb, die Oberfläche abfährt, wird mit einer Rückkopplungsschleife der gemessene Strom durch Regulieren der Höhe konstant gehalten. Da der Strom, wie aus Gleichung 2.1 hervorgeht, exponentiell mit dem Abstand zur Probe abnimmt, können so Höhenunterschiede in der Topographie sehr präzise er-

fasst werden. Dies ist der Modus konstanten Tunnelstroms. Zu beachten ist an dieser Stelle, dass auch die lokalen elektronischen Eigenschaften des Probenmaterials Einfluss auf den Tunnelstrom haben. Variiert die Austrittsarbeit und damit die Potenzialbarriere  $\Phi$  oder die Zustandsdichte auf der Oberfläche, so ist dies beim Messprozess nicht von einer Variation der Topographie unterscheidbar. Dies stellt also eine bei der Interpretation der Messdaten zu beachtende Schwierigkeit dieser Methode dar. Neben der Methode eines konstanten Tunnelstroms kann auch die Abtasthöhe konstant gehalten werden. In diesem Fall wird lediglich der gemessene Tunnelstrom aufgezeichnet. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass durch Wegfallen der Höhenregulierung ein schnelleres Scannen möglich ist [11]. Bei etwas unebenen Probenoberflächen und bei thermisch vertikalem Drift besteht aber die Gefahr, die Spitze in die Probe zu fahren.

**Das Tunneln zwischen Spitze und Probenoberfläche** Eine Grundlage für die theoretische Betrachtung des Tunnelns zwischen Spitze und Probe lieferte 1961 Bardeen mit seinem Ansatz basierend auf einer Störungstheorie erster Ordnung [12]. Diese Theorie geht von einem Metall-Isolator-Metall-System aus. Dabei werden Spitze und Probenoberfläche zunächst als zwei separierte, unabhängige Systeme betrachtet. Es ergeben sich die Schrödingergleichungen

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U_P\right)\phi_\mu = E_\mu\phi_\mu \quad \text{und} \quad \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U_S\right)\psi_\nu = E_\nu\psi_\nu \quad (2.3)$$

von Probe (P) und Spitze (S) [13]. Kommen diese beiden Elektroden in Tunnelkontakt so ergibt sich die zeitabhängige Schrödingergleichung des kombinierten Systems zu [13]:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U_P + U_S\right)\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad (2.4)$$

Die Eigenfunktionen  $\phi_\mu$  und  $\psi_\nu$  der unabhängigen Systeme von Spitze und Probe sind nicht gleichzeitig Eigenfunktionen des kombinierten Systems, es wird aber für die Lösung der Schrödingergleichung angenommen, dass diese beiden Wellenfunktionen annähernd orthogonal zueinander sind [13]. Beim Lösen der Schrödingergleichung zeigt sich die Bedingung elastischen Tunnelns  $E_\mu = E_\nu$ , ein Zustand der einen Elektrode kann also nur in Zustände der anderen Elektrode mit der gleichen Energie tunneln [13]. Unter der Voraussetzung, dass die benötigte Energieauflösung größer als  $k_B T$  ist (mit der Messtemperatur T) ergibt sich näherungsweise ein Tunnelstrom von

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eU} \rho_P(E_F - eU + \epsilon)\rho_S(E_F + \epsilon)|M_{\mu\nu}|^2 d\epsilon \quad (2.5)$$

mit der Spannung  $U$  zwischen Probe und Spitze, den Zustandsdichten von Spitze ( $\rho_S$ ) und Probe ( $\rho_P$ ) sowie dem Matrixelement  $M_{\mu\nu}$ , das als Oberflächenintegral

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar}{2m} \int_{\text{O}} (\phi_{\mu} \nabla \psi_{\nu}^* - \psi_{\nu}^* \nabla \phi_{\mu}) \cdot d\mathbf{S} \quad (2.6)$$

dargestellt werden kann [13]. Es stellt effektiv die Amplitude des Elektronentransfers dar.

Ein für das Rastertunnelmikroskop (RTM) spezifischer Ansatz ist der von Tersoff und Hamann [14, 15]. Sie betonen, die genaue Spitzenform nicht zu kennen und legen ihrem Modell ein simples kreisförmiges Ende mit einem effektiven Krümmungsradius von  $R = 9 \text{ \AA}$  der Spitze und einen Spitzen-Proben-Abstand von  $z = 6 \text{ \AA}$  zugrunde.

Weiterhin nehmen sie aufbauend auf dem Modell von Bardeen an, dass die verwendete Spannung so gering ist (etwa 20 meV), dass die Zustandsdichte um das Fermi-Niveau im wesentlichen als konstant angesehen werden kann, und berechnen das enthaltene Matrixelement nur für  $s$ -Zustände der Spitze, also für Wellenfunktionen mit der Drehimpulsquantenzahl  $l = 0$  und damit ohne Winkelabhängigkeit. Das Tunnelmatrixelement ist dann direkt proportional zu der Wellenfunktion der Probe im Zentrum der Krümmung der Spitze und der Tunnelstrom nimmt wie derjenige in Gleichung 2.1 ebenfalls exponentiell mit dem Spitzen-Proben-Abstand ab. Das RTM-Bild ist nur noch von den Eigenschaften der Probenoberfläche und nicht mehr vom Gesamtsystem aus Oberfläche und Spitze abhängig.

Nach diesem Modell von Tersoff und Hamann sollten Auflösungen bis maximal  $5 \text{ \AA}$  möglich sein und das Modell liefert auch gute Ergebnisse für Oberflächenstrukturen im Größenbereich oberhalb eines Nanometers, wie zum Beispiel bei Oberflächenrekonstruktionen [13]. Wie sich später herausstellte, können mit dem Rastertunnelmikroskop aber auch höhere Auflösungen erreicht werden. So lösten Hallmark *et al.* die Au(111) Oberfläche mit Atomabständen von etwa  $2,8 \text{ \AA}$  auf [16]. Chen zeigte daraufhin, dass die Wahl der  $s$ -Zustände als Spitzenzustände nicht in allen Fällen passend ist und die genaue Spitzenbeschaffung für Aufnahmen in atomarer Größenordnung durchaus eine Rolle spielt [17]. Man muss vielmehr die tatsächlichen elektronischen Zustände echter Spitzen berücksichtigen, die in der Regel auch nicht unbedingt eine konstante Zustandsdichte aufweisen. Typischerweise verwendete Spitzenmaterialien, wie W, Pt und Ir, sind Metalle mit  $d$ -Bändern. So ist am vordersten Atom einer Wolfram-Spitze ein lokalisierter  $d_{z^2}$ -Zustand nahe dem Fermi-Niveau zu erwarten [17, 18]. Dieser keulenförmige Zustand ermöglicht eine bessere Auflösung der Oberfläche als ein kugelsymmetrischer  $s$ -Zustand. Es ergibt sich ein etwas anderes Matrixelement, das aber immer noch eine exponentielle Abhängigkeit vom Abstand zwischen Spitze und Probe aufweist [13].

**Rastertunnelspektroskopie (RTS)** Setzt man den Spitzen-Proben-Abstand durch deaktivieren des Regelkreislaufs auf einen konstanten Wert und variiert den Wert der angelegten Spannung, so kann man über den gemessenen Tunnelstrom als Funktion der Spannung ( $dI/dU$ , differentielle Leitfähigkeit) Informationen über die Faltung aus den Zustandsdichten der Spitze und der Probe erhalten [13]. In einem idealisierten Fall mit einer Spitze deren Zustandsdichte konstant im beobachteten Energiebereich ist und einem ebenfalls konstanten Transmissionskoeffizienten, erhält man aus der differentiellen Leitfähigkeit einen Wert der proportional zur Zustandsdichte der Probe direkt unter der Spitze ist. Dies lässt sich anhand des folgenden Beispiels erklären. Bei einer positiven Probenspannung tunneln Elektronen von der Spitze in die unbesetzten Zustände der Probe. Erhöht man die Spannung so werden mehr Zustände verfügbar und der Strom nimmt zu. Abweichend von einem ohmschen Verhalten, steigt bei nicht konstanter Zustandsdichte der Probe der Tunnelstrom stärker an, wenn durch Erhöhen der Spannung ein (lokales) Maximum der Zustandsdichte zugänglich wird. Die differentielle Leitfähigkeit hat infolge dessen hier ebenfalls ein Maximum. Fährt die Spannung dagegen über ein (lokales) Minimum, so steigt auch der Strom nur geringfügig an und man erhält ein lokales Minimum der differentiellen Leitfähigkeit. Entsprechend können bei einer negativen Probenspannung die besetzten Zustände der Probe untersucht werden. Im allgemeinen kann der Spitzenzustand aber ebenfalls eine gewichtige Rolle für das gemessene Ergebnis spielen und auch der Transmissionskoeffizient sorgt für einen monoton mit der Energie wachsenden Hintergrund des Signals [10].

Dieses lokale Verfahren der Tunnelspektroskopie kann auch im Rahmen der Rastertunnelspektroskopie für das Untersuchen von Oberflächen verwendet werden. Dazu wird eine hochfrequente periodische Modulation der Spannung zu der regulären Spitze-Probe-Spannung addiert<sup>1</sup> und die Frequenz wird deutlich größer gewählt als die Geschwindigkeit der Rückkopplungsschleife, sodass der aufgenommene, gemittelte Strom konstant ist. Rastert man nun auf diese Weise die Probe ab, so erhält man die ortsabhängige differentielle Leitfähigkeit bei der verwendeten Grundspannung. Um solche  $dI/dU$ -Karten bei verschiedenen Spannungen zu messen, muss das Verfahren mehrmals wiederholt werden.

**Quasiteilcheninterferenz (engl. *quasiparticle interference*, QPI)** Durch seine hohe Auflösung eignet sich die Rastertunnelspektroskopie hervorragend zur Abbildung der lokalen Zustandsdichte und ihrer räumlichen Modulation bei unterschiedlichen Energien. In einem zweidimensionalen Elektronengas (2DEG), wie man es auf zahlreichen kristallinen Metalloberflächen findet, können Quasiteilchen einer bestimmten Wellenlänge von Stufenkanten oder Punktdefekten zurückgestreut werden und durch Interferenz stehende Wellen der Ladungsdichte mit

---

<sup>1</sup>Für die später beschriebenen Messungen wurde üblicherweise eine Spannung der Größenordnung  $U_{\text{mod}} = 10 \text{ mV}$  bei einer Frequenz von 5777 Hz verwendet und das Signal mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers ausgelesen.

der Wellenzahl  $2k_F$ , welche dem Durchmesser der Fermi-Oberfläche des Elektronengases entspricht, ausbilden [19]. Diese periodische Modulationen klingen mit  $1/r^2$  ab und werden als Friedel-Oszillationen bezeichnet [20]. Per RTS kann nun diese periodische Modulation der Zustandsdichte im Realraum und aufgeschlüsselt nach der Energie aufgenommen werden, wie zum Beispiel Crommie *et al.* am Oberflächenzustand von Cu(111) gezeigt haben [21].

Geht man von einem zweidimensionalen Elektronengas und einer Barriere entlang der  $y$ -Richtung (nämlich einer Stufenkante) aus, so erhält man eine Zustandsdichte

$$\rho(E', x) = \frac{2}{\pi^2} \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2 E'}} \int_0^{k_0} \sqrt{\frac{1}{1 - (\frac{k}{k_0})^2}} \sin^2(kx) \quad (2.7)$$

mit der Energie  $E'$  relativ zum Einsatz des Oberflächenzustands, dem Abstand  $x$  zur Stufenkante, der effektiven Masse  $m^*$  eines Oberflächenelektrons und  $k_0 = \sqrt{(2m^*E')/(\hbar)}$  [21]. Lösen des Integrals führt zu

$$\rho(E', x) = (1 - J_0(2k_0x))\rho_0 \quad (2.8)$$

mit der Besselfunktion 0ter Ordnung und der Zustandsdichte  $\rho_0$  eines 2DEG ohne den Einfluss von Rückstreuung [21]. Gemäß dem Charakter der Besselfunktion handelt es sich also um eine abklingende  $(1/r)$  periodische Funktion. Für Rückstreuung an Punktdefekten ergibt sich eine ähnliche Funktion, die ebenfalls periodisch ist und mit größerem Abstand zum Defekt schwächer wird [21].

Aufgrund der parabelförmigen Dispersion eines 2DEG, bei der  $E \propto (k_x^2 + k_y^2)$  ist, ergeben sich ringförmige Energiequerschnitte, deren Durchmesser von der jeweiligen Energie abhängt. Messtechnisch ergeben sie sich aus der Fouriertransformation der aufgenommenen RTS-Daten. Durch Aufnahmen mehrerer  $dI/dU$ -Karten kann also per RTS die Dispersion der Oberfläche ermittelt werden. Integriert man die Oszillationen der lokalen Zustandsdichte  $\rho_0(\mathbf{r}, E)$ , welche man aus den RTS-Messungen erhält, über die Energie der besetzten Zustände, so gelangt man zu den Energie-unabhängigen Friedel-Oszillationen [19].

**Spinpolarisierte Rastertunnelspektroskopie (SP-RTS)** Sind sowohl Spitze als auch Probenoberfläche spinpolarisiert, haben also eine dedizierte Orientierung ihrer Spins, so ist der Tunnelstrom auch von der relativen Magnetisierung dieser zwei Elektroden zueinander abhängig. In einem simplifizierten Stoner-Modell ist das Spin $\uparrow$ -Band gegenüber dem Spin $\downarrow$ -Band energetisch verschoben und die Anzahl der besetzten Zustände beider Bänder um das Fermi-Niveau unterscheidet sich entsprechend [22]. Aus den Spin-gemittelten Zustandsdichten der Spitze und je

eines Oberflächenatoms  $n$  ( $\rho_{S\uparrow,\downarrow}$  und  $\rho_{n\uparrow,\downarrow}$ ) ergeben sich die Polarisationsparameter

$$P_S = \frac{\rho_{S\uparrow} - \rho_{S\downarrow}}{\rho_{S\uparrow} + \rho_{S\downarrow}} \quad \text{und} \quad P_n = \frac{\rho_{n\uparrow} - \rho_{n\downarrow}}{\rho_{n\uparrow} + \rho_{n\downarrow}} \quad (2.9)$$

von Spitze und Oberflächenatom [13]. Da in der Nähe des Fermi-Niveaus der Spin beim Tunneln erhalten bleibt, können nur Elektronen aus den besetzten Zuständen der einen Elektrode in die unbesetzten Zustände der anderen mit der gleichen Spinorientierung tunneln [22]. Bei einem allgemeinen Winkel  $\theta_n$  zwischen Spitzenmagnetisierung und der Magnetisierung eines Atoms  $n$  ergibt sich die winkelabhängige Tunnel-Leitfähigkeit

$$\gamma = \frac{I}{V} = \sum_n \gamma_n = \frac{1}{2} \gamma_0 \sum_n (1 + P_S P_n \cos(\theta)) e^{-2\kappa r_n}, \quad (2.10)$$

als Summe der einzelnen Tunnel-Leitfähigkeiten der Atome aus dem Tunnelstrom (Gl.2.5) [13]. Sie ist von der Orientierung zwischen Spitzen- und Oberflächenspin abhängig und wird im Falle einer parallelen Ausrichtung maximal ( $1/2 \cdot \gamma_0 \cdot (1 + 1) = \gamma_0$ , für  $P_S = P_n = 1$ ), wohingegen eine antiparallele Orientierung für eine minimale ( $1/2 \cdot \gamma_0 \cdot (1 - 1) = 0$ , für  $P_S = P_n = 1$ ) Leitfähigkeit sorgt.

Für die später beschriebenen Spin-polarisierten Messungen auf Gadolinium wurde eine nicht-magnetische Wolfram-Spitze, die entweder mit Eisen bedampft wurde oder durch Kontaktieren der Gadolinium-Oberfläche einige Gadolinium-Atome aufgepickt hatte, verwendet. Dadurch ist der fürs Tunneln relevante vordere Teil der Spitze magnetisch. Das Aufnehmen von Atomen der Oberfläche stellt eine einfache und schnelle Möglichkeit dar, ein magnetisches Material an die Wolfram-Spitze zu bekommen, die im Falle von mehreren Atomlagen hohen Gadolinium-Inseln ziemlich zuverlässig funktioniert. Voraussetzung ist aber eine gekühlte Spitze, da die Curie-Temperatur von Gadolinium gerade unterhalb von Raumtemperatur liegt. Deshalb wurde für die Experimente im VT-System, welches die Spitze immer bei Raumtemperatur hält, das auch bei dieser Temperatur ferromagnetische aufgedampfte Eisen verwendet.



## 2.2 Experimenteller Aufbau

Für diese Arbeit habe ich ein VT-RTM (VT für *variabel temperature*) und ein LT-RTM (LT für *low temperature*) verwendet. Beim VT-RTM handelt es sich um ein kommerzielles System von Omicron, das LT-RTM ist ein Selbstbausystem. Details zum Aufbau des letzteren finden sich in der Masterarbeit von Christian Krammel [23]. Beide Rastertunnelmikroskope befinden sich in einer Vakuumkammer (Analysekammer) und sind über ein Ventil an eine Präparationskammer angeschlossen. Zum Erzeugen des Vakuums in den Kammern wird eine Kombination aus Membranpumpen und Turbomolekularpumpen verwendet. Durch Zuschalten einer Ionengetterpumpen und einer Titansublimationspumpe kann der Druck dann weiter verringert werden. Die Analysekammern und die Präparationskammer des LT-Systems erreichen so reguläre Drücke von  $p < 1 \times 10^{-10}$  mbar. Die Präparationskammer des VT-Systems hat aufgrund ihrer Größe und einer weniger leistungsstarken Ionengetterpumpe einen etwas höheren Basisdruck von  $p < 5 \times 10^{-10}$  mbar. Neben dem Basisdruck der Kammern kann in den Präparationskammern auch über einen Restgasanalysator der Partialdruck von bestimmten Atomen bzw. Molekülen in der Kammer gemessen werden.

Proben werden über eine Schleuse in die Präparationskammern der Systeme gebracht. Um die durch Kontakt mit der Atmosphäre verunreinigten Probenoberflächen zu reinigen, können die Proben geheizt oder mit Argon-Ionen beschossen werden (*Sputtern*). Für letzteres wird über ein Feindosierventil Argon in die Kammer gelassen ( $p_{\text{Ar}} \approx 10^{-6}$  mbar) und durch Elektronenbeschuss ionisiert. Über eine Spannung werden die Ionen dann auf die Probenoberfläche beschleunigt, wo sie innerhalb einiger Minuten die Atome der obersten Lagen herausschlagen. Typischerweise ist die Oberfläche nach einer solchen Behandlung nicht atomar glatt, sondern weist eine gewisse Rauigkeit in der Größenordnung von mehreren Atomlagen auf. Daher wird die Probe anschließend geheizt, um atomar flache Terrassen zu erhalten. Für das Erreichen sehr hoher Temperaturen jenseits von  $2000^\circ\text{C}$  wird eine E-Stoßheizung verwendet. Bei dieser wird eine Spannung von typischerweise 2 kV an die Probe gelegt. Durch ein nahe der Probe befindliches Filament wird dann ein Strom von mehreren Ampere geschickt, bis Elektronen austreten, die dann durch die Spannung auf die Probe beschleunigt werden und sie stark erhitzen. Alternativ kann die Probe auf einem Manipulator durch eine Widerstandsheizung auf bis zu ungefähr  $600^\circ\text{C}$  oder bei entsprechender Befestigung der Probe (im Falle von SiC) per Direktstrom, der durch die Probe geleitet wird, auf über  $1000^\circ\text{C}$  erwärmt werden. Bei manchen Proben, wie W(110) oder SiC(0001) ist das *Sputtern* nicht notwendig und die Proben werden nur geheizt. Beim VT-System befindet sich der Manipulator in der Analysekammer. Um oft schwer zu entfernende Kohlenstoffrekonstruktionen von der Oberfläche zu entfernen, kann während des Heizens über ein Feindosierventil Sauerstoff in die Kammer geleitet werden, welches sich mit dem Kohlenstoff

bindet und durch stärkeres Erhitzen von der Oberfläche entfernt werden kann.

Über Verdampfer, die sich im Falle des LT-Systems in der Präparationskammer und beim VT-System in der Analysekommer befinden, können metallische Elemente wie Gadolinium, Bismut oder auch Moleküle auf die Probenoberfläche aufgebracht werden. Zudem kann über ein Feindosierventil Ethylen in die Präparationskammern gelassen werden, welches für die Herstellung von Graphen auf der Ir(111)-Oberfläche verwendet wurde. Die Präparation der einzelnen Proben system wird später im Detail in den entsprechenden Kapiteln beschrieben.

Nach dem Präparieren kann die Probe zur Analyse in das RTM transferiert werden. In der Analysekommer des VT-Systems steht zusätzlich noch eine LEED-Apparatur mit der Option zur Augerelektronenspektroskopie zur Verfügung. Beide RTM-Systeme sind durch ein Dämpfungssystem von der Umgebung entkoppelt. Das LT-RTM wird durch einen Kryostaten mit Hilfe von flüssigem Helium und Stickstoff auf 5,5 K gekühlt. Das VT-RTM kann durch eine Durchflusskühlung mit Helium oder Stickstoff heruntergekühlt werden. In Kombination mit einer Heizung kann die Probe auf jede beliebige Temperatur zwischen ca. 40 K und 350 K stabilisiert werden. Spitze und Scannerröhrchen bleiben dabei bei Raumtemperatur, was eine Neukalibrierung der gemessenen Abstände überflüssig macht.

### 3 Physikalische Grundlagen

Um als Ausgangssituation den Hintergrund für meine im Kapitel 4 vorgestellten Ergebnisse darzulegen, möchte ich hier zunächst einige physikalische Grundlagen erläutern und einen Überblick über den Stand der Forschung geben. Nachdem ich zunächst im Abschnitt 3.1 einige Grundlagen des Graphen beschreibe, gehe ich in den folgenden Abschnitten auf die Spin-Bahn-Kopplung, den Rashba-Effekt und ihre Variante im Falle von Wabenstrukturen, wie Graphen ein. Schließlich folgen einige Beispiele aus der Literatur zum Thema Graphen auf Metalloberflächen, insbesondere auf Ir(111), und einige Beispiele der Interkalation von Metallen unter Graphen, wobei ich auch auf mögliche Mechanismen der Interkalation basierend auf den Erkenntnissen verschiedener Publikationen eingehe.

### 3.1 Wabenstrukturen auf der Oberfläche - Graphen

Graphen besteht aus  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen. Die Atomorbitale der Atome liegen in einer Ebene und haben untereinander einen Winkel von  $120^\circ$ . Aus dieser Geometrie ergibt sich letztlich die zweidimensionale Gitterstruktur des Graphen, wie sie in Abbildung 3.1a zu sehen ist. Jedes Atom hat entsprechend seiner Atomorbitale drei nächste Nachbarn (NN) mit den NN-Vektoren

$$\delta_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}) \quad \delta_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}) \quad \delta_3 = -a(1, 0), \quad (3.1)$$

wobei  $a = 1,42 \text{ \AA}$  der Betrag des Abstandes nächster Nachbarn ist [24]. Die  $sp^2$ -Hybridisierung führt außerdem dazu, dass die Bindungen in der Ebene des Graphen-Gitters sehr stark sind und die Gitterstruktur äußerst stabil ist [25]. Die Bindungen in vertikaler Richtung sind dagegen verhältnismäßig schwach. Dies ist insbesondere beim Graphit ersichtlich, welches große Abstände zwischen den Gitterebenen von  $3,37 \text{ \AA}$  aufweist und anders als die  $sp^3$ -hybridisierte Diamantstruktur leicht zwischen den Ebenen spaltbar ist [4]. Freie  $\pi$ -Elektronen sorgen für eine gute Leitfähigkeit des Graphen in der Gitterebene und machen es so für RTM-Untersuchungen nutzbar.

Das Graphen-Gitter (Abb. 3.1) kann durch die Überlagerung zweier dreieckiger Gitter A und B beschrieben werden. Die Rautenförmige Einheitszelle wird durch die Gittervektoren

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \quad \text{und} \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (3.2)$$

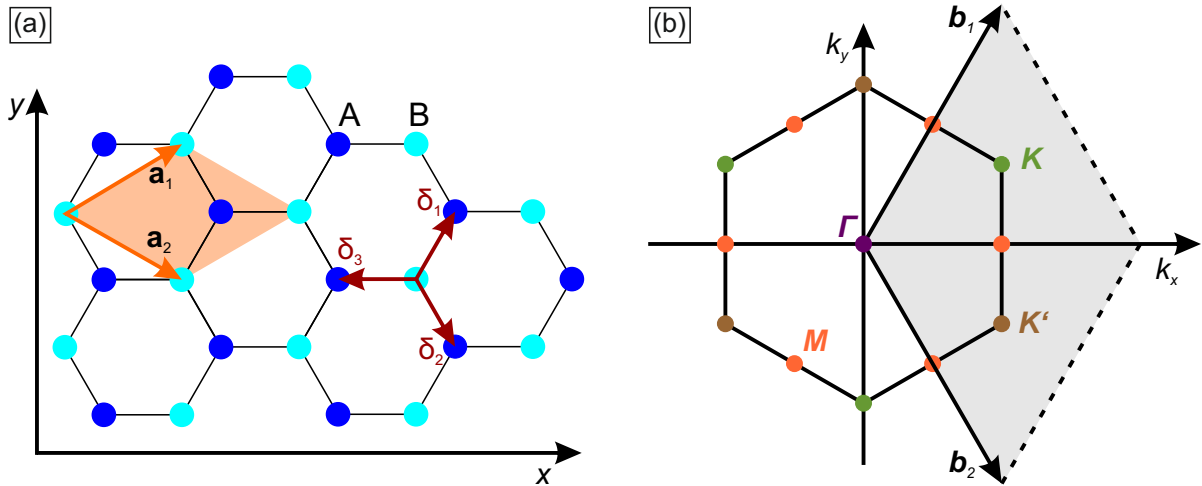
aufgespannt [24]. Sie beinhaltet zwei Atome, je ein A- und ein B-Atom. Atome des jeweils anderen Untergitters, also auch die nächsten Nachbarn, können nicht durch die Gittervektoren dargestellt werden. Die Richtung der übernächsten Nachbarn wird dagegen durch die Gittervektoren  $\pm\mathbf{a}_{1,2}$  oder eine Linearkombination  $\pm(\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1)$  gegeben.

Über eine *Tight-Binding*-Methode (engl. *enge Bindung*), bei der die nächsten und übernächsten Nachbarn berücksichtigt werden, können die Energiebänder des Graphen-Wabengitters näherungsweise berechnet werden [4]. Mit der *Hopping*-Energie der Elektronen zwischen nächsten Nachbarn  $t = 2,8 \text{ eV}$  und übernächsten Nachbarn  $t' \approx 0,1 \text{ eV}$  ergibt sich die Dispersion

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\mathbf{k})} - t' f(\mathbf{k}) \quad (3.3)$$

mit

$$f(\mathbf{k}) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right), \quad (3.4)$$



**Abbildung 3.1 Das Graphen-Gitter** (a) Die Wabenstruktur mit zweiatomiger (A und B) Basis. Die Gittervektoren  $\mathbf{a}_1$  und  $\mathbf{a}_2$  spannen die Einheitszelle eines dreieckigen Gitters auf.  $\delta_i$  mit  $i = 1, 2, 3$  sind die Verbindungsvektoren zu den jeweils drei nächsten Nachbarn. (b) Dazugehörige Brillouin-Zone mit den reziproken Gittervektoren  $\mathbf{b}_1$  und  $\mathbf{b}_2$ .

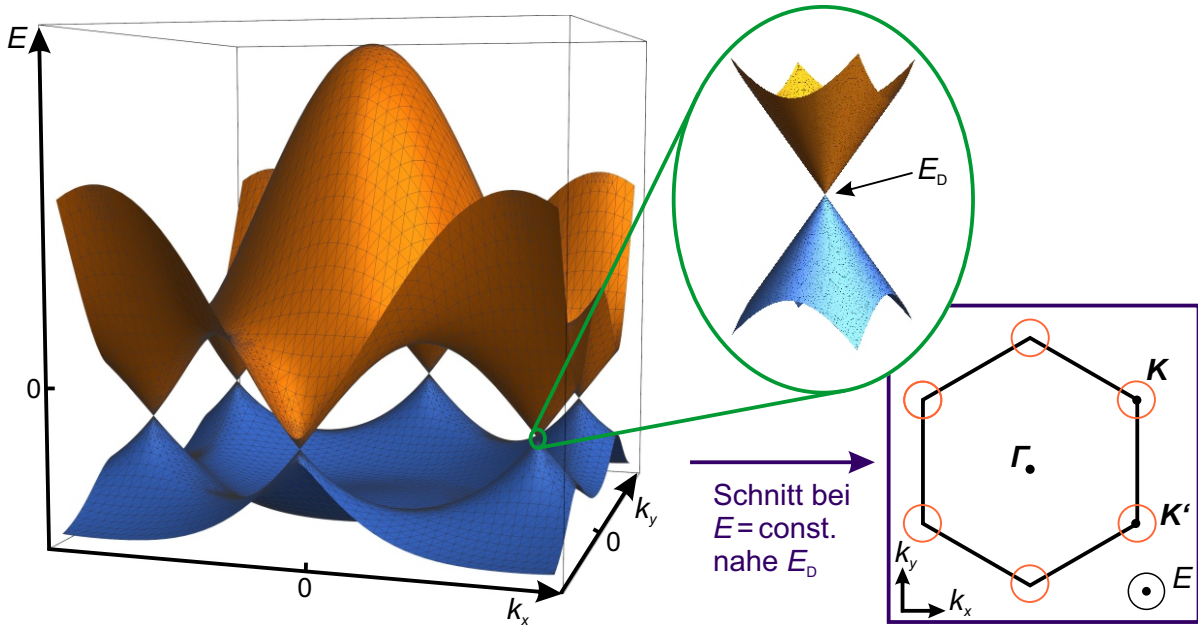
wobei das Pluszeichen das obere  $\pi^*$ -Band und das Minuszeichen das untere  $\pi$ -Band beschreibt [24]. Die Dispersion ist in Abbildung 3.2 dreidimensional aufgetragen. Das obere (orange) und das untere (blau) Band berühren sich dabei in an den Kanten der Brillouin-Zone, den  $\mathbf{K}/\mathbf{K}'$ -Punkten, etwas unterhalb der Fermi-Energie, die bei  $E(\mathbf{k}) = 0$  liegt. Ihre Position kann durch

$$\mathbf{K} = \left( \frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad \text{und} \quad \mathbf{K}' = \left( \frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{-3\sqrt{3}a} \right) \quad (3.5)$$

beschrieben werden [24]. Eine Vergrößerung des entsprechenden Bereichs offenbart eine kegelförmige Gestalt. Aufgrund dieser Geometrie verhalten sich die Elektronen wie masselose Dirac-Fermionen [26]. Der Ort an dem die Kegelspitzen („Dirac-Kegel“) aufeinandertreffen wird daher Dirac-Punkt ( $E_D$ ) genannt. Ein Querschnitt bei konstanter Energie in der Nähe von  $E_D$  zeigt den runden Dirac-Kegeln entsprechend Kreise um die  $\mathbf{K}/\mathbf{K}'$ -Punkte (rechts unten in Abb.3.2).

Das Fehlen einer signifikanten Energielücke an den  $\mathbf{K}/\mathbf{K}'$ -Punkten hängt mit der Symmetrie der Graphen-Gitterstruktur zusammen. Das A- und das B-Atom der Einheitszelle sind energetisch äquivalent und in direkter Folge ergibt sich eine minimale Energielücke [26]. Wird diese Untergitter-Symmetrie gebrochen, so ergibt sich eine Bandlücke zusammen mit einer quadratischen Dispersion der Energiebänder. Dies ist zum Beispiel bei hexagonalem Bornitrid der Fall. Es hat die gleiche Gitterstruktur wie Graphen, nur sind A- und B-Atome durch Bor- und Stickstoff-Atome ersetzt [26]. Diese A-B-Symmetrie kann auch durch ein unter dem Graphen befindliches Substrat gebrochen werden [26].

Eine Taylor-Entwicklung der Energiebänder um die Dirac-Punkte mit der Impulsdifferenz  $\mathbf{q}$  zu



**Abbildung 3.2 Dispersionsrelation des Graphen-Wabengitters** Geplottet basierend auf Gleichung 3.3 mit  $t = 2,8 \text{ eV}$  und  $t' = -0,2t$  (nach dem Vorbild [24]). Rechts daneben ist oben eine Vergrößerung der Dispersion um den die Dirac-Energie beim  $\mathbf{K}$ -Punkt zu sehen. Rechts unten ist schematisch ein Querschnitt bei konstanter Energie leicht oberhalb von  $E_D$  zu sehen. Die Dirac-Kegel erscheinen hier als sechs Kreise um die  $\mathbf{K}$ - und  $\mathbf{K}'$ -Punkte.

$\mathbf{K}$  in der Form  $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{q}$  liefert in erster Ordnung

$$E_{\pm}(\mathbf{q}) \approx \pm v_F |\mathbf{q}| \quad (3.6)$$

mit der Fermi-Geschwindigkeit  $v_F = 3ta/2 \approx 10^6 \text{ m/s}$ , die anders als bei sonst üblichen Materialien unabhängig von Energie und Impuls ist [24]. Entwickelt man Gleichung 3.6 bis zur zweiten Ordnung so erhält man

$$E_{\pm}(\mathbf{q}) \approx 3t' \pm v_F |\mathbf{q}| - \left( \frac{9t'a^2}{4} \pm \frac{3ta^2}{8} \sin(3\theta_{\mathbf{q}}) \right) |\mathbf{q}|^2 \quad (3.7)$$

mit dem Winkel  $\theta_{\mathbf{q}} = \arctan(q_x/q_y)$  von  $\mathbf{q}$  im reziproken Raum [24]. Hier erkennt man eine energetische Verschiebung des Dirac-Punktes durch das *Hopping* übernächster Nachbarn  $t'$ . Schaut man auf Gleichung 3.4, so erkennt man zudem, dass aufgrund der Symmetrie der Kosinusfunktion die Banddispersion (Gl. 3.3) ohne den Einfluss von  $t'$  symmetrisch wäre und erst durch deren Einfluss eine Asymmetrie zwischen dem oberen  $\pi^*$ - und dem unteren  $\pi$ -Band entsteht.

## 3.2 Spin-Bahn-Kopplung

Durch eine magnetische Wechselwirkung zwischen Atomkern und Elektron kommt es zu einer Kopplung des Spins  $\mathbf{s}$  mit dem Bahndrehimpuls  $\mathbf{l}$ , welche zusammen einen Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$  ergeben. Dies führt zu einer als Feinstruktur bezeichneten energetischen Aufspaltung der Spektrallinien [27, 28]. Für ein intuitives Modell kann man sich das Ruhesystem des Elektrons als Ausgangslage vorstellen, um das der Atomkern mit der Ladung  $Ze$  kreist, wobei  $Z$  die Kernladungszahl und  $e$  die Elementarladung ist. Der so verursachte Kreisstrom  $I$  erzeugt ein Magnetfeld  $\mathbf{B}'$  am Ort des Elektrons [28].

Für die quantenmechanische Berechnung des Magnetfeldes gelte der Feldstärketensor

$$F = \begin{pmatrix} 0 & -E_x & -E_y & -E_z \\ E_x & 0 & -B_z & B_y \\ E_y & B_z & 0 & -B_x \\ E_z & -B_y & B_x & 0 \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

mit den Komponenten  $E_i$  des elektrischen Feldes

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\nabla\Phi_{\text{el}}(\mathbf{r}, t) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r^2} \left( \frac{\mathbf{r}}{r} \right) \quad (3.9)$$

und den Komponenten  $B_i = 0$  der magnetischen Flussdichte im Ruhesystem des Kerns **(1)** [29]. Dieser Tensor soll nun in ein System **(2)** übertragen werden, das sich relativ zu System **(1)** mit der Geschwindigkeit  $\mathbf{v} = v\mathbf{e}_x$  des Elektrons bewegt. Unter der Annahme von parallelen Koordinatenachsen und zum Zeitpunkt  $t = t' = 0$  identischen Koordinatenursprüngen wird dazu die spezielle Lorentztransformation

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \gamma & -\gamma v/c & 0 & 0 \\ -\gamma v/c & \gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

mit  $\gamma = 1/\sqrt{1 - v^2/c^2}$  und die Matrixmultiplikation

$$F' = \Lambda F \Lambda^T \quad (3.11)$$

verwendet [29]. Im nichtrelativistischen Grenzfall  $v \ll c$  und ohne externes Magnetfeld ergibt

sich damit am Ort des Elektrons eine magnetische Flussdichte von

$$\mathbf{B}' = -\frac{\mathbf{v}}{c} \times \mathbf{E}, \quad (3.12)$$

die senkrecht zur Bewegungsrichtung des Elektrons steht. Die Wechselwirkungsenergie eines solchen Feldes mit dem Spin-Moment

$$\mu = \frac{e}{m_e c} \mathbf{s} \quad (3.13)$$

eines Elektrons ist

$$\mathcal{H}'_{\text{SO}} = \mu \cdot \left( \frac{\mathbf{v}}{c} \times \mathbf{E} \right). \quad (3.14)$$

Dies ist aber noch nicht die korrekte Spin-Bahn-Wechselwirkung, denn die Beziehung gilt nur, wenn das Ruhesystem des Elektrons nicht rotiert, wie erstmals 1926 von Thomas aufgezeigt wurde [30, 31]. In einem rotierenden System ist die Wechselwirkungsenergie

$$\mathcal{H}_{\text{SO}} = \mathcal{H}'_{\text{SO}} - \mathbf{s} \cdot \boldsymbol{\omega}_{\text{T}} \quad (3.15)$$

Mit der Thomas-Präzession  $\boldsymbol{\omega}_{\text{T}}$  [32]. Sie liegt in der Beschleunigung begründet, die das Elektron auf seiner Umlaufbahn erfährt. Zur Zeit  $t_0$  ist das Elektron im Ruhesystem **(2)**, das die relative Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$  zum Ruhesystem des Kerns **(1)** hat. Kurz darauf zur Zeit  $t_0 + dt$  ist das um  $\mathbf{a}$  beschleunigte Elektron im Ruhesystem **(3)**, welches sich mit der Geschwindigkeit  $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$  relativ zum System **(1)** bewegt. System **(3)** und **(1)** sind nun aber nicht mehr, wie zunächst in Gleichung 3.10 angenommen, durch eine einfache Lorentztransformation verbunden. Vielmehr sind sie durch zwei aufeinanderfolgende Lorentztransformationen **(2)** nach **(1)** und dann **(1)** nach **(3)** verknüpft, was im Allgemeinen einer Lorentztransformation plus einer Rotation entspricht [32, 33]. Eine zweimalige Transformation des Ortsvektors von  $\mathbf{x}_2$  nach  $\mathbf{x}_1$  und dann nach  $\mathbf{x}_3$  ergibt nach [32]

$$\mathbf{x}_3 = \mathbf{x}_2 + \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right) \mathbf{x}_2 \times \left( \frac{\mathbf{v} \times d\mathbf{v}}{v^2} \right) - \Delta \mathbf{v} t_2 \quad (3.16)$$

mit der Geschwindigkeit

$$\Delta \mathbf{v} = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \left[ d\mathbf{v} + \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right) \frac{\mathbf{v} \cdot d\mathbf{v}}{v^2} \mathbf{v} \right]. \quad (3.17)$$

Im nichtrelativistischen Fall ist  $\Delta \mathbf{v} \approx d\mathbf{v}$ . Der mittlere Term aus Gleichung 3.16 hat die Form



$\mathbf{x}_2 \times \Delta\phi$  und entspricht somit einer Rotation

$$\Delta\phi = \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right) \left( \frac{\mathbf{v} \times d\mathbf{v}}{v^2} \right) \quad (3.18)$$

der Koordinatenachsen in System **(3)** relativ zu denen in System **(2)**. Aus diesem Ergebnis folgt die gesuchte Winkelgeschwindigkeit

$$\omega_T = \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right) \left( \frac{\mathbf{v} \times \mathbf{a}}{v^2} \right) \approx \frac{1}{2c^2} \mathbf{v} \times \mathbf{a}, \quad (3.19)$$

mit der die Achsen des Elektron-Ruhsystems rotieren, sowie die Näherung für den nichtrelativistischen Grenzfall. Weil die durch das elektrische Feld erzeugte Beschleunigung  $\mathbf{a} = e\mathbf{E}/m_e$  ist, wird somit Gleichung 3.15 zu

$$\mathcal{H}_{\text{SO}} = \frac{e}{m_e c^2} \mathbf{s} \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{E}) - \frac{e}{2m_e c^2} \mathbf{s} \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{E}) = \frac{e}{2m_e c^2} \mathbf{s} \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{E}). \quad (3.20)$$

Dies ist nun ein Ausdruck für die Spin-Bahn-Kopplung der formal das beschleunigte Bezugssystem berücksichtigt und auch mit experimentellen Messungen im Einklang ist [30]. Nacheinander Einsetzen von Gleichung 3.9,  $m_e \mathbf{v} = \mathbf{p}$  und  $(\mathbf{r} \times \mathbf{p}) = \mathbf{l}$  ergibt

$$\mathcal{H}_{\text{SO}} = \frac{Ze}{8\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2 r^3} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} = \frac{Z^4 e}{8\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2 n^6 a_B^3} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}, \quad (3.21)$$

wobei auf der rechten Seite nach dem Bohrschen Atommodell  $= n^2 a_B / Z$  mit der Hauptquantenzahl  $n$  und dem Bohrschen Radius  $a_B$  gesetzt wurde [28]. Man erkennt, dass die Spin-Bahn-Wechselwirkung proportional zu  $Z^4$  ist, also sehr stark von der Kernladungszahl abhängt und deutlich größer wird, je schwerer das jeweilige Atom ist.

Die Spin-Bahn-Kopplung kann alternativ auch als Teil der Pauli-Gleichung durch eine nichtrelativistische Näherung aus der Dirac-Gleichung abgeleitet werden, welche die Eigenschaften von Elektronen bzw. allgemeiner von Fermionen beschreibt [34, 35].

### 3.3 Rashba-Effekt

Eine Kombination aus Inversionssymmetrie  $E(\mathbf{k}, \uparrow) = E(-\mathbf{k}, \uparrow)$  und Zeitumkehrsymmetrie  $E(\mathbf{k}, \uparrow) = E(-\mathbf{k}, \downarrow)$ , die auch als Kramers-Entartung bekannt ist, führt zu einer Entartung der beiden Spinzustände  $E(\mathbf{k}, \uparrow) = E(\mathbf{k}, \downarrow)$  [28, 35]. Ist die Inversionssymmetrie nun aber gebrochen, dann wird die Spin-Entartung aufgehoben und es ergibt sich eine Aufspaltung der Zustände mit entgegengesetzter Spin-Orientierung in der Dispersionsrelation  $E(\mathbf{k}, \uparrow) \neq E(\mathbf{k}, \downarrow)$ .

Im zweidimensionalen Elektronengas kann die Ursache dafür eine strukturelle Inversionsasymmetrie (SIA, engl. *structure inversion asymmetry*) des senkrecht zum Gas stehenden Potentials  $V(\mathbf{r})$  sein [36]. Insbesondere tritt dies auch an der Oberfläche von Kristallen auf. Während viele Struktursysteme ein Inversionszentrum haben und somit an sich keine Spin-Entartung aufweisen, ist diese Symmetrie an der Oberfläche gebrochen. So konnte z.B. auf der Au(111)-Oberfläche eine Spin-Aufspaltung des Oberflächenzustands nachgewiesen werden [37]. Außer durch SIA kann die Inversionssymmetrie auch durch eine gitterbedingte Asymmetrie (BIA, engl. *bulk inversion asymmetry*), wie man sie zum Beispiel in der Zinkblende-Struktur findet, oder durch eine grenzflächenbedingte Asymmetrie (IIA, engl. *interface inversion asymmetry*), wie beim InGaAs/InP-Heteroübergang, gebrochen werden [28, 38–40].

Betrachtet man nun die SIA induzierte Spin-Aufspaltung und stellt das Potenzial durch eine Taylorentwicklung

$$V(\mathbf{r}) = V_0 + e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r} + \dots \quad (3.22)$$

dar, so erkennt man, dass in niedrigster Ordnung das Potenzial durch ein elektrisches Feld  $\mathbf{E}$  dargestellt werden kann, wie es auch im vorangegangenen Abschnitt 3.2 vorausgesetzt wurde [35]. Die Spin-Aufspaltung im Leitungsband wird schließlich durch den Rashba-Term

$$\mathcal{H}_R = \alpha_R \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{k} \times \mathbf{E}) \quad (3.23)$$

mit den Pauli-Matrizen  $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  und dem materialabhängigen Rashba-Parameter  $\alpha_R$  gegeben [35, 36]. Unter Berücksichtigung von  $\mathbf{s} = \hbar/2\boldsymbol{\sigma}$  und  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$  ist dies äquivalent zur weiter oben hergeleiteten Gleichung 3.20.

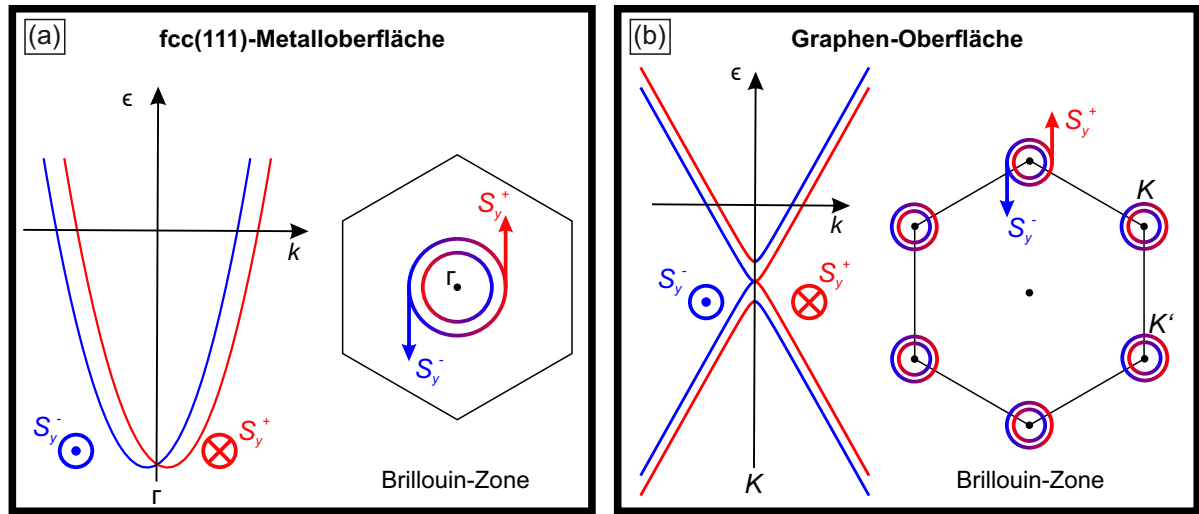
Geht man von einem zweidimensionalen Elektronengas (2DEG) aus, wie man es auf Metalloberflächen erwartet, und die Elektronen bewegen sich in  $(x, y)$ -Richtung während ein elektrisches Feld in  $z$ -Richtung verläuft, so ergibt sich insgesamt

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_k + \mathcal{H}_R = \frac{p_{\parallel}^2}{2m^*} + \frac{\alpha_R}{\hbar}(\sigma_x p_y - \sigma_y p_x) \quad (3.24)$$

mit den Eigenenergien

$$\epsilon_{\pm}(k_{\parallel}) = \frac{\hbar^2}{2m^*}(k_{\parallel} \pm k_{\text{SO}})^2 - \Delta_{\text{SO}}, \quad (3.25)$$

die jeweils eine Parabel darstellen, die um  $k_{\text{SO}} = m^* \alpha_R / \hbar^2$  in positive bzw. negative  $k$ -Richtung verschoben ist [41]. Zusätzlich gibt es noch eine generelle Energie-Verschiebung um  $\Delta_{\text{SO}} = m^* \alpha_R / (2\hbar^2)$  nach unten. Die Aufspaltung beider Parabeln wächst linear mit  $k_{\parallel}$ . Der Verlauf ist



**Abbildung 3.3** Modell der Bandstruktur mit Rashba-Aufspaltung (a) Dispersion und Querschnitt bei konstanter Energie eines 2DEGs. Die Aufspaltung ist am  $\Gamma$ -Punkt angesiedelt. (b) Dispersion und Querschnitt bei konstanter Energie des Graphen. Die Aufspaltung ist an den  $K/K'$ -Punkten angesiedelt und unabhängig von  $k$ .

in Abbildung 3.3a zu sehen.

### 3.4 Spin-Bahn-Kopplung in Wabenstrukturen

Die Dispersion des Graphen um den Dirac-Punkt herum (siehe Gl. 3.6) kann durch eine Hamilton-Funktion

$$\mathcal{H}_0 = \hbar v_F (\sigma_G \cdot \mathbf{k}) \quad (3.26)$$

mit den Pseudospin-Pauli-Matrizen  $\sigma_G$ , die Zustände des A(B)-Untergitters beschreiben ausgedrückt werden [5, 6]. Ohne Spin ist die Entartung bei  $\mathbf{q} = 0$  durch die Symmetrie geschützt und es gibt keine Energielücke [5]. Durch ein senkrecht zur Oberfläche stehendes Feld oder durch den Einfluss eines Substrats wird ein modifizierter Rashba-Term ermöglicht, bei dem  $\mathbf{k}$  durch den Pseudospin  $\sigma_{\text{lat}}$  ersetzt ist [6]. Der übliche Rashba-Term der Form  $(\mathbf{k} \times \boldsymbol{\sigma})$  ist dagegen vernachlässigbar klein [6]. Insgesamt ergibt sich damit

$$\mathcal{H} = \hbar v_F (\sigma_G \cdot \mathbf{k}) + \frac{1}{2} \alpha_R (\sigma_G \times \boldsymbol{\sigma})_z \quad (3.27)$$

mit dem Rashba-Parameter  $\alpha_R$  [6]. Durch unitäre Abbildung des Hamilton-Operators und der Spin-Matrizen sowie Eliminierung von Komponenten der Eigenzustände gelangt man zu einer

von ihren Eigenwerten  $\epsilon$  abhängigen  $2 \times 2$ -Matrix

$$\mathcal{H}(\epsilon) = \frac{\gamma^2}{\epsilon^2 - \alpha_{\text{R}}^2} \begin{pmatrix} \epsilon k_- k_+ & -i\alpha_{\text{R}} k_-^2 \\ i\alpha_{\text{R}} k_+^2 & \epsilon k_+ k_- \end{pmatrix} \quad (3.28)$$

mit  $k_{\pm} = k_x \pm ik_y$  [6]. Die Eigenzustände sind

$$\phi(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} i\nu k_-^2/k^2 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \nu = \pm 1 \quad (3.29)$$

und über die Gleichung

$$\epsilon_{\nu}(\epsilon_{\nu} + \alpha_{\text{R}}\nu) = \gamma^2 k^2 \quad (3.30)$$

folgen schließlich die Energie-Eigenwerte [6]

$$\epsilon_{n\nu\mu}(k) = \frac{\nu\mu}{2} \left( \sqrt{\alpha_{\text{R}}^2 + 4\gamma^2 k^2} - \mu\alpha_{\text{R}} \right), \quad \mu = \pm 1. \quad (3.31)$$

Diese vier Lösungen beinhalten 2 konische Zweige ohne Bandlücke und zwei mit einer Bandlücke  $2|\alpha_{\text{R}}|$  (siehe Abb. 3.3b). Der Abstand zwischen den Zweigen mit und ohne Bandlücke ist, anders als im Falle eines 2DEG, unabhängig von  $k$  und hat den Wert  $\alpha_{\text{R}}$  [6]. Ohne externe Einflüsse ist diese durch Spin-Bahn-Kopplung induzierte Bandlücke äußerst klein. Boettger *et al.* haben einen Wert von 0,05 meV berechnet etwas später kamen Gmitra *et al.* und Abdelouahed *et al.* mit einem etwas anderen Vorgehen auf noch niedrigere 24  $\mu\text{eV}$  bzw. 24,5  $\mu\text{eV}$  [42–44].

Eine Möglichkeit diese Problem zu umgehen ist den Einfluss eines Substrats mit schweren Atomen auszunutzen. Durch Hybridisierung der  $\pi$ -Bänder mit den Bändern des Substrats kann, wie Dichtefunktional-Rechnungen zeigen, eine stärkere Spin-Bahn-Aufspaltung der Dirac-Kegel des Graphen erreicht werden [45, 46]. Es hat sich aber auch gezeigt, dass eine zu starke Hybridisierung die Dirac-Kegel zerstören kann [45]. Durch die Hybridisierung der  $\pi$ -Bänder des Graphen mit  $d$ -Bändern des Substrats kann die A/B-Symmetrie des Graphen aufgehoben werden und es könnte auf diese Weise eine Bandlücke entstehen, bei der allerdings dann auch die lineare Dispersion an den  $K$ -Punkten ganz oder teilweise verloren geht [47]. Hier kommt es also durchaus auch darauf an, die richtige Konfiguration zu finden.

## 3.5 Graphen auf Metalloberflächen

Als Substrate für Graphen eignen sich  $d$ -Übergangsmetalle mit fcc(111)- oder hcp(0001)-Oberflächenstruktur. Durch ihre teilweise gefüllten  $d$ -Orbitale können sie als Katalysator für die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen dienen [26]. Während die Wasserstoff-Atome bei Hitze desorbieren, bilden die C-Atome eine Graphen-Struktur auf der Oberfläche [48, 49]. Auch durch Heizen von SiC kann an der Oberfläche bei Desorption von Silizium-Atomen Graphen gebildet werden (siehe Kapitel 4.1). Abhängig von der Gitterkonstanten der Substrate passen die Strukturen des Graphen und des Substrates unterschiedlich gut zueinander. Im Falle der kleineren  $3d$ -Metalle ist eine relativ geringe Abweichung vorhanden [26]. Prominentestes Substrat-Beispiel aus dieser Gruppe ist hier Ni(111), auf dem Graphen eine  $(1 \times 1)$ -Struktur ausbilden kann [47, 50–55]. Aufgrund der Platzierung der A/B-Atome des Graphen-Gitters über Nickel-Atomen der ersten und zweiten Lage und dem daraus folgenden Kontrastunterschied zwischen den A- und B-Atomen des Graphen, kann man hier im RTM-Bild eine dreizählige Struktur ausmachen [47]. Auch auf Cu(111) und Co(0001) wurde Graphen-Wachstum beobachtet [56–58]. Auf Fe(001) konnte eine wellenförmige Anordnung des Graphen beobachtet werden [59].

Auf den Oberflächen der  $4d$ - und  $5d$ -Übergangsmetall-Oberflächen sind die Atomabstände hingegen größer und es ergeben sich Moiré-Überstrukturen (siehe nächstes Kapitel) und eine höhere Korrugation des Graphen [26]. Graphen konnte auf den  $4d$ -Metallen Pd(111) [60], Rh(111) [61] und Ru(0001) [62–68] sowie den  $5d$ -Metallen Ir(111) [46, 69–74] und Pt(111) [75–78] gewachsen werden. Im nächsten Unterabschnitt wird das auch in dieser Arbeit verwendete gr/Ir(111)-System etwas genauer vorgestellt.

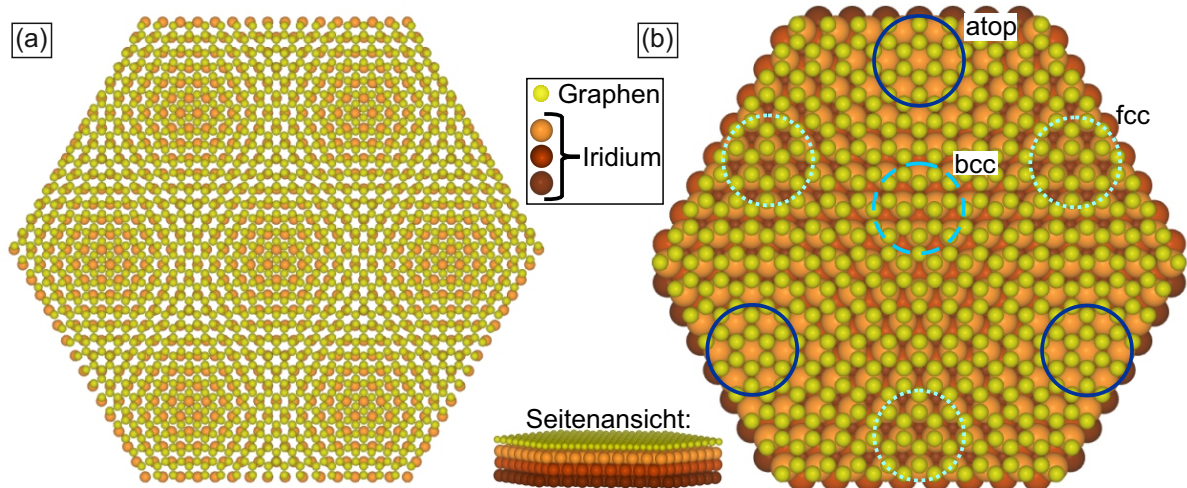
Die Auswahl der möglichen Materialien unter der Graphen-Lage kann durch Interkalation von Atomen, auf denen normalerweise kein Graphen erzeugt wird, erweitert werden. Dabei gelangen Fremdatome zwischen die Graphen-Schicht und das Substrat. Die interkalierten Materialien können bei diesem Prozess Strukturformen annehmen, die sie in dreidimensionalen Kristallen nicht aufweisen [55, 79]. Durch die Fremd-Atome können die elektronischen und magnetischen Eigenschaften an der Oberfläche verändert werden. Shikin *et al.* berichten zum Beispiel bei der Interkalation von Gold unter gr/Ni(111) von einer reduzierten Interaktion des Graphen mit der Oberfläche, wodurch die elektronischen und Vibrations-Eigenschaften denen von Graphit ähneln [80]. Ähnliches berichten Dedkov *et al.* auch für die Interkalation von Kupfer [53]. Das Ziel dieser Arbeit war es insbesondere, durch schwere Atome die Spin-Bahn-Kopplung von Graphen zu verstärken. Ich gehe auf mögliche Mechanismen der Interkalation im Abschnitt 3.5.2 ein und gebe dann in Abschnitt 3.5.3 eine Übersicht über einige Beispiel interkalierter Materialien.

#### 3.5.1 Graphen auf Ir(111) - Grundlagen

Als Grundlage für die Erzeugung von Graphen auf Ir(111) eignet sich die katalytische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen, wozu eine Temperatur von etwa 800 K benötigt wird [81, 82]. Zusammenhängende, flache Graphenschichten bilden sich ab Temperaturen von knapp unter 1000 K [81]. Mit diesem Verfahren können großflächig defektarme Graphenschichten hergestellt werden, die sich kohärent über mehrere hundert Nanometer erstrecken [69] und somit mehr als ausreichend für die Untersuchung per Quasiteilcheninterferenz sind. Für die in Kapitel 4 beschriebenen Experimente wurde der Kohlenwasserstoff Ethylen ( $C_2H_4$ ) verwendet. Das Ethylen kann dabei entweder bei Raumtemperatur aufgebracht und dann anschließend erhitzt werden (*temperature programmed growth*, TPG) oder es wird direkt auf das erhitzte Substrat aufgedampft (*chemical vapor deposition*, CVD). Da für das Cracken des Ethylens die Ir(111)-Oberfläche als Katalysator benötigt wird, ist die Graphenbildung durch dieses Verfahren auf eine Monolage beschränkt [81]. Beim TPG-Verfahren, wie es von Coraux *et al.* beschrieben wird, bilden sich sowohl auf den Ir(111)-Terrassen als auch an den Stufenkanten Graphen-Inseln [81]. Ab 870 K entstehen dabei zunächst wenige Nanometer große Cluster, die sich mit steigender Temperatur auf der Oberfläche bewegen und zu größeren Inseln vereinen (Smoluchowski-Reifung). Die Mobilität der Inseln beruht auf der Inkommensurabilität von Graphen und Ir(111), wodurch das Graphen nicht sehr stark an seine Position auf dem Substrat eingerastet ist. Erst an den Stufenkanten werden die C-Atome stärker gebunden. Bei der höchsten verwendeten Temperatur von 1470 K beobachten Coraux *et al.* schließlich fast keine Inseln mehr auf den Terrassen, nahezu alle befinden sich an den Stufenkanten. Mit diesem Verfahren wurde allerdings nur eine maximale Bedeckung von rund 20 Prozent erreicht und die Inseln erreichten lediglich Durchmesser von kaum 50 nm. Für meine Messungen habe ich deshalb die im Folgenden beschriebene CVD-Methode verwendet. Die Beschreibung der Reproduktion des TPG-Verfahrens in unserer Arbeitsgruppe und ein Vergleich beider Methoden findet sich in der Masterarbeit von Martin Schmitt [83].

Mittels CVD-Verfahren ist bei einer Temperatur von 1120K eine komplette Bedeckung der Ir(111)-Oberfläche mit Graphen möglich [81]. Das Graphen ist hierbei ausschließlich an Stufenkanten anzufinden, sowohl oberhalb als auch unterhalb der Kante. Der Großteil sammelt sich allerdings unten an. Für die Präparation spielt zudem die Heiztemperatur eine wichtige Rolle. Ein zusätzliches Heizen nach dem Erzeugen des Graphen bei etwa 1220 K kann die Defektdichte um mehr als zwei Größenordnungen verringern [81].

Die Überlagerung zweier periodischer Gitter, in diesem Fall des Graphen- und des Ir(111)-Gitters, kann zu einer Moiré-artigen Überstruktur führen, deren Periodizität wesentlich größer als diejenige der ursprünglichen Gitter ist. Die Ursache für die beobachteten Kontrastunterschiede der Moiré-Struktur liegt in der relativen Position der Graphen-Atome zu den Iridium-Atomen



**Abbildung 3.4** [Modell der Moiré-Struktur des Graphen auf Ir(111)] (a) Hier ist ein Graphen-Gitter auf der obersten Schicht der Ir(111)-Oberfläche zu sehen. Abhängig von der Positionierung der Graphen-Atome relativ zu den Iridium-Atomen ergibt sich ein unterschiedliches Erscheinungsbild (hier weiß-gelb oder orange-gelb). (b) Darstellung der Graphen-Schicht auf den drei obersten Ir(111)-Lagen. Ist ein Graphen-Ring um ein Ir-Atom in der obersten Lage zentriert, so befindet es sich in atop-Position. Liegt der Graphen-Ring über einer Hohlstelle so liegt er entweder über einem Ir-Atom der zweiten Lage (hcp-Position) oder über einem Ir-Atom der dritten Lage (fcc-Position).

(siehe Abb. 3.4a). Dabei besteht die höchste Symmetrie in der sogenannten atop-Position, in der ein Graphen-Ring direkt über einem Iridium-Atom zentriert ist und die einzelnen Kohlenstoffatome sich über den Hohlstellen der obersten Iridium-Schicht befinden. Zusätzlich gibt es zwei Positionen, bei denen der Graphen-Ring über einer Hohlstelle zentriert ist. Die beiden Positionen sind lokale Energieminima und unterscheiden sich nur in der zweiten Lage der Iridium-Oberfläche [71]. Ist der Graphen-Ring über einem Atom der zweiten Lage zentriert, so wird dies als hcp-Position bezeichnet. Befindet sich kein Atom der zweiten Lage im Zentrum des Graphen-Ringes sondern eines der dritten Iridium-Lage, so ist es in fcc-Position. In beiden Fällen ist jedes zweite Kohlenstoffatom direkt über einem Iridium-Atom der ersten Lage platziert und jedes andere Kohlenstoffatom über einer Hohlstelle der jeweils anderen Sorte (siehe Abb. 3.4).

Im RTM-Bild hängt die Darstellung der Moiré-Struktur auch von der verwendeten Spannung zwischen Probe und Spitze ab. Bei geringen Spannungen ( $<0,5$  V) erscheinen atop-Regionen meist höher als fcc- und hcp-Regionen, was im Bild in der Regel als heller Kontrast dargestellt wird. Bei höheren Spannungen hingegen erscheinen atop-Regionen tendenziell niedriger, was im Bild durch dunklere Farbstufen dargestellt wird. fcc- und hcp-Regionen weisen dabei eine ähnliche Kontraststufe auf. Unabhängig von der Spannung können auch Änderungen der Spitze zu einer Kontrastumkehr führen, indem aufgesammelte Atome oder Moleküle die Zustandsdichte der Spitze ändern [71].

Der reziproke Gittervektor der Moiré-Struktur  $\vec{k}_{\text{Moiré}}$  berechnet sich aus der Differenz der über-

lagerten Gitter [71]

$$\vec{k}_{\text{Moiré}} = \vec{k}_{\text{gr}} - \vec{k}_{\text{Ir}}. \quad (3.32)$$

Ist die Differenz der beiden Gitterkonstanten also recht klein, so ergibt sich ein ebenfalls geringer reziproker Differenzvektor  $\vec{k}_{\text{Moiré}}$  und damit eine große Periodizität im Realraum. Für parallele Vektoren ergibt sich mit  $k = 2\pi/d$  eine Moiré-Konstante von

$$d_{\text{Moiré}} = \frac{d_{\text{Ir}}d_{\text{gr}}}{d_{\text{Ir}} - d_{\text{gr}}}. \quad (3.33)$$

Aus den Gitterkonstanten der Ir(111)-Oberfläche (2,72 Å) und des Graphen (2,47 Å) haben RTM- und LEED-Messungen eine Moiré-Konstante von  $25,3 \pm 0,4$  Å ergeben, wobei das Graphen um etwa 0,4 %. Das entspricht einer Überstruktur mit  $87 \pm 3$  Iridium-Atomen pro Einheitszelle [71]. Sind die Vektoren nicht parallel sondern um einen Winkel  $\phi$  zueinander verdreht, so ergibt sich mit Hilfe des Kosinussatzes

$$d_{\text{Moiré}} = \frac{d_{\text{Ir}}d_{\text{gr}}}{\sqrt{d_{\text{Ir}}^2 + d_{\text{gr}}^2 - 2d_{\text{Ir}}d_{\text{gr}}\cos(\phi)}}. \quad (3.34)$$

Die Moiré-Konstante wird also kleiner, wenn die Gitter zueinander verdreht sind. Experimentell wurden Verdrehungen zwischen  $0^\circ$  und  $30^\circ$  beobachtet [73, 84, 85].

Einzelne Moiré-Domänen haben auch über Stufenkanten hinweg bestand [69]. Ir(111)-Stufenkanten werden teilweise sogar neu formiert, wenn Graphen-Inseln über sie hinwegwachsen, sodass sie an die Moiré-Hochsymmetrierichtung angepasst werden. In Kristallrichtungen entspricht das einer Stufenkante in  $\langle 10\bar{1} \rangle_{\text{Ir}}$ -Richtung des Iridiums, welche parallel zur  $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{gr}}$ -Richtung des Graphens verläuft. Ist die Stufenkante nicht auf solche Weise angepasst, so ist die Moiré-Struktur in vielen Fällen auch nicht durchgehend über die Stufenkante hinweg [81]. Coraux *et al.* schlagen daher ein Szenario vor, in dem Graphen bevorzugt an der Stufenunterseite entsteht, wobei gegebenenfalls auch die Iridium-Stufen an die  $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{gr}}$ -Graphenstufen angepasst werden. Oberhalb der Stufe geschieht Graphenwachstum nur dann, wenn dort C-Atome  $\sigma$ -Bindungen mit C-Atomen der unteren Terrasse bilden können. Die Wechselwirkung zwischen Graphen und dem Iridium-Substrat ist verglichen mit anderen Systemen wie gr/Ni(111) oder gr(Ru(0001) schwach [86]. Zudem ist der mit Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnete Abstand zwischen Graphen und Iridium mit 0,34 nm etwa so groß wie der zwischen den einzelnen Lagen in Graphit und deutlich größer als die Stufenhöhe von Ir(111) mit 0,22 nm [81, 87]. Coraux *et al.* vermuten darin und den folglich wahrscheinlich schwächeren  $\sigma$ -artigen C-Ir-Bindungen an den Stufen auch die Ursache, dass Graphen über die Iridium-Stufenkanten wachsen kann, was bei Ru(0001) und



Ni(111) als Substrat nicht beobachtet wurde [63, 81, 88].

Auf gr/Ir(111) haben Pletikosić *et al.* mit winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie (engl. *angular resolved photoelectron spectroscopy*, ARPES) Dirac-Kegel beobachtet [86]. Der Dirac-Punkt lag knapp oberhalb der Fermi-Energie und eine mögliche dortige Bandlücke konnten sie deshalb nicht beobachten, weil sie den Dirac-Punkt oberhalb der Fermi-Energie mit ARPES nicht ausmessen konnten. Da sie den Dirac-Punkt mittels eines Fits auf eine Position bei etwa  $0,1 \pm 0,02$  eV abschätzen, muss eine entsprechende Bandlücke auf jeden Fall kleiner als das Doppelte dieses Wertes also kleiner als 0,2 eV sein. Außerdem führt die Überlagerung des Graphen-Gitters mit dem Ir(111)-Gitter zu beobachteten Replica des Dirac-Kegels im Abstand der reziproken Moiré-Konstanten um den  $K$ -Punkt herum.

### 3.5.2 Interkalation: Mechanismus

Unter Interkalation versteht man die Einlagerung von Fremdatomen in die Kristallstruktur chemischer Verbindungen. Sie lagern sich dabei typischerweise zwischen einzelnen Kristallebenen ein. Die Struktur des Ausgangskristalls wird dabei, bis auf eine eventuelle Änderung des Abstands zwischen den Schichten, nicht wesentlich verändert. Im Falle von Graphen auf Metallen ist dabei eine Einlagerung von Atomen zwischen das Graphen-Gitter und die Metalloberfläche des Substrats zu verstehen. Begünstigt wird dieser Vorgang, der ein intaktes Graphen-Gitter hinterlässt, durch die starken Wechselwirkungskräfte innerhalb der Graphen-Ebene, während die Bindungskräfte zur Oberfläche in aller Regel deutlich schwächer sind. Es gibt viele Beispiele für die Interkalation von Fremdatomen unter Graphen (siehe den nächsten Abschnitt 3.5.3), der genaue Mechanismus, welcher hier zugrunde liegt, ist aber nicht unmittelbar klar.

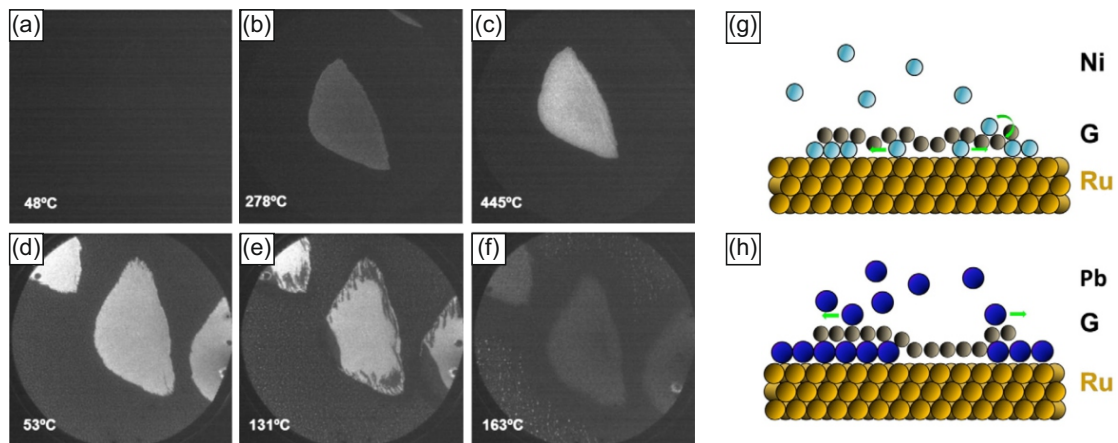
Jin *et al.* haben mittels Niederenergetischer Elektronenmikroskopie (englisch *low-energy electron microscopy* - LEEM) und Photoemissionselektronenmikroskopie (englisch *photoemission electron microscopy* - PEEM) den Vorgang bei der Interkalation von Nickel und Blei an der Graphen/Ru(0001)-Grenzfläche beobachtet [65]. Dabei durchdringen Ni-Atome das Graphen-Gitter und Pb-Atome gelangen an Domänengrenzen unter die Graphenschicht. Der Vorgang kann auf den PEEM-Aufnahmen in Abbildung 3.5(a-f) beobachtet werden. Während Graphen-Domänen in PEEM-Aufnahmen heller erscheinen als die unbedeckte Ru(0001)-Oberfläche ist nach dem Aufbringen der Ni-Atome die Oberfläche in Abb. 3.5(a) zunächst komplett dunkel, was auf eine erhöhte Austrittsarbeit zurückzuführen ist. Durch Erhöhen der Temperatur ändert sich der Kontrast der Graphen Insel und sie wird zunehmend einheitlich heller bis sie bei 445°C auf Abbildung 3.5(c) einen ähnlichen Kontrast aufweist wie reines Graphen/Ru(0001). Bei der Interkalation von Pb hingegen, werden Graphen-Inseln aufgrund steigender Austrittsarbeit dunkler. In Abbildung 3.5(d) erscheint die Insel noch hell, wird dann in Abbildung 3.5(e) am Rand dunkler und ist in Abbildung 3.5(f) komplett dunkel. Jin *et al.* geben zudem an, dass

die Dichte an Pb-Inseln, welche sich bei diesen Temperaturen bilden, in der Nähe von Graphen-Inseln geringer ist als an anderen Stellen der Oberfläche.

Ein Modell für diese Vorgänge ist in Abbildung 3.5(g) für Nickel und in Abbildung 3.5(h) für Blei gegeben. Blei schiebt sich dabei an den Kanten der Grapheninseln unter das Graphen und breitet sich damit vom Rand der Inseln nach innen aus. Nickel ist dagegen nicht auf Inselkanten angewiesen, um unter das Graphen zu gelangen, sondern es durchdringt das Graphen-Gitter direkt. Um diesen Vorgang, bei dem das Graphen-Gitter durchdrungen wird näher zu erklären, verweisen Jin *et al.* auf eine Veröffentlichung von Cui *et al.*, in der die beobachtete Interkalation von Silizium-Atomen unter gr/Ru(0001) beschrieben wird [89]. Der Vorgang verläuft dabei ganz ähnlich wie bei der Interkalation von Nickel per Eindringen der Silizium-Atome durch das Graphen-Gitter. Mit Hilfe von Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Berechnungen schlagen Cui *et al.* ein Modell vor, bei dem Si-Atome zunächst in einem Übergangszustand Si-C-Dimere bilden und dann in einem Austauschprozess mit dem Ru-Substrat binden, während die C-C-Bindungen wiederhergestellt werden. Dass eine Übertragung dieses Interkalations-Modells auch auf die Einlagerung von Ni-Atome sinnvoll ist, kann mit Beobachtungen von Lahiri und Batzill begründet werden. Sie haben gezeigt, dass Graphen auf Ni(111) bis zu einer Temperatur von 650°C stabil ist. Wird nun aber zusätzliches Nickel auf dem Graphen abgelagert, so wird das Graphen bereits bei 100°C instabil und es bilden sich Carbide auf der Oberfläche [90]. Eine metastabile Zwischenphase mit Ni-Carbiden, durch die das Graphen-Gitter während des Interkalationsprozesses vorübergehend geöffnet wird, erscheint hier also durchaus plausibel.

Den Unterschied zu Blei begründen Jin *et al.* mit einer deutlich stärkeren Wechselwirkung zwischen Nickel und Kohlenstoff. Zudem hat Blei mit 0,09 kcal/mol eine deutlich geringere Diffusionsenergie auf Graphen als Nickel mit 5.12 kcal/mol und kann sich somit leichter von den Grapheninseln hinunter zu den Inselkanten bewegen [91]. Nickel kann bei niedrigeren Temperaturen zwar auch teilweise an den Grapheninselkanten interkalieren, aufgrund der geringen Beweglichkeit der Ni-Atome auf der Ru-Oberfläche geschieht dies aber nur an den Rändern der Inseln. Bei höheren Temperaturen dringt das Nickel dann direkt durch das Graphen-Gitter. Allgemein ist dies für Atome, die eine starke Wechselwirkung mit den Kohlenstoffatomen haben, ein möglicher Interkalationsweg. Andere Atome, insbesondere wenn sie so groß wie Blei sind, dürften entweder an größeren Defekten wie Domänengrenzen oder an den Kanten der Grapheninseln unter das Graphen gelangen.

Ebenfalls von einer Diffusion durch das Graphengitter berichten Sciot *et al.* im Falle von Nickel und Eisen auf gr/Rh(111) [79]. In beiden Fällen wurden kleine interkalierte Inseln per RTM beobachtet, die häufig Defekte im Moiré-Muster aufweisen. In Bereichen mit weniger Defekten im Graphen-Gitter ist die Dichte solcher Inseln deutlich geringer, dafür gibt es dort mehr Nickel- bzw. Eisen-Cluster auf dem Graphen. Hier scheinen kleine Defekte der Eingang für die



**Abbildung 3.5 Interkalation von Pb und Ni unter Graphen.** (a-c) PEEM-Bilder einer mit Ni bedeckten Graphen/Ru(0001)-Oberfläche, die bei 48°C, 278°C bzw. 445°C getempert wurde. (d-f) PEEM-Bilder einer mit Pb bedeckten Graphen/Ru(0001)-Oberfläche, die bei 53°C, 131°C bzw. 163°C getempert wurde. (g-h) Modell des (g) Ni- und (h) Pb-Interkalationsablaufes auf der Graphen/Ru(0001)-Oberfläche. (Alle Bilder entnommen aus Ref. [65]).

Interkalation zu sein. Für die seltener auftretenden defektfreien Interkalationsinseln gehen sie davon aus, dass durch die Adatome Defekte im Graphen induziert werden. Nach der Interkalation würden die C-C-Bindungen dann wiederhergestellt. Sie stützen sich dabei auf theoretische Berechnungen, die in Anwesenheit von Übergangsmetall-Störstellen eine deutlich verringerte benötigte Energie zur Erzeugung von Leerstellen voraussagen [92]. Im Unterschied zu Jin *et al.* schließen sie in ihrem Fall aber eine zwischenzeitliche Carbide-Phase aus, da sie eine solche zu keiner Zeit beobachtet hätten.

Petrović *et al.* beschreiben in ihrer Publikation die Interkalation von Caesium auf Graphen/Ir(111) bei 300 K [93]. Diese tritt vornehmlich in der Umgebung von 1-5 nm hohen und 10-50 nm breiten Verwerfungen in der Graphenschicht auf. Zudem setzt der Prozess erst ein, wenn eine ausreichend große Konzentration an Cs auf der Oberfläche ist um die Van-der-Waals-Bindung zwischen Graphen und Ir(111) zu überwinden. Beim Erhöhen der Proben temperatur auf etwa 500°C tritt außerdem ein Desorptionsprozess ein, bei dem auch das interkalierte Caesium wieder verschwindet. Dabei verbleibt aber ein Anteil von etwa 20 Prozent des Caesiums unter dem Graphen, selbst bis hin zu einer Temperatur von 800°C. Petrović *et al.* erklären dies mit einer Re-Lamination des Graphens auf der Ir(111)-Oberfläche. Das Caesium verlässt die Oberfläche demnach wieder auf dem gleichen Weg durch die Verwerfungen des Graphens. Dadurch entsteht um die Verwerfung herum eine Caesium-freie Region und das Graphen bindet wieder stärker an die Oberfläche bis der Ausgang komplett verschlossen ist. Schließlich verbleiben stabile Cs-Taschen unter dem Graphen.

Vlaic *et al.* haben mit LEEM-Messungen gezeigt, dass die Interkalation auch von der Rotationsorientierung des Graphens zum Ir(111)-Substrat abhängen kann [94]. Dabei wurde Cobalt

bei Raumtemperatur auf gr/Ir(111) aufgebracht und anschließend auf 125°C erwärmt. Danach findet sich unter R0-Domänen nur wenig interkaliertes Cobalt an den Stufenkanten, während unter R14- und R19-Domänen deutlich mehr Cobalt-Interkalation beobachtet wurde, welche in diesem Fall bevorzugt in der Nähe von Unebenheiten im Graphen auftritt. Generell findet auch für dieses System Interkalation vor allem an Stellen, wo Graphen gekrümmt ist, wie Stufenkanten und Unebenheiten statt. An eher flachen Stellen, wie Defektlinien zwischen verschiedenen Graphen-Domänen, tritt bei diesem System kaum Interkalation auf. Zudem tritt Interkalation, wie schon bei Petrovic *et al.*, grundsätzlich fast nur dann auf, wenn Cobalt auf dem Graphen selber sitzt und damit die Graphen-Ir(111)-Bindung schwächt. Sie schlussfolgern, dass die Stärke der Wechselwirkung zwischen Graphen und dem Ir(111)-Substrat (je nach Orientierung der jeweiligen Domäne) entscheidend bei der Frage ist, wie genau das Cobalt interkaliert.

#### 3.5.3 Interkalation: Einige Beispiele

Neben den bereits im vorherigen Abschnitt erwähnten Beispielen gibt es noch zahlreiche weitere Publikationen zum Thema Interkalation unter Graphen. Insbesondere im Laufe der letzten Jahre sind einige hinzugekommen. So wurde gezeigt, dass die Interkalation mit den Edelmetallen Kupfer oder Gold sowie mit Silizium die Interaktion mit dem Substrat reduziert und das Graphen damit den Eigenschaften von kristallinem Graphit ähnelt [53, 80, 89]. Auf ähnliche Weise sorgt die Interkalation von Wasserstoff unter gr/SiC(0001) für eine Entkopplung der Puffer-Schicht zwischen dem Graphen und dem Si-Substrat (siehe Kapitel 4.1), wodurch diese Zwischenschicht zu quasi-freistehendem Graphen wird [95]. Eine Interkalation von ferromagnetischen Metallen wie Eisen oder Cobalt können das Graphen magnetische beeinflussen und eventuell magnetisieren indem das Graphen magnetisch an das Substrat gekoppelt wird [96–98].

Eine Bandlücke an den  $K$ -Punkten des Graphen kann durch eine induzierte Spin-Bahn-Wechselwirkung bewirkt werden (siehe Abschnitt 3.4) [5, 99]. Insbesondere schwere Atome mit großer Ordnungszahl  $Z$  sind hier interessant. So wurden schon Bismut, Blei, Gold und Platin unter Graphen interkaliert [45, 65, 80, 100–104]. Aber auch durch Brechen der Untergittersymmetrie des Graphen oder eine Hybridisierung mit den Zuständen des interkalierten Substrats kann eine Bandlücke erzeugt werden [105, 106].

In den folgenden drei Abschnitten werde ich etwas genauer auf die Interkalation von Gold und Blei sowie das System gr/Bi/Ir(111) eingehen.

##### 3.5.3.1 Interkalation von Gold

Shikin *et al.* haben 2000 von der Interkalation von Gold auf gr/Ni(111) berichtet, welche sie mittels ARPES (engl. *angle-resolved photoemission spectroscopy*) und HREELS (engl. *high-*

*resolution electron-energy-loss spectroscopy*) beobachtet haben [80]. Dabei haben sie Goldschichten mit einer Dicke von 3–9 Å auf die Graphen-beschichtete Oberfläche gebracht und anschließend mit Temperaturen im Bereich von 300° bis 400° geheizt. Als Resultat gelangt eine Einzellage Gold unter das Graphen während das verbleibende Gold Inseln auf der Oberfläche bildet. Größere Mengen Gold (60 Å), sorgen dafür, dass nach dem Heizen kein Graphen mehr an der Oberfläche ist, sondern lediglich eine dicke Goldschicht beobachtet werden kann. Eine Interkalation von mehr als einer Einzellage scheint nicht möglich zu sein. Sie stellen diese Eigenschaft in Zusammenhang mit der Größe der Au-Atome, da kleinere Cu-Atome auch in mehreren Lagen unter Graphen gelangen können.

Elektronisch sorgt die Einzellage Gold für eine Entkopplung des Graphen von der Nickel-Oberfläche. Die Hybridisierung der  $\pi$ -Bänder des Graphen mit den  $d$ -Bändern des Nickel wird unterdrückt. Dies erklären Shikin *et al.* mit der recht großen gegenseitigen chemischen Aktivität von Gold und Nickel, bei gleichzeitig geringer chemischer Aktivität zwischen Gold und Kohlenstoff, was aus Phasendiagrammen für binäre Legierungen hervorgeht. Die Hybridisierung der Goldatome mit den Kohlenstoffatomen wird dadurch blockiert und die Energie-Charakteristik der Graphen-Schicht ähnelt stärker derjenigen von Graphit [80].

Einige Jahre später berichteten Varykhalov *et al.* von RTM- und ARPES-Messungen auf gr/Au/Ni(111) [47]. Im RTM-Bild ist dabei die dreizählige Struktur, die auf der Platzierung der Graphen-Atome über Ni-Atomen der ersten und zweiten Lage basiert, geschwächt. Mit ARPES beobachteten sie nahe dem  $\mathbf{K}$ -Punkt eine lineare Dispersion der  $\pi$ -Bänder, deren Dirac-Punkt mit der Fermi-Energie zusammenfällt. Bei Spin-aufgelösten ARPES-Messungen deuten sie eine schwache, relativ konstante Energie-Aufspaltung von ungefähr 13 meV als Spin-Bahn-Aufspaltung, die durch den Einfluss der schweren Gold-Atome per Rashba-Effekt im Vergleich zur deutlich schwächeren Aufspaltung von freiem Graphen verstärkt wurde.

Weitere vier Jahre später, 2012, berichteten Marchenko *et al.* aus der gleichen Arbeitsgruppe sogar von einer noch deutlich größeren Aufspaltung in der Größe von rund 100 meV, die ebenfalls mit ARPES gemessen wurde [45]. Per Photoelektronenspektroskopie zeigen sie zudem, dass eine Hybridisierung mit den Au- $5d$ -Orbitalen Ursache dieser großen Aufspaltung sein könnte. Die Diskrepanz zu ihrem früheren Ergebnis erklären sie mit der Koexistenz zweier Phasen (mit geringer und mit hoher Aufspaltung) zu etwa gleichen Teilen auf der Oberfläche, was nun auch mit den neueren Messungen experimentell beobachtet werden konnte. Zusätzlich berichten sie noch von der Beobachtung einer noch größeren Aufspaltung von 0,6 eV der  $5d$ -Zuständen des Gold, welche nahtlos in die geringere Aufspaltung des Graphen übergehen. *Ab initio*-Rechnungen zeigen, dass im Gleichgewichtszustand der Gold-Graphen-Abstand zu groß für eine solche Aufspaltung wäre und nur etwa eine Größenordnung von etwa 10 meV erklären könnte. Eine weitere Annäherung der Lagen vergrößere zwar die Aufspaltung, sei aber energetisch sehr ungünstig und zerstört

auch in einigen Fällen den Dirac-Kegel des Graphen [45]. Marchenko *et al.* geben schließlich eine Viertel-Monolage als mögliche Lösung an, bei der die Goldatome in einer  $2 \times 2$ -Struktur unter dem Graphen angeordnet sind. Dies würde in etwa eine passende Aufspaltung ergeben ohne den Dirac-Kegel zu zerstören und wäre den Rechnungen zufolge auch im Gleichgewicht. Eine experimentelle Bestätigung einer solchen Anordnung der Goldatome wurde aber nicht geliefert. Insbesondere die Tatsache, dass in der Regel nicht das komplette aufgebrauchte Material interkaliert, macht eine genaue Aussage über die Struktur des interkalierten Gold mit den gegebenen experimentellen Informationen unmöglich.

Leicht *et al.* haben 2014 das gr/Au/Ni(111) mittels RTM und QPI untersucht [107, 108]. Sie berichten dabei vom wiederholten Auftreten zweier Konfigurationen der verwendeten Wolfram-Spitze, welche eine unterschiedliche Sensitivität zu verschiedenen Merkmalen der Streusignale aufweisen. Dabei konnten sie Intervalley- und Intravalley-Streuung von quasi-freistehendem Graphen, welches durch die Gold-Interkalation von der Ni(111)-Oberfläche weitgehend entkoppelt ist, beobachten. Die Spitze war in diesem Fall nur sensibel für Graphen-Zustände. Mit einer anderen Spitzen-Konfiguration konnten sie zudem weitere Ringe um  $q = 0$  beobachten. Diese gingen auf den Au(111)-Oberflächenzustand zurück, der unter dem Graphen weiter besteht und um etwa 100 meV hin zu niedrigeren Energien verschoben ist. Das Graphen ist p-dotiert. Weitere beobachtete Ringe an den Ecken der Brillouin-Zone basieren auf Streuung zwischen dem Graphen-Band und dem Spin-aufgespaltenen Au(111)-Oberflächenzustand. Während eine geringe Spin-Aufspaltung von rund 10 meV zwar nicht beobachtet wurde, aber aufgrund zu geringer Auflösung nicht ausgeschlossen werden kann, schließen sie eine große Rashba-Aufspaltung von 100 meV aus, da diese in dem Experiment hätte beobachtet werden können. Ringe mit einem entsprechenden Radius wurden aber nicht gefunden. Diese Ergebnisse scheinen denen der ARPES-Messungen, welche etwas später von Zhizhin *et al.* erneut bestätigt wurden, zu widersprechen [109]. Zu beachten ist, dass für die RTM-Experimente deutlich größere Mengen Gold in Form von mehrlagigen Inseln interkaliert wurden als für die ARPES-Messungen, die im Bereich einer Monolage interkalierten Goldes lagen. Dies könnte die unterschiedlichen Beobachtungen erklären.

Voloshina und Dedkov zweifeln dagegen aufgrund ihrer Berechnungen die Ergebnisse der ARPES-Messungen an [110]. Die Hybridisierung der gr- $\pi$ -Zustände mit den 5d-Zuständen könne zwar grundsätzlich zu einer Bandlücke führen, diese Hybridisierung sei aber bei realistischen Abständen der Gold-Atome vom Graphen-Gitter deutlich zu klein und führe nur zu einer äußerst kleinen Spin-Bahn-Wechselwirkung, was im Wesentlichen auch den theoretischen Erkenntnissen von Marchenko *et al.* entspricht [45]. Voloshina und Dedkov halten aber auch das Modell einer Viertelschicht von Goldatomen für nicht plausibel, da es dafür keinerlei experimentelle Hinweise gebe. Diese Frage ist also noch nicht abschließend geklärt und es bedarf wohl noch weiterer

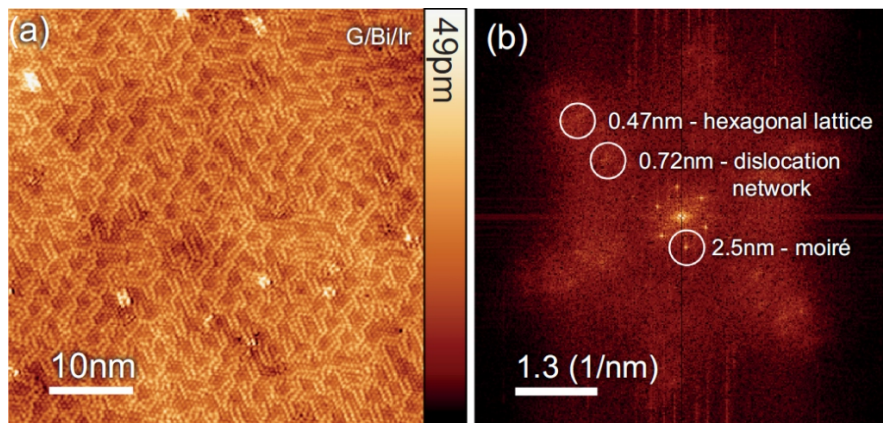
experimenteller Ergebnisse, bis hier ein eindeutiger Konsens besteht.

### 3.5.3.2 Interkalation von Blei

Calleja *et al.* berichteten 2015 von einer Blei-Interkalation unter Graphen auf Ir(111), welche sie mit RTM und LEED untersuchten [103]. Dies wurde durch Aufdampfen von Blei auf gr/Ir(111) bei einer Proben temperatur von 800 K erreicht. Im Sub-Monolagen-Bereich entstehen dabei neben wenigen kleinen (4–12 nm) Inseln vor allem Pb-interkalierte Bereiche an den Stufenkanten. Das Blei ordnet sich dabei in einer  $c(4 \times 2)$ -Struktur kommensurabel zur Ir(111)-Oberfläche an. Mit Tunnelspektroskopie beobachteten sie mehrere Peaks die in ungefähr gleichem Abstand und etwa symmetrisch um den Dirac-Punkt angeordnet sind. Sie vergleichen diese Peaks mit den quantisierten Landau-Niveaus von Elektronen, die in einem 2D-System durch ein externes magnetisches Feld entstehen. Als Ursache für ein solches Verhalten vermuten Calleja *et al.* eine durch den Einfluss des Blei deutlich verstärkte Spin-Bahn-Kopplung im Graphen von über 100 meV. Eine Variation der Stärke dieser SB-Kopplung beim Übergang von der gr/Ir(111)- zur gr/Pb/Ir(111)-Oberfläche führe schließlich zu einem pseudo-magnetischen Feld, das die Dirac-Elektronen einschließt.

Etwas später veröffentlichten Klimovskikh *et al.* eine LEED- und ARPES-Studie von mit Blei interkaliertem gr/Pt(111) [104]. Auch sie beobachten eine  $c(4 \times 2)$ -Pb-Struktur, wobei das Graphen kommensurabel zum Pb/Pt(111) ist. Die Interkalation sorgt für eine Verschiebung der Graphen-Zustände hin zu höheren Bindungsenergien um etwa 350 meV, was sie mit einem Ladungstransfer von den Blei-Atomen zum Graphen erklären. Außerdem berichten sie vom Auftreten einer Bandlücke am  $K$ -Punkt in der Größenordnung von 200 meV. Dabei sind die  $\pi$ -Bänder zusätzlich minimal Spin-aufgespalten, wohingegen die  $\pi^*$ -Bänder eine Spin-Aufspaltung von 100 meV aufweisen. In einer Antwort auf diese Veröffentlichung werfen Dedkov und Voloshina den Autoren unsauberes Arbeiten bei der Auswertung der experimentellen Ergebnisse vor [111]. Insbesondere müssten die Messungenauigkeiten, die sich bei der durchgeführten Analyse ergeben, deutlich größer sein als die tatsächlichen Messwerte selbst. Die getroffenen Schlussfolgerungen hinsichtlich einer Bandlücke seien daher aufgrund der Daten nicht legitim. Insbesondere die Spin-Bahn-Aufspaltung von 100 meV müsste ihnen zufolge auch deutlich kleiner sein, wenn sie denn überhaupt existiere. Diese Vorwürfe streiten Klimovskikh *et al.* in einer Erwiderung, in der sie weitere Daten inklusive Fehlerbalken zeigen, ab [112].

Von der Pb-Interkalation in das gr/Re(0001)-System berichten Estyunin *et al.* [113]. Mit ARPES beobachteten sie dabei quasi-freistehendes Graphen mit einer Bandlücke von 0,3 eV bis 0,4 eV, deren Ursache sie bei einer Hybridisierung der  $\pi$ -Zustände des Graphen mit den  $5d$ -Zuständen des Rhenium verorten. In einer späteren Veröffentlichung von 2018, in der sie Dichtefunktionaltheorie-(DFT-)Berechnungen mit möglichst wenigen Vereinfachungen anwenden, berichten Voloshina



**Abbildung 3.6 Literatur: RTM-Messung gr/Bi/Ir(111)-Oberfläche** (a) Hier sind  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Struktur, das Versetzungslinien-Netzwerk und die Moiré-Überstruktur zu sehen. Scanparameter:  $U = -10$  mV,  $I = 684$  pA,  $T = 30$  K. (b) FFT der Topographie in (a) die Spots der verschiedenen Strukturen sind markiert. (entnommen aus Ref. [100])

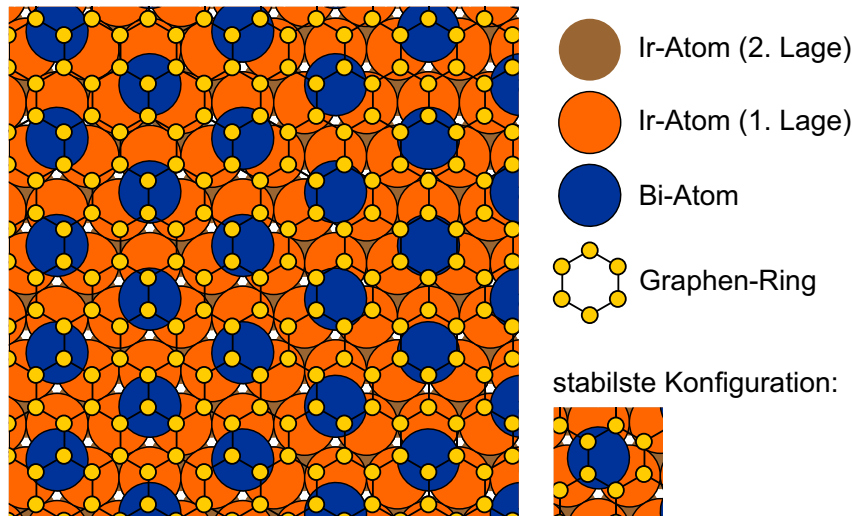
und Dedkov, dass bei realistischen Abständen zwischen den Blei-Atomen und dem Graphen-Gitter keine Bandlücken und keine große Spin-Aufspaltung auftreten [110]. Deren Größenordnung liege höchstens bei 10 meV bis 15 meV, was mehr oder weniger der Größe der Fehlerbalken der Berechnungen entspreche. Kürzlich wurde eine erneute RTM- und ARPES-Studie von gr/Pb/Ir(111) veröffentlicht [114]. QPI-Messungen zeigen auf *intervalley*-Streuung, also der Streuung zwischen benachbarten Dirac-Kegeln des Graphen, beruhende ange deutete Kreise. Die Existenz einer Spin-Aufspaltung bekräftigen die Autoren durch ARPES-Messungen und DFT-Berechnungen.

### 3.5.3.3 Interkalation von Bismut in gr/Ir(111)

Warmuth *et al.* haben 2016 in ihrer Veröffentlichung die experimentelle Realisierung und Untersuchung der Interkalation von Bismut unter Graphen auf Ir(111) mittels RTM bei 30 K und ARPES bei Raumtemperatur beschrieben [100]. Dazu wurde Bismut bei einer Proben temperatur von 715 K auf die gr/Ir(111)-Oberfläche aufgebracht. Anschließend wurde das Proben system 60 s auf eine Temperatur von 1273 K geheizt. Mit Hilfe von DFT-Berechnungen wurde gezeigt, dass eine Interkalation, bei der das Bismut zwischen dem Iridium und dem Graphen sitzt, energetisch günstiger und deutlich wahrscheinlicher ist als eine Oberflächenlegierung, bei der das Bismut einzelne Iridium-Atome ersetzt. Bei RTM-Messungen beträgt die Inselhöhe Bi-interkalierter Bereiche im Vergleich mit der reinen gr/Ir-Oberfläche 0,192 nm und ist unabhängig von der angelegten Spannung und dem Tunnelstrom. Warmuth *et al.* argumentieren, dass diese Höhe eher einer Monolage Bismut entspricht aber zu gering für das Wachstum einer Bi-Doppellage ist, welche bei Bi-Wachstum oft auftritt.

Die vom gr/Ir bekannte Moiré-Überstruktur ist auch nach der Bi-Interkalation immer noch vor-





**Abbildung 3.7 Modell der Bi-Interkalation unter das Graphen-Gitter** Die Bi-Atome sitzen bevorzugt auf den hcp-Positionen der Ir(111)-Oberfläche und bilden dabei eine  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$   $R30^\circ$ -Struktur. Die zweite Ir-Lage ist zur Unterscheidung von hcp- und fcc-Plätzen eingezeichnet. (nach dem Modell aus [100])

handen (siehe Abb. 3.6). Zusätzlich gibt es eine periodische  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$   $R30^\circ$ -Struktur mit einer Gitterkonstanten von 0,47 nm. DFT-Rechnungen zeigen, dass die RTM-Messung sensibel für diejenigen Graphen-Atome ist, die direkt über einem Bi-Atom sitzen, wodurch die entsprechenden Stellen im Bild höher erscheinen. Damit können aus der per RTM beobachteten Struktur direkt Rückschlüsse auf die unter dem Graphen liegende Bi/Ir(111)-Grenzfläche gezogen werden. Berechnungen zeigen zudem, dass die energetisch günstigste Konfiguration der Bi-Interkalation auf den hcp-Plätzen des Ir(111)-Gitters und unter vier Kohlenstoff-Atomen des selben Ringes ist (siehe Abb. 3.7, rechts unten). Die Adsorption von Bismut-Atomen auf der hcp-Position ist um 170 meV stabiler als eine Adsorption auf der fcc-Position. Dagegen ist die Positionierung eines Bi-Atoms unter vier Kohlenstoffatomen um 14 bis 17 meV stabiler als die Positionierung direkt unter einem Kohlenstoffatom, unter der Verbindungslinie zweier Kohlenstoffatome oder direkt unter dem Zentrum eines Graphen-Rings. Zudem steht die Anzahl der Bi-Atome idealerweise in einem Verhältnis von 0,33 zu der Anzahl der Ir-Oberflächenatome. Dieses von Warmuth *et al.* vorgeschlagene Modell ist in Abbildung 3.7 illustriert. Man beachte an dieser Stelle, dass aufgrund der Inkommensurabilität des Graphen-Gitters mit der Ir(111)-Oberfläche und damit auch mit der  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$   $R30^\circ$ -Bismutstruktur die relative Position des Graphen zu den Bi-Atomen nicht immer gleich sein kann, die Bi-Atome also nicht immer unter je vier Kohlenstoffatomen sitzen können.

Schließlich ist in RTM-Bildern (Abb. 3.6) noch ein Versetzungslinien-Netzwerk aus Doppellinien, deren Abstand zueinander etwa 0.72 nm beträgt, zu sehen. Dieser Wert entspricht dem Abstand identischer Adsorptionsplätze auf dem Ir(111)-Gitter. Warmuth *et al.* vermuten daher, dass die Versetzungslinien benachbarte fcc- oder hcp-Domänen trennen. Da dieses Netzwerk zudem bei

allen gemessenen Spitze-Probe-Spannungen und Tunnelströmen vorhanden ist, schlussfolgern Warmuth *et al.*, dass die C-Atome an den Versetzungslinien topographisch höher liegen und dadurch ein regelmäßiges Verformungs-Netzwerk erzeugen.

ARPES-Messungen zeigen eine  $n$ -Dotierung des Graphen in Form eines um etwa 0,390 eV niedrigeren Dirac-Punktes und eine Bandlücke am Dirac-Punkt von  $E_g = 0,42$  eV. Eine leichte generelle Verbreiterung der interkalierten Graphen-Bandstruktur führen Warmuth *et al.* auf eine Hybridisierung des Graphen mit den Bi-Atomen und die Verzerrung des Graphengitters durch die Interkalation zurück. Andererseits wird die Hybridisierung des Graphen mit dem Ir(111) durch die Interkalation abgeschwächt. Dies wird experimentell in ARPES-Messungen deutlich, bei denen die durch Hybridisierung verursachte Abweichung vom linearen Dispersionsverlauf nach der Interkalation verschwindet und sich wieder der typische lineare Dirac-Kegel des Graphen zeigt. Dies deutet auf eine Entkopplung des Graphen von der Ir(111)-Oberfläche hin. Berechnungen der elektronischen Struktur und der Vergleich mit den ARPES-Daten legen nahe, dass die beobachtete Bandlücke nicht allein mit der Wechselwirkung zwischen Graphen und Bi-Atomen und der daraus resultierenden Symmetriebrechung erklärt werden kann. Warmuth *et al.* vermuten vielmehr, dass das Versetzungslinien-Netzwerk und nicht Spin-Bahn-Kopplung eine wesentliche Rolle bei der Entstehung der Bandlücke spielt.

## 4 Experimentelle Ergebnisse

In diesem Kapitel stelle ich die Ergebnisse meiner Messungen vor. Zunächst wird in Kapitel 4.1 die Präparation und Untersuchung von gr/SiC(0001) beschrieben, womit die Fähigkeit, Streuringe auf Graphen zu messen, getestet wurde. Es folgen die Untersuchungen von gr/Ir(111), gr/Bi/Ir(111) und der Interkalation von Gd auf gr/Ir(111). Hierbei wurde zunächst das Aufdampfen von Gd auf W(110) getestet um das leicht zu kontaminierende Gd zu testen. In diesem Zuge stelle ich auch magnetische Messungen auf Gd/W(110) vor. Schließlich folgt als alternative Route eine Studie des Aufbringens von TBTQ-Molekülen auf Ag(111). Fernziel dieser Tests kann es später sein, durch die Manipulation einzelner Moleküle ein Graphen-artiges Gitter auf der Ag(111)-Oberfläche zu erzeugen.

Die hier gezeigten RTM-Daten wurden mit der Software WSxM von Horcas *et al.* ausgewertet [115]. Insbesondere bei großen Übersichtsscans wurde für eine bessere Erkennbarkeit sowohl von Details als auch der weitläufigen Struktur die Topographie mit der Ableitung nach der schnellen Scanrichtung  $dz/dx$  überlagert. Dadurch werden auch kleinste Höhenänderungen durch helle und dunkle Grenzlinien des abgeleiteten Bildes, welche wie durch eine Beleuchtung von der linken Bildseite aus wie Lichtreflexionen und Schatten wirken, sichtbar. Gleichzeitig ist auch die relative Höhe in Form einer Farbskala (von dunkelrot für niedrige bis hellgelb für hohe Stellen) gut erkennbar.

## 4.1 gr/SiC(0001)

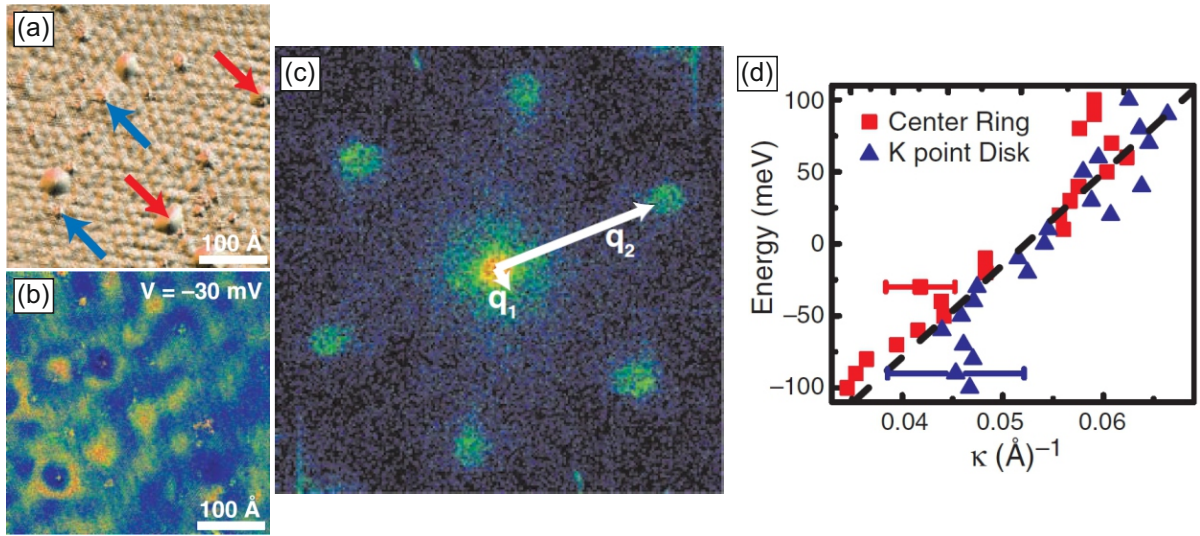
Da das Ziel dieser Arbeit insbesondere die Messung von Quasiteilcheninterferenz auf verschiedenen Graphen-Systemen war, soll hier zunächst getestet werden, ob die messtechnischen Voraussetzungen ausreichend vorhanden sind, um diese Messungen durchzuführen. Dazu wird mit gr/SiC(0001) ein Probensystem verwendet, auf welchem Quasiteilcheninterferenz schon von anderen Forschungsgruppen erfolgreich durchgeführt wurde. Als Vorbild dient dabei eine Veröffentlichung von Rutter *et al.* aus dem Jahr 2007 [116]. Deren Ergebnisse werden in Abschnitt 4.1.1 detailliert beschrieben. Dann wird das für die Präparation von gr/SiC verwendete Ausgangsmaterial SiC in Abschnitt 4.1.2 vorgestellt und kurz untersucht. Die Präparation an sich wird in Abschnitt 4.1.3 dargelegt. Schließlich folgt in Abschnitt 4.1.4 die Präsentation meiner eigenen Ergebnisse zur Quasiteilcheninterferenz auf gr/SiC.

### 4.1.1 Quasiteilcheninterferenz auf der gr/SiC(0001)-Oberfläche: Literatur

In ihrer Veröffentlichung haben Rutter *et al.* 2007 gezeigt, dass durch Streuung an lokalen Defekten atomarer Größenordnung mit dem RTM Quasiteilcheninterferenz auf Graphen beobachtet werden kann [116]. Die Messungen wurden an einer Doppellage Graphen auf SiC bei einer Temperatur von 4,3 K durchgeführt.

Auf Abbildung 4.1a sind zwei verschiedene Sorten von Defekten mit Pfeilen markiert. Die erste Sorte (rote Pfeile), welche als Typ A bezeichnet wird, sind Hügel, welche durch Unregelmäßigkeiten in der Übergangsschicht zwischen Graphen und dem SiC verursacht werden. Die Graphenstruktur wird durch sie nicht gestört und ist kontinuierlich im Bereich der Defekte. Als Typ B werden atomare Defekte im Graphen-Gitter (blaue Pfeile) klassifiziert. Sie sind begleitet von starken Verzerrungen im lokalen Gitterbild und haben einen deutlichen Einfluss auf die lokale Zustandsdichte. Diese Defekte des Typs B sind die dominanten Streuzentren für die Quasiteilchen. Auf der  $dI/dU$ -Karte in Abbildung 4.1b erkennt man an jedem dieser Streuzentren einen hellen zentralen Punkt umgeben von einer dunklen Region, welche wiederum von einem helleren Ring umgeben ist. Eine genauere Analyse dieser Daten zeigt, dass eine Überlagerung zweier verschiedener Wellenlängen vorliegt. Zum einen gibt es, bezogen auf das Graphengitter, eine lokale  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur, zum anderen eine Modulation mit längerer Wellenlänge [116]. Beide sind durch die elektronische Struktur des Graphen bestimmt und werden durch Streuung an Typ B-Defekten hervorgerufen.

Zur weiteren quantitativen Analyse haben Rutter *et al.* eine Fouriertransformation der  $dI/dU$ -Karte vorgenommen, welche in Abbildung 4.1c zu sehen ist. Man erkennt einen zentralen gefüllten Kreis und sechs weitere gefüllte Kreise, welche um das Zentrum herum angeordnet sind. Diese Bild entspricht einem Querschnitt durch die kegelförmige Bandstruktur des Graphen nahe



**Abbildung 4.1 Rutter *et al.*: Quasiteilcheninterferenz einer Doppellage Graphen auf SiC.** (a) RTM-Topographie (Scanparameter:  $U = 100$  mV,  $I = 500$  pA,  $T = 4, 3$  K, die roten und blauen Pfeile kennzeichnen zwei verschiedene Defekt-Arten. (b)  $dI/dU$ -Karte der gleichen Stelle, aufgenommen bei  $U = -30$  mV. (c)  $q$ -Raumkarte der Streuamplituden, die durch eine Fouriertransformation der  $dI/dU$ -Karte in (b) erzeugt wurde, mit eingezeichneten Streuvektoren. (d) Energiedispersion der Doppellage Graphen, welche aus den Radien der Streuringe in (c) und in entsprechenden  $q$ -Raumkarten anderer Energien berechnet wurde. Die Werte wurden aus den zentralen  $\mathbf{q}_1$  Streuungen (rote Quadrate) und den gemittelten äußeren Ringen an den  $\mathbf{K}_+$ - und  $\mathbf{K}_-$ -Punkten ermittelt. Die gestrichelte blaue Linie ist ein linearer Fit an die Datenpunkte und schneidet die  $y$ -Achse bei  $-(330 \pm 20)$  mV. Die Fehlerbalken kennzeichnen stellvertretend für alle Daten die geschätzte statistische und systematische Unsicherheit, welche für jeden Messpunkt ermittelt wurde. (Alle Bilder entnommen aus Ref. [116]).

der Fermi-Energie im reziproken Raum. Die Energie, relativ zur Fermi-Energie, wird durch die verwendete Bias-Spannung, welche während der Messung zwischen Probe und Spitze anliegt, definiert. Aus den Kegeln werden dabei Kreise mit dem Radius  $\kappa$  um die Wellenvektoren  $\mathbf{K}_+$  und  $\mathbf{K}_-$ , welche an den Symmetrie-äquivalenten Ecken der zweidimensionalen Brillouinzone liegen. Streuvektoren  $\mathbf{q}$  verbinden verschieden Punkte auf den Flächen konstanter Energie. Der im Bild eingezeichnete Streuvektor  $\mathbf{q}_1$  verbindet Punkte eines Kreises konstanter Energie. Es handelt sich also um Streuprozesse, die innerhalb eines Kegelquerschnitts stattfinden. Dies wird als *Intravalley*-Streuung bezeichnet und führt sowohl zu einem langreichweitigen Wellenmuster auf der  $dI/dU$ -Karte als auch dementsprechend zu einem in der Fouriertransformation sichtbaren hellen Ring um  $\mathbf{q} = 0$ . Der zweite beobachtbare Streuprozess entspricht dem eingezeichneten Wellenvektor  $\mathbf{q}_2$ . Er verbindet Kreise konstanter Energie benachbarter  $\mathbf{K}_+$ - und  $\mathbf{K}_-$ -Punkte. Seine Länge entspricht im Wesentlichen der Länge von  $\mathbf{K}_\pm$ , kann sich aber aufgrund endlicher Schärfe der Ringe konstanter Energie (also der Streuringe) leicht unterscheiden.  $\mathbf{K}_+$ - und  $\mathbf{K}_-$  sind im Vergleich mit dem Gittervektor  $\mathbf{G}$  um  $30^\circ$  beziehungsweise  $-30^\circ$  gedreht und ihre Länge ist im reziproken Raum um  $1/\sqrt{3}$  geringer. Dieser zweite Streuprozess, der zwischen verschiedenen Kegelquerschnitten stattfindet, wird als *Intervalley*-Streuung bezeichnet und durch ihn werden die sechs äußeren Kreise sichtbar. In späteren Veröffentlichungen, bei denen Quasiteilcheninter-

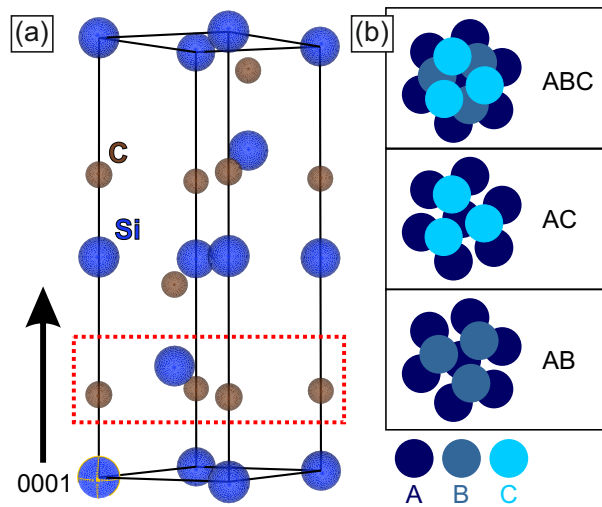
ferenz auf gr/SiC gemessen wurde, konnten die Kreise auch tatsächlich als Streuringe aufgelöst werden [117, 118]. Auch auf anderen Substraten wie gr/Cu(111), gr/Au/Ni(111), gr/Pb/Ir(111) oder gr/Cs/Ir(111) wurden inzwischen schon Streuringe beobachtet [57, 108, 114, 119]

Aufgrund der kegelförmigen Graphen-Bandstruktur verringert sich der Kreisdurchmesser bei geringerer Energie. Rutter *et al.* haben daher für verschiedene Energien die Ringradien bestimmt. Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern wurde dazu ein radialer Mittelwert gebildet, indem das Signal vom Kreismittelpunkt nach außen aufsummiert wurde. In diesen aufsummierten Ringprofilen ist jeweils ein Maximum sichtbar, welches dem Rand der Kreise entsprechen sollte. Durch Auftragen der jeweiligen Energie gegen den Radius  $\kappa$  ergibt sich, wie in Abbildung 4.1d zu sehen ist, ein linearer Zusammenhang zwischen Kreisradius und Energie, welcher auf die kegelförmige Dispersion der elektronischen Zustände zurückzuführen ist. In dem Graph sind sowohl die Werte für den zentralen Kreis als auch die Werte der äußeren Kreise enthalten. Ein linearer Fit wird durch eine gestrichelte Gerade angedeutet. Ihr extrapoliertes Schnittpunkt mit der Energieachse ergibt die Dirac-Energie relativ zur Fermi-Energie  $E_D - E_F = -(330 \pm 20)$  meV [116].

Rutter *et al.* haben auch eine Einzellige Graphen auf SiC untersucht. Die Topographie unterscheidet sich von der Doppellage insofern, dass die unter dem Graphen liegende SiC-Rekonstruktion sowie sich darauf befindliche Adatome durch das Graphen sichtbar sind. Die Dispersion unterscheidet sich im beobachteten Bereich um das Fermi-Niveau (im Bereich  $\pm 100$  meV) nicht signifikant, wobei die Monolage auf einen etwas niedrigeren Schnittpunkt mit der Energie-Achse (Dirac-Punkt) zuläuft. Rutter *et al.* erwarten aber im nicht gemessenen Bereich um den Dirac-Punkt herum einen Unterschied, wo der Verlauf Graphen-typisch linear für die Einzellige sein sollte. Im Falle der Doppellage könnte die Wechselwirkung mit der Grenzschicht dafür sorgen, dass die beiden Graphenschichten nicht identisch sind, was einen nicht-linearen Verlauf und eine kleine Bandlücke vermuten lässt.

#### 4.1.2 Der Ausgangskristall: SiC(0001)

Alle SiC-Strukturen in Kristallform basieren auf einer Anordnung von Ebenen aus  $\text{SiC}_4$ -Tetraedern, beziehungsweise äquivalent dazu  $\text{CSi}_4$ -Tetraedern [120]. Dabei ist jedes Silizium-Atom mit 4 benachbarten Kohlenstoff-Atomen kovalent gebunden [121]. Betrachtet man nur einen der beiden Atomtypen, so sind diese in der Ebene hexagonal angeordnet. Basierend auf einer dichtesten hexagonalen Packung können weitere Schichten dieser Atome nun auf zwei verschiedenen Arten über den Zwischenräumen der Ausgangsschicht angeordnet werden, nämlich auf den Gitterplätzen  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, x)$  oder auf  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, x)$ . Schließlich kann eine Schicht auch direkt oberhalb der Ausgangsposition auf  $(0, 0, x)$  angeordnet sein [120]. Es ergeben sich somit insgesamt 3 Arten von atomaren Lagen, typischerweise A, B und C genannt, aus denen sich eine Vielzahl an möglichen Struktu-

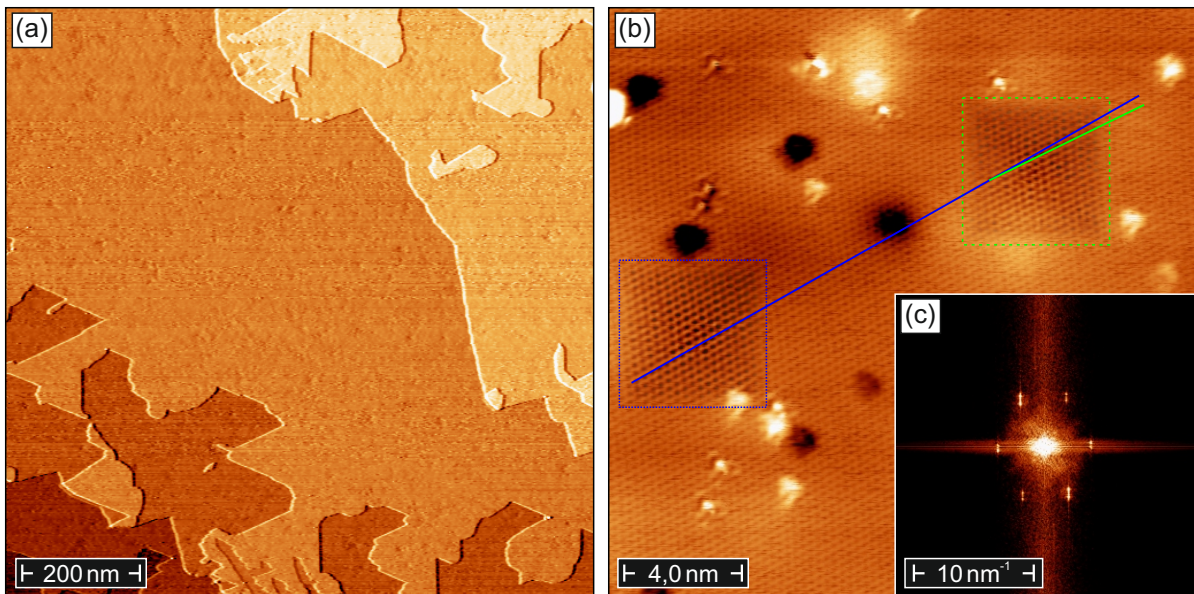


**Abbildung 4.2 Kristallstruktur von 4H-SiC** (a) Einheitszelle des 4H-SiC-Kristalls. Der gestrichelte rote Kasten kennzeichnet exemplarisch eine Si-C-Doppellage. Die Grafik wurde mit Vesta erstellt [122]. (b) Veranschaulichung der SiC-Stapelung: Aufgrund der hexagonalen Struktur gibt es drei (A, B und C) mögliche Anordnungen der Si-C-Doppellagen entlang der [0001]-Richtung, welche hier senkrecht zur Seitenebene ausgerichtet ist (In Anlehnung an ein Modell aus [121]).

ren mit unterschiedlichen elektronischen und optischen Eigenschaften bilden lässt [121]. Dieses Prinzip ist in Abbildung 4.2b verdeutlicht.

Für die Erzeugung von Graphen auf SiC und die später in diesem Kapitel beschriebenen Versuche wurde 4H-SiC(0001) verwendet, welches eine Struktur der Form ABCB, periodisch in [0001]-Richtung wiederholt, besitzt [121]. Das “H“ steht dabei für die hexagonale Kristallstruktur und die Zahl “4“ kennzeichnet die Anzahl der Doppellagen der sich wiederholenden Einheit ABCB. Die Einheitszelle des 4h-SiC ist in Abbildung 4.2a dargestellt. Die Gitterkonstanten sind  $a_0 = 3,073 \text{ \AA}$  und  $c_0 = 10,053 \text{ \AA}$  [120]. Schaut man in [0001]-Richtung und geht von den blauen Silizium-Atomen aus, so ist hier die unterste Lage die B-Lage die sich in der Mitte der Einheitszelle und ganz oben wiederholt. Das blaue Atom zwischen den unteren beiden B-Lagen (in der A-Ebenen) befindet sich auf einem anderen Zwischenplatz als dasjenige zwischen der mittleren und der oberen B-Lage (in der C-Ebene). Die Position der Kohlenstoffatome ist im Vergleich zu den Siliziumatomen um  $3/16$  der Einheitszelle in [0001]-Richtung verschoben [120]. Ein gestrichelter roter Kasten kennzeichnet eine  $\text{SiC}_4$ -Doppellage, die aus einer Kohlenstoffschicht und einer sich direkt darüber befindenden Siliziumschicht besteht. Der Abstand zwischen diesen beiden Schichten beträgt ein Drittel des Abstands von der Kohlenstoffebene zur darunter befindlichen Siliziumebene. Damit ergibt sich eine Si-Terminierung der 4H-SiC(0001)-Oberfläche [123].

Nach dem Einschleusen der SiC(0001)-Probe in das Vakuum wurde sie für 3 Minuten bei etwa  $500^\circ\text{C}$  erhitzt um Verunreinigungen zu entfernen. Danach wurde die Probenoberfläche per Rastertunnelmikroskop gescannt und mit LEED aufgenommen. RTM-Aufnahmen der SiC(0001)-Oberfläche sind in Abbildung 4.3 zu sehen. 4.3a zeigt einen  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ -Übersichtsscan mit verästelten Stufenkanten, welche sich grob nach den sich aus der hexagonalen Struktur ergebenden drei parallelen Richtungen richten. Zudem sind auch großflächige Terrassen erkennbar, die mittlere erreicht eine Breite von bis zu 600 nm. Die Stufenhöhe kann ermittelt werden, indem die



**Abbildung 4.3** RTM-Messung der SiC-Oberfläche (a) großer Übersichtsscan. (b) Detailscan. In den gestrichelten Kästen (blau, bzw. grün) ist die atomare Auflösung durch einen Fourier-Filter und Erhöhen des Kontrasts verdeutlicht. Die eingezeichneten Linien entlang der NN-Richtung weisen auf eine leicht unterschiedliche Ausrichtung der Atome in den beiden Bereichen hin. (c) Fourier-Transformation von (b). (Scanparameter:  $U = 3\text{ V}$ ,  $I = 100\text{ pA}$ ,  $T = \text{RT}$ ).

mittlere Höhe der Terrassen bestimmt wird und dann deren Distanz berechnet wird. Es ergibt sich ein Mittelwert für die Stufenhöhe von  $c_{\text{Stufe}} = (500 \pm 12)\text{ pm}$ . Dieser Wert steht in gutem Einklang mit dem theoretisch erwartbaren Abstand zwischen jeweils zwei SiC-Doppellagen von  $c_0/2 = 502,7\text{ pm}$ . Die Stufenhöhe entspricht also der Höhe einer halben SiC-Einheitszelle in (0001)-Richtung.

Abbildung 4.3b zeigt eine detailliertere Aufnahme eines kleineren Gebiets. Neben einigen größeren Defekten erkennt man auch schwach die atomare Struktur der hexagonalen SiC-Oberfläche. Um sie besser kenntlich zu machen wurde innerhalb des blauen und grünen Kastens der atomare Kontrast mit Hilfe eines Fourierfilters erhöht. Eine Fouriertransformation des gesamten Bildes ist in Abbildung 4.3c zu sehen. Dort erkennt man einen hellen zentralen Punkt und sechs hexagonal darum herum angeordnete Punkte, die allerdings etwas verzerrt sind. Einerseits ist das Hexagon in vertikale Richtung gestreckt, andererseits sind statt einzelner Spots Doppelpunkte zu sehen. Die Verzerrung ist auf thermischen Drift während der Messung zurückzuführen. Beim Aufnehmen des Bildes wird die Probe von der Spitze in vertikaler Richtung Zeile für Zeile gescannt. Da die Probe noch nach dem vorherigen Aufwärmen auf  $500\text{ °C}$  sich erst asymptotisch Raumtemperatur annähert, zieht sie sich durch thermische Kompression noch etwas zusammen und die relative Position zwischen Probenoberfläche und Spitze ändert sich. Dies führte in diesem Fall zu einer Stauchung des Bildes in vertikaler Richtung, die der langsamen Scanrichtung entspricht. Die Kompression im Realraum bedingt eine Streckung im reziproken

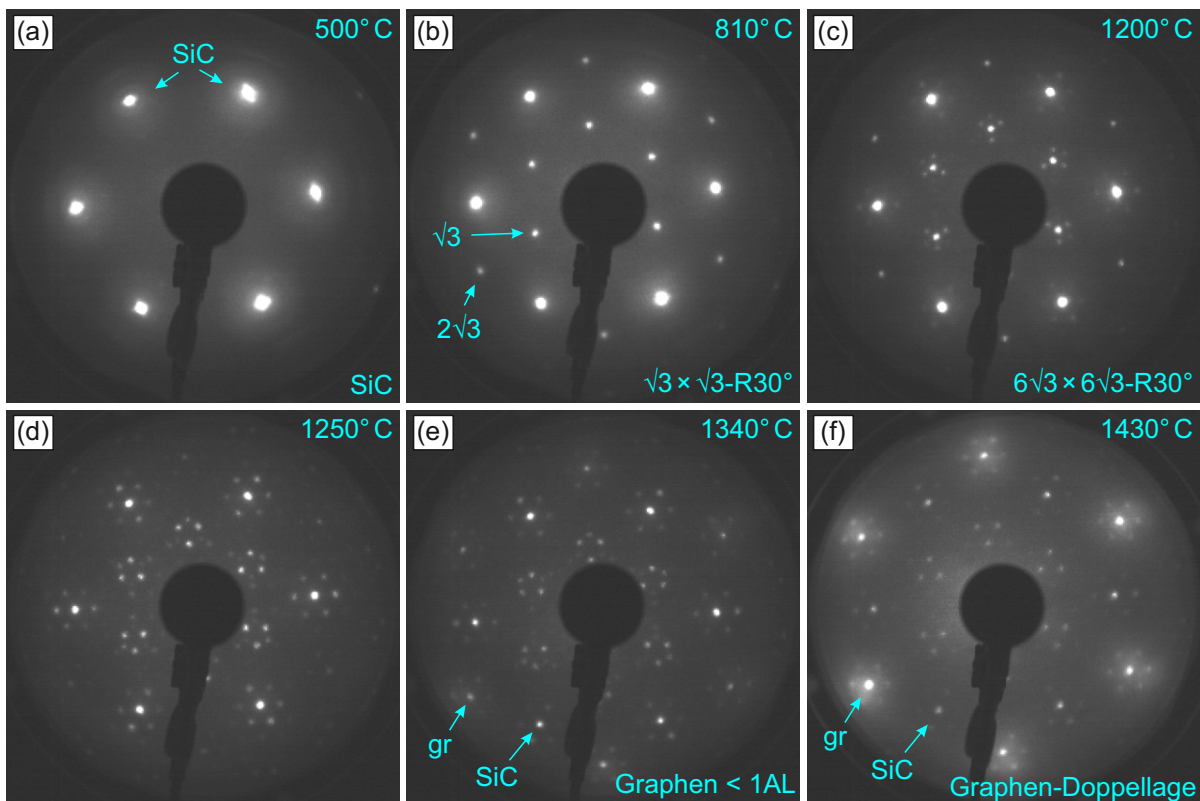


Raum, die nach der Fouriertransformation in Abbildung 4.3c zu sehen ist. Nimmt man nur die Gitterpunkte, welche am ehesten horizontal ausgerichtet sind, so ergibt sich eine Gitterkonstante von  $a_{\text{RTM}} = (303 \pm 15) \text{ pm}$ , welche in guter Übereinstimmung mit dem zu erwartenden Wert von  $a_0 = 3,073 \text{ \AA}$  ist [120]. Die Doppelung der Peaks lässt sich hingegen mit den durch die gestrichelten Kästen in Abbildung 4.3b markierten Bereichen erklären. Die Hexagonale Struktur im grünen Kasten ist verglichen mit der im blauen Kasten um ca.  $3,5^\circ$  verdreht, was durch die eingezeichneten Linien verdeutlicht wird. Die Drehung der lokalen Gitterstruktur führt zu einer Aufspaltung der Punkte im reziproken Raum. Beide Bereiche sind durch einige Defekte voneinander getrennt, die Drehung könnte also mit den Defekten zusammenhängen.

Die LEED-Aufnahme der SiC-Oberfläche ist in Abbildung 4.4a zu sehen. Auch hier ist die hexagonale Oberflächenstruktur zu erkennen. Die Position der Beugungspunkte lässt sich mit geometrischen Überlegungen auf eine Gitterkonstante von  $a_{\text{LEED}} = (299 \pm 30) \text{ pm}$  zurückführen, was ebenfalls im Rahmen des zu erwartenden Wertes liegt. Bemerkenswert ist das Fehlen von Doppelpunkten im LEED-Bild. Da durch die LEED-Aufnahme ein weit größerer Oberflächenbereich berücksichtigt wird, scheint es sich bei dem per RTM beobachteten Effekt der verdrehten Gitter nur um eine lokale Verzerrung zu handeln, die großflächig keine Rolle spielt.

### 4.1.3 Präparation von gr/SiC(0001)

Graphen kann durch Erhitzen des Kristalls epitaktisch auf SiC wachsen, wobei Siliziumatome die Oberfläche verlassen und die zurückbleibenden Kohlenstoffatome die Graphenstruktur bilden [124]. Ausgehend von den Stufenkanten entsteht dabei zunächst bei etwa  $1250^\circ\text{C}$  eine  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ -Zwischenschicht, auf der bei weiterem Erhitzen ab etwa  $1300^\circ\text{C}$  bis  $1350^\circ\text{C}$  das Graphenwachstum einsetzt, bei dem entsprechend der Anzahl der vorhandenen Kohlenstoffatome aus jeweils drei SiC-Schichten eine Graphen-Schicht entsteht [125, 126]. Während auf SiC(000 $\bar{1}$ ), also dem C-terminierten SiC, die Anzahl der Graphen-Schichten schwer zu kontrollieren ist, kann für Si-terminiertes SiC(0001) die Anzahl der Lagen recht gut über die verwendete Temperatur kontrolliert werden [124]. Dabei wird die Probe erhitzt, indem ein Direktstrom durch sie hindurchgeleitet wird und die Temperatur mit einem Pyrometer gemessen wird. Durch variierende Kontaktierung der Probe sowie Schwankungen der Temperaturmessung insbesondere bei verschiedenen Messkonfigurationen und Pyrometern, ist eine zuverlässige Bestimmung des Graphenwachstums über die verwendeten Heizparameter und die gemessene Temperatur in der Praxis kaum möglich. Das Graphenwachstum kann dafür recht unkompliziert *in situ* per LEED-Messung überwacht werden [127, 128]. Als Grundlage habe ich daher das Vorgehen von Fisher *et al.* verwendet, bei dem die Graphenschichtzahl über einen Vergleich der LEED-Spotintensität des Graphenpunktes und des SiC-Punktes im LEED-Bild ermittelt werden kann. Fisher *et al.* haben dafür das aus den LEED-Bildern ermittelte Intensitätsverhältnis mit der aus LEEM-



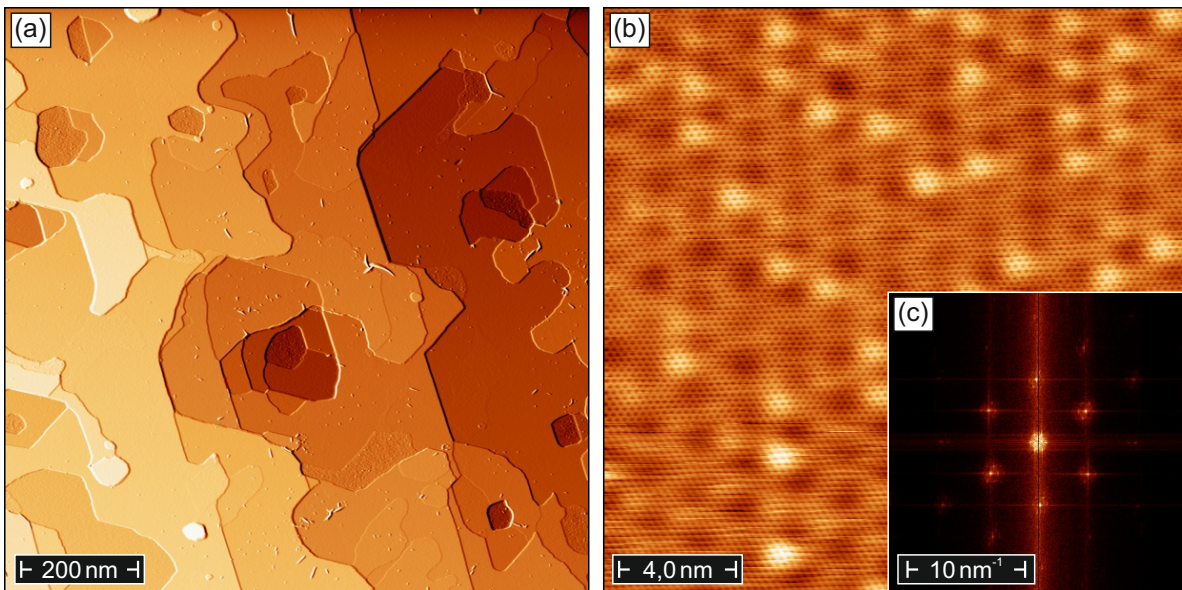
**Abbildung 4.4 Beobachtung der Entstehung von Graphen auf SiC mit LEED** Die Bilder wurden nach dem Heizen der Probe auf die jeweils angegebene Temperatur und einer Abkühlzeit von wenigen Minuten aufgenommen (Strahlenergie: 100 eV). (a) 3 min bei 500°C, (b) 1 min bei 810°C, (c) 2 min bei 1200°C, (d) 5 min bei 1250°C, (e) 5 min bei 1340°C, (f) 5 min bei 1430°C.

Messungen bestimmten Graphenbedeckung verglichen und den Verlauf graphisch aufgetragen [128].

Die LEED-Bilder, welche jeweils wenige Minuten nach dem Heizen der Probe aufgenommen wurden, sind in Abbildung 4.4 zu sehen. Abbildung 4.4a zeigt dabei das SiC-Muster, nachdem die Probe bei 500°C geheizt und dabei von groben Verschmutzungen der Oberfläche gereinigt wurde, wobei die Graphitisierung noch nicht einsetzt. Die zuvor schon in Kapitel 4.1.2 beschriebene RTM-Aufnahme der SiC-Oberfläche ist in Abbildung 4.3 zu sehen. Nach dem Heizen auf 810°C sind in Abbildung 4.4b zusätzliche Beugungsspot zu sehen. Sie entsprechen einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion. Silizium-Atome sind schon teilweise aber nicht vollständig von der Oberflächenschicht desorbiert. Der Rekonstruktion entsprechend verbleibt hier noch ein Silizium-Atom pro  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  SiC-Einheitszelle [128]. Weiteres Erhitzen sorgt für das Verschwinden auch dieser letzten Silizium-Atome aus der Oberflächenschicht und es bildet sich die  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ -Schicht, welche nach dem Heizen auf 1200°C in Abbildung 4.4c schon Ansatzweise zu sehen ist. Hier besteht eine Mischung aus den beiden Rekonstruktion. Nach dem Heizen auf 1250°C in 4.4d ist die  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  schließlich deutlich ausgeprägt. Die Oberfläche ist weitgehend vollständig von dieser Übergangsschicht bedeckt.

Weiteres Erhitzen führt nun zum Einsetzen des Graphenwachstums. Nach dem Heizen bei 1340°C sind auf dem LEED-Bild in Abbildung 4.4e die Graphen-Spots schwach erkennbar. Der Graphen-Gittervektor ist im Vergleich zum SiC-Gittervektor um 30° verdreht und erscheint im reziproken Raum länger, was der im Realraum kürzeren Gitterkonstanten ( $a_{\text{gr}} = 247 \text{ pm}$  und  $a_{\text{SiC}} = 307 \text{ pm}$ ) von Graphen entspricht [71, 120]. Die Intensität der Graphen-Beugungspunkte ist hier noch geringer als die der SiC-Punkte. In Anlehnung an Fisher *et al.* habe ich das Verhältnis der Intensität bestimmt, indem ich für jeden Beugungspunkt jeweils den Mittelwert der Helligkeit des zentrale Pixels und der ihn umgebenden Pixel graphisch ermittelt habe (auf einer Skala von 0 bis 255). Der Mittelwert von jeweils allen sechs Beugungspunkten normiert auf den Hintergrund ergibt die Intensität der Graphen- und SiC-Beugungspunkte. Das Verhältnis dieser Punkte ist in diesem Fall  $I_{\text{gr}} : I_{\text{SiC}} = 0,2 : 1$ , was nach Fisher *et al.* noch deutlich weniger als einer Lage Graphen entspricht. Auf der Oberfläche sind vereinzelte Graphenbereiche, der Großteil der Oberfläche ist jedoch noch nicht von Graphen bedeckt. Durch sukzessives Erhöhen der Heiztemperatur bis auf 1430°C ist schließlich die in Abbildung 4.4f gezeigte Oberfläche entstanden. Das Verhältnis der Beugungspunkte beträgt hier  $I_{\text{gr}} : I_{\text{SiC}} = 2,6 : 1$ , was ziemlich genau einer Doppellage Graphen entspricht [128].

RTM-Aufnahmen einer Oberfläche, die derjenigen in Abbildung 4.4f entspricht, sind in Abbildung 4.5 zu sehen. Der Übersichtsscan in Abbildung 4.5a zeigt eine Oberfläche, die im Vergleich zur SiC-Oberfläche (Abb. 4.3a) durch das Heizen und Umstrukturieren deutlich zerklüfteter ist, jedoch noch ausreichend große Flächen hat (etwa  $50 \text{ nm}^2$  werden benötigt), um QPI-Messungen vorzunehmen. Dieses Bild wurde bei Helium-Temperatur aufgenommen. Nach der Präparation der gr/SiC-Probe im VT-System wurde sie in das LT-System transferiert. Mögliche Verunreinigungen durch den Transport wurden durch kurzes Heizen bei ca. 500°C beseitigt. Eine Übersichtsaufnahme, welche bei Raumtemperatur aufgenommen wurde, sieht grundsätzlich genauso aus, großflächige RTM-Scans über mehrere Stufen hinweg waren jedoch weniger stabil, was in einer schlechteren Bildqualität resultierte. Deshalb wird hier die Aufnahme bei 5,5 K gezeigt. Die Detail-Aufnahme in Abbildung 4.5a, welche bei Raumtemperatur aufgenommen wurde, löst die Graphenstruktur der Oberfläche auf. Da hier nicht über eine Stufenkante hinweg gescannt wurde, ist die Aufnahme auch bei Raumtemperatur recht stabil. Kleine schwarze Punkte, welche hexagonal angeordnet sind, entsprechen der Graphenstruktur. In schneller Scanrichtung beträgt die dort gemessene Gitterkonstante  $a_{\text{SiC}} = (240 \pm 24) \text{ pm}$ , was gut dem Literaturwert entspricht. In langsamer, vertikaler Scanrichtung ist das Gitter wieder durch thermischen Drift etwas verzerrt, was insbesondere in der Fouriertransformierten (Abb. 4.5c) deutlich wird. Das Bild ist hier in vertikaler Richtung gestreckt, was einer Kompression des Bildes im Realraum entspricht. Die Graphenstruktur wird im reziproken Raum durch die sechs Punkte, die um den zentralen Punkt angeordnet sind, repräsentiert. Zusätzlich zu dieser Struktur ist eine Struktur mit grö-



**Abbildung 4.5** RTM-Messung der gr/SiC-Oberfläche (a) großer Übersichtsscan (Scanparameter:  $U = 1$  V,  $I = 100$  pA,  $T = 5,5$  K), (b) Detailscan (Scanparameter:  $U = 0,5$  V,  $I = 1$  nA,  $T = \text{RT}$ ), (c) Fourier-Transformation von (b).

berem Gittervektor zu erkennen, welche um etwa  $30^\circ$  zum Graphengitter gedreht ist und eine Gitterkonstante von etwa  $(1,9 \pm 0,2)$  nm hat, was einer  $6 \times 6$ -Struktur entspricht. Sie ist auf die sich unter der Graphen-Doppellage befindende Zwischenschicht zurückzuführen [116, 129]. Das Beobachten einer scheinbaren  $(1,9 \pm 0,2)$  nm-Struktur ist typisch für RTM-Messungen, während das Beobachten der  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion abhängig von der Beschaffenheit der RTM-Spitze und der angelegten Spannung ist und zudem die Sichtbarkeit der Graphen-Struktur unterdrückt [125]. Im Fourier-Bild ist diese  $6 \times 6$ -Struktur durch die Satellitenpunkte um die Graphenpunkte herum auszumachen.

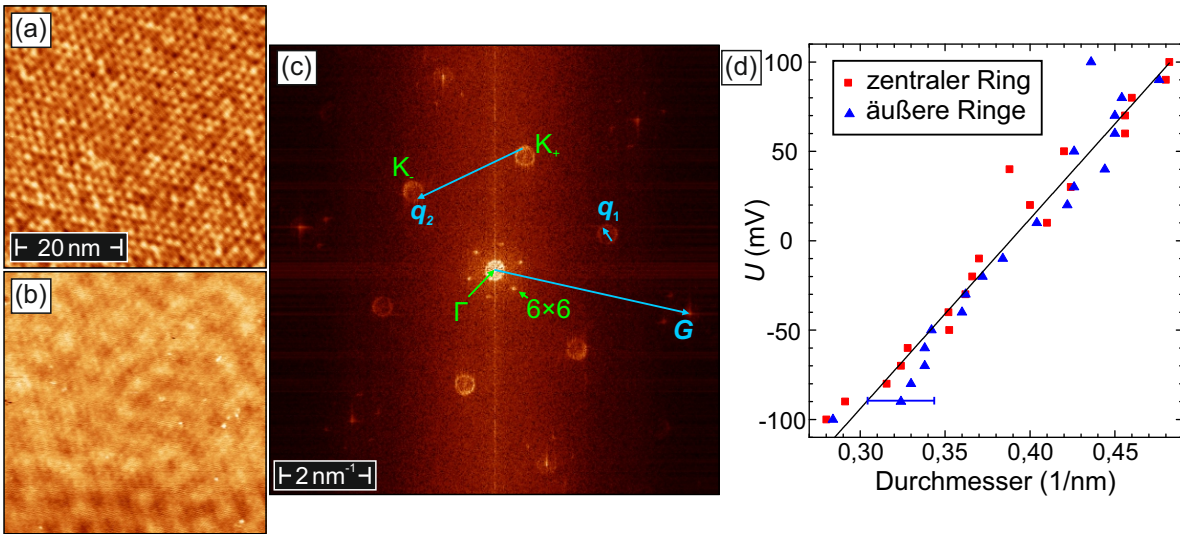
An dieser Stelle möchte ich kurz auf die Frage eingehen, ob es sich tatsächlich um eine Doppellage Graphen oder um eine Monolage handelt. Rutter *et al.* berichten, dass auf der Monolage eine ähnliche Dispersion mit Streuringen beobachtet wurde, die sich insbesondere in diesem Energiebereich nicht merkbar von der der Doppellage unterscheidet [116]. Rutter *et al.* haben die beiden Lagen durch Abzählen der Stufen von der reinen SiC-Oberfläche unterschieden. Da in diesem Fall aber keine SiC-Oberfläche mehr in der Umgebung des Graphens beobachtet wurde, ist dieses Vorgehen für meinen Fall nicht anwendbar. Eine Unterscheidungsmöglichkeit liegt in der Oberflächenbeschaffenheit. Hier ist durch den stärkeren Einfluss der Zwischenschicht die mit RTM beobachtete Oberfläche der Monolage etwas rauer und weist eine stärkere Korrugation auf als die der Doppellage [129]. Auch sind Defekte aus der Zwischenschicht auf der Monolage noch deutlicher erkennbar [116]. Die Topographie in Abbildung 4.5b wie auch auf der für die QPI-Messungen verwendeten Oberfläche in Abbildung 4.6a weist eine deutlich geringere Defektdichte auf als diejenige, die Rutter *et al.* als Beispiel für eine Monolage zeigen. Mallet *et al.*

haben zudem die beiden Lagen per RTM verglichen [129]. Hier tritt die  $6 \times 6$ -Struktur stärker hervor als in Abbildung 4.5b, allerdings ist sie bei Mallet *et al.* für die Doppellage noch schwächer ausgeprägt als in diesem Fall. Die Abhängigkeit von der Spitzenbeschaffenheit macht dieses Merkmal letztlich zu einem nicht ganz zuverlässigen Kriterium für die Unterscheidung [125, 129]. Eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit liegt in der Rastertunnelspektroskopie. Hier unterscheiden sich Monolage und Doppellage im negativen Energiebereich leicht. Die Monolage weist im Bereich zwischen 0 V und -0,3 V eine Doppelstufe auf, während die Doppellage nur eine einzelne Stufe in diesem Bereich hat [130]. In dem für QPI verwendeten Bereich wurde keine solche Doppelstufe im RTS beobachtet, wohingegen auf wenigen raueren Bereichen eine solche Doppelstufe auftritt. Zusammen mit dem LEED-Bild, welches eine Bedeckung der Oberfläche mit hauptsächlich einer Doppellage nahelegt, spricht dies dafür, dass es sich bei der Oberfläche in Abbildung 4.5b tatsächlich um die Doppellage handelt. Da das Ziel dieser QPI-Messung aber ohnehin hauptsächlich der Test der generellen Möglichkeit einer solchen Messung ist und sowohl Einzel- als auch Doppellagen dafür geeignet sein sollten, wäre es auch kein ernsthaftes Problem, wenn die Messung auf einer Monolage durchgeführt worden wäre.

Abschließend lässt sich konstatieren, dass trotz der nun etwas kleineren maximalen Terrassenfläche und der größeren Anzahl an Stufen im Vergleich mit der reinen SiC-Oberfläche (Abb. 4.3a) es noch ausreichend große ebene Flächen gibt, um die Quasiteilcheninterferenz auf einer  $50\text{nm} \times 50\text{nm}$ -Fläche durchzuführen. Die entsprechende Messung wird im nächsten Teilkapitel beschrieben. Man beachte zudem, dass der hier beobachtete Abschnitt nicht notwendigerweise repräsentativ für die gesamte Oberfläche sein muss. Es wäre durchaus denkbar, dass an anderer Stelle der Oberfläche noch größere Terrassen zu finden sind. Da die hiesige Terrassengröße jedoch ausreichend für die beabsichtigten Messungen sind, wurde nicht weiter nach anderen Stellen gesucht.

#### 4.1.4 Quasiteilcheninterferenz auf der gr/SiC(0001)-Oberfläche: Eigene Messungen

In diesem Abschnitt wird nun die Testmessung der Quasiteilcheninterferenz auf Graphen vorgestellt und mit dem schon vorhandenen Ergebnis der Literatur verglichen. Die Quasiteilcheninterferenz wurde bei 5,5 K durchgeführt, da bei einer gekühlten Probe und Spitze aufgrund geringerer thermischer Einflüsse und einer deutlich stabileren Spitze bessere Ergebnisse erzielt werden können. Abbildung 4.6a zeigt die bei konstantem Strom aufgenommene Topographie der Oberfläche, während Abbildung 4.6b die zugehörige  $dIdU$ -Karte bei 10 mV zeigt. Äquivalent zu Abbildung 4.1 führt eine Fouriertransformation dieser  $dIdU$ -Karte zu dem Bild im  $q$ -Raum, welches in 4.6c zu sehen ist. Die Auflösung ist hier etwas besser, wodurch im Zentrum und an den sechs  $\mathbf{K}_{\pm}$ -Punkten nicht nur Punkte sondern explizit die Streuringe erkennbar sind. Ganz außen



**Abbildung 4.6** Quasiteilcheninterferenz auf gr/SiC (a) RTM-Topographie (Scanparameter:  $U = 10$  mV,  $I = 500$  pA,  $T = 5,5$  K), (b)  $dIdU$ -Karte der gleichen Stelle, aufgenommen mit den gleichen Parametern wie (a). (c)  $q$ -Raumkarte der Streuamplituden, die durch eine Fouriertransformation der  $dIdU$ -Karte in (b) erzeugt wurde. In blau eingezeichnet sind zudem die  $\mathbf{q}$ -Vektoren und der reziproke Gittervektor  $\mathbf{G}$ . (d) Energiedispersion der Doppellage Graphen, welche aus den Radien der Streuringe in (c) und in entsprechenden  $q$ -Raumkarten anderer Energien berechnet wurde. Die Werte wurden aus den zentralen  $\mathbf{q}_1$  Streuungen (rote Quadrate) und den gemittelten äußeren Ringen an den  $\mathbf{K}_+$ - und  $\mathbf{K}_-$ -Punkten (blaue Dreiecke) ermittelt. Die durchgezogene Linie ist ein linearer Fit an alle Datenpunkte und schneidet die  $y$ -Achse bei  $-(413 \pm 25)$  mV. Der blaue Fehlerbalken kennzeichnet stellvertretend für alle Daten die geschätzte statistische und systematische Unsicherheit, welche für jeden Messpunkt ermittelt wurde.

sind die Gitterpunkte des reziproken Gitters zu sehen. Wie erwartet ist die Position der Streuringe um  $30^\circ$  zum reziproken Gitter verdreht. Um den zentralen Streuring herum sind zudem sechs weitere Punkte angeordnet. Diese sind auf die  $6 \times 6$ -Struktur der Kohlenstoff-Zwischenschicht, welche unter dem Graphen liegt, zurückzuführen. Wie auch schon in Abbildung 4.5b ist die Spitze hier nicht nur sensitiv für die Graphenstruktur sondern auch für die  $6 \times 6$ -Struktur.

Das Auftreten des zentralen Streurings ist außerdem ein zusätzlicher starker Hinweis darauf, dass es sich hier tatsächlich um die Doppellage Graphen handelt. Wegen Pseudospineffekten, bei denen sich die Wellenvektoren der Graphen-Untergitter gegenseitig aufheben, ist auf der Monolage gr/SiC bei QPI-Messungen keine *Intravalley*-Streuung und damit kein zentraler Streuring zu beobachten [117, 118]. Dieser Effekt basiert anschaulich darauf, dass der Pseudospin der einlaufenden Welle entgegengesetzt zu demjenigen der zurückgestreuten Welle ist. Wenn es, wie im Falle der Monolage Graphen, keinen Mechanismus gibt, der eine Umkehr des Pseudospins ermöglicht, so haben einlaufende und zurückgestreute Welle keine Überlappung und das Streuen innerhalb eines Ringes (*intravalley*-Streuung) ist nicht möglich [117]. Im Falle der Doppellage sind diese Pseudospins parallel, weshalb das Beobachten von *Intravalley*-Streuung möglich ist [118].

Aus dem  $q$ -Raumbild und entsprechenden Bildern anderer Energien wurde schließlich die Di-

spersion in Abbildung 4.6d zusammengetragen, indem die jeweilige Probenspannung der RTM-Messung über den Ringdurchmesser aufgetragen wurde. Äquivalent zu Rutter *et al.* wurde dabei der Ringdurchmesser durch radiales Integrieren über die Ringe ermittelt. Sowohl die Werte für den zentralen Ring als auch die der äußeren Ringe folgen dabei wieder dem selben linearen Verlauf. Interpolation aller Werte auf einen Durchmesser von Null ergibt einen Schnittpunkt mit der vertikalen Energie-Achse von  $-(413 \pm 25)$  mV. Der Fehler setzt sich aus der Genauigkeit der Geraden sowie einem möglichen systematischen Fehler bei der Bestimmung der Ringdurchmesser zusammen. Dieser Schnittpunkt, welcher dem Abstand des Dirac-Punktes zur Fermi-Energie entspricht, liegt in einem ähnlichen Bereich wie der von Rutter *et al.* ermittelte Wert von  $-(330 \pm 20)$  mV, stimmt aber nicht ganz überein. Mehr Messpunkte, insbesondere näher am Dirac-Punkt hätten dieses Ergebnis eventuell verbessern können.

Insgesamt lässt sich sagen, dass der Versuch eine Quasiteilcheninterferenz auf Graphen zu messen erfolgreich war. Die veröffentlichten Ergebnisse von Rutter *et al.* konnten mit deutlich verbesserter Qualität reproduziert werden und insbesondere die Streuringe sind gut erkennbar. Damit sollten die messtechnischen Rahmenbedingungen in ausreichender Qualität gegeben sein, um QPI grundsätzlich auch auf anderen Graphensystemen messen zu können. In den folgenden Abschnitten werden die entsprechenden Versuche auf gr/Ir(111), gr/Bi/Ir(111) und gr/Gd/Ir(111) vorgestellt.

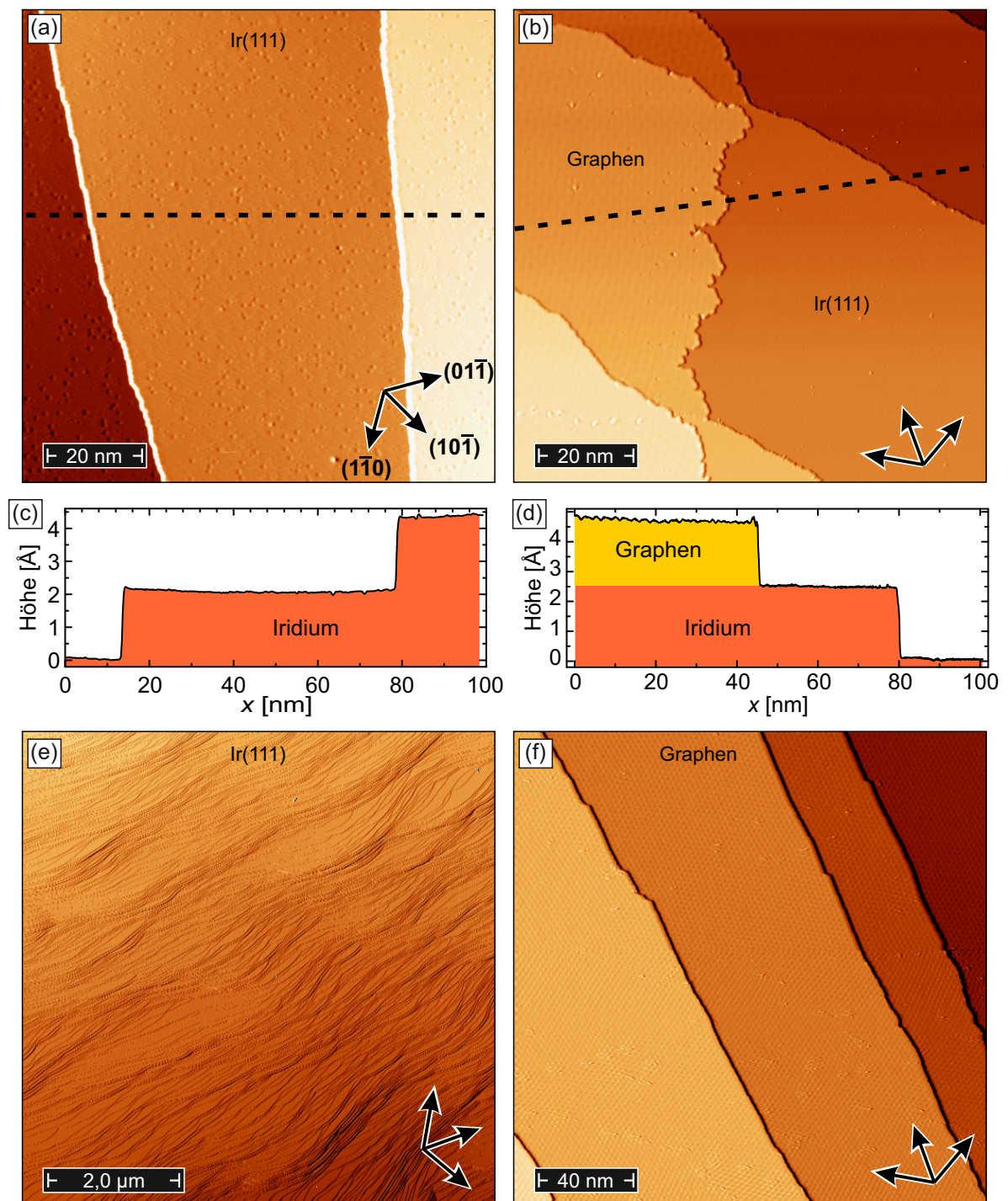
## 4.2 gr/Ir(111)

Ziel dieser Versuchsreihe war das Wachsen von Graphen auf Ir(111) nach der in Kapitel 3.5.1 beschriebenen CVD-Methodik, um dann mittels QPI-Messung ähnlich wie für den im vorherigen Kapitel 4.1 beschriebenen Fall von gr/SiC(0001) Streuvektoren auf der Oberfläche zu beobachten. Um als Ausgangslage eine von Verunreinigungen weitestgehend freie Oberfläche zu erhalten, wird diese per Kathodenzerstäubung und Nachheizen gereinigt. Dabei werden mit einer Spannung Argon-Ionen auf die Oberfläche beschleunigt. Die Ionen schlagen dadurch die obersten Atome aus der Probenoberfläche, sodass einige Atomlagen abgetragen werden. Durch Nachheizen bei etwa 1250 °C für eine Dauer von drei Minuten wird die dann mit einige Atomlagen tiefen Kratern übersäte Oberfläche wieder geglättet. Dieser Prozess wird insbesondere nach dem Einschleusen der Probe in das Vakuum einige Male wiederholt, bis eine glatte Oberfläche wie in Abbildung 4.7a erlangt wird. Um Kohlenstoffverunreinigungen zu entfernen wird die Probe außerdem einige Male während des Nachheizens einer Sauerstoffatmosphäre von  $p_{\text{O}} = 1 \times 10^{-8}$  mbar bis  $p_{\text{O}} = 1 \times 10^{-7}$  mbar ausgesetzt. Ist die Oberfläche erst einmal gereinigt, ist dieser Schritt des Sauerstoffglühens nach einigen Reinigungszyklen nicht mehr vonnöten, um eine saubere Oberfläche zu erhalten.

Auf der RTM-Aufnahme der gereinigten Ir(111)-Oberfläche in Abbildung 4.7a sind zwei ungefähr senkrecht zur schnellen Scanrichtung verlaufende Stufenkanten zu sehen. Ein zugehöriges Höhenprofil in Abbildung 4.7c zeigt eine Stufenhöhe von  $z_{\text{Ir}} = (218 \pm 13)$  pm, welche gut mit der aufgrund des Abstands nächster Nachbarn von  $x_{\text{NN}} = 271,5$  pm für Ir(111) zu erwartenden Höhe von  $z_{\text{Ir,theor}} = 221,6$  pm zusammenpasst [71]. Um einen besseren Überblick über den Verlauf der Stufen auf der Oberfläche zu erhalten, habe ich einen großflächigen ( $7\mu\text{m} \times 7\mu\text{m}$ )-Scan, der in Abbildung 4.7e zu sehen ist, aufgenommen. Man erkennt, dass die Stufen alle grob in eine Richtung verlaufen, es aber auch lokal Abweichungen von der generellen Richtung geben kann. Neben Bereichen mit dichten Stufenbündeln und schmalen Terrassen gibt es auch Ebenen einer Breite von bis zu 200 nm. Neben den beiden Stufen zeigt Abbildung 4.7a auf den Terrassen auch einige punktförmige Vertiefungen, welche auf Defekte zurückzuführen sind. Mit einer Dichte von etwa 0,07 Defekten pro  $\text{nm}^2$ , ist die Oberfläche ausreichend rein für das Aufbringen des Graphens.

Abbildung 4.7b zeigt eine teilweise mit Graphen bedeckte Oberfläche. Mittels CVD-Verfahren wurde das Ir(111) etwa 10 Minuten bei einer Temperatur von 800 °C Ethylen mit einem Partialdruck von etwa  $p_{\text{Ethyl}} = 1 \times 10^{-9}$  mbar ausgesetzt. Ein kurzes abschließendes *flashen* der Probe auf  $T \approx 1100$  °C führt zu einer gleichmäßigeren Graphenoberfläche mit weniger Defekten [100]. Im linken Bildteil erkennt man einen etwas raueren Bereich, welcher sich auch im Höhenprofil in Abbildung 4.7d von der glatteren Oberfläche des Iridiums unterscheidet. Die größere Korru-



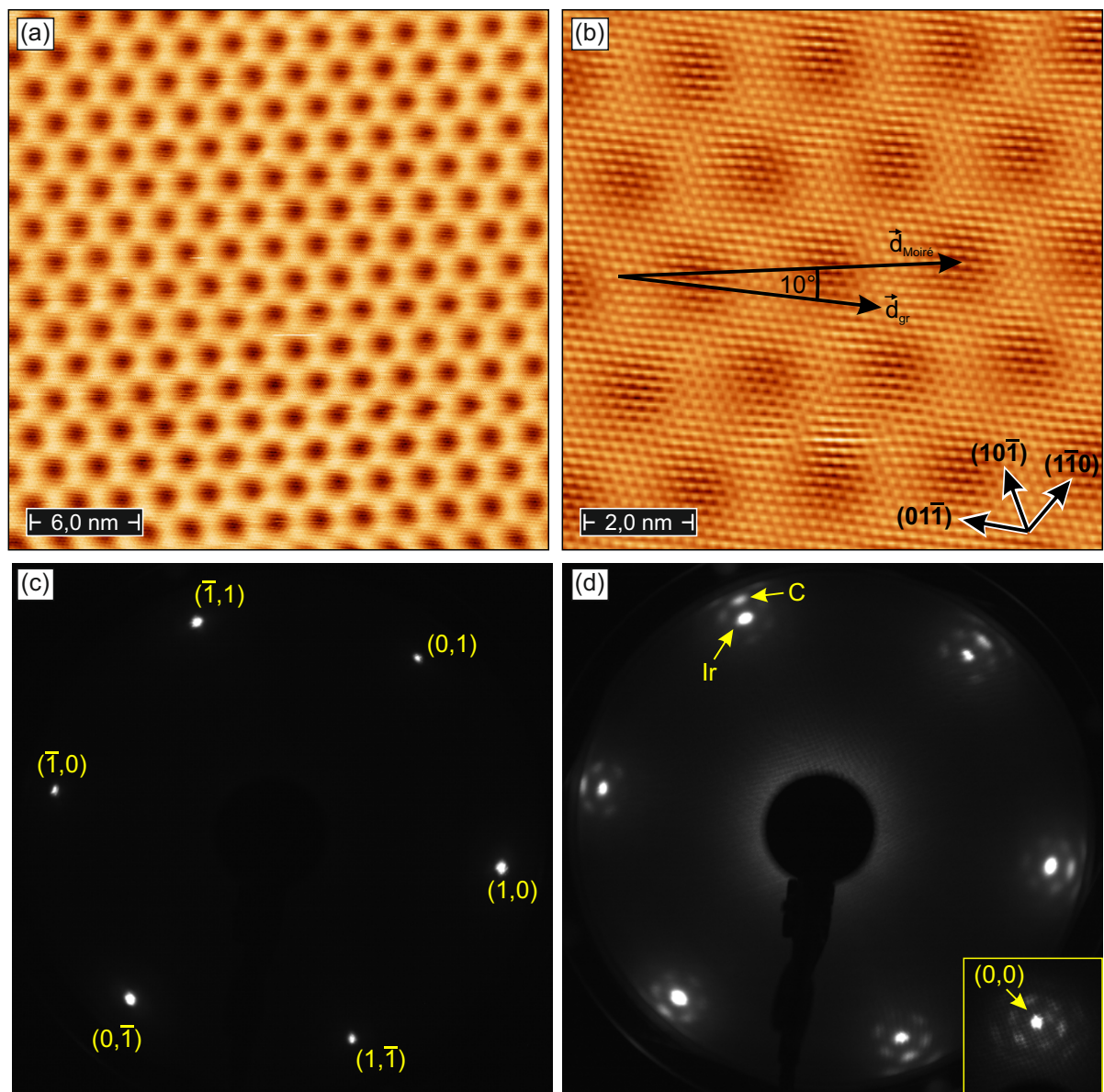


**Abbildung 4.7** RTM-Bilder der reinen und der mit Graphen bedeckten Ir(111)-Oberfläche (a) gereinigte Ir(111)-Oberfläche (Scanparameter:  $U = 1 \text{ V}$ ,  $I = 300 \text{ pA}$ ,  $T = 5,5 \text{ K}$ ), (b) teilweise mit Graphen bedeckte Ir(111)-Oberfläche ( $U = 50 \text{ mV}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ ,  $T = \text{RT}$ ), (c) Höhenprofil entlang der in (a) eingezeichneten gestrichelten Linie, (d) Höhenprofil entlang der in (b) eingezeichneten gestrichelten Linie, (e) großer Übersichtsscan der Ir(111)-Oberfläche ( $U = 1 \text{ V}$ ,  $I = 100 \text{ pA}$ ,  $T = \text{RT}$ ), (f) komplett mit Graphen bedeckter Bereich ( $U = 100 \text{ mV}$ ,  $I = 5 \text{ nA}$ ,  $T = \text{RT}$ ). Zur besseren Orientierung sind jeweils unten rechts in den RTM-Bildern die Richtungen der nächsten Nachbarn der Ir(111)-Oberfläche eingezeichnet (basierend auf LEED-Aufnahmen, siehe Abb. 4.8c).

gation des Graphenbereichs ist auf das Moiré-Muster, welches durch das übereinanderliegen des Graphengitters und des Ir(111)-Oberflächengitters zustande kommt (siehe Kapitel 3.5.1) zurückzuführen. Die Ränder der Graphenzonen sind aufgrund ihrer unregelmäßigeren Form recht leicht von den glatten Stufenkanten des Graphen unterscheidbar. Abbildung 4.7f zeigt mehrere Terrassen, die komplett mit Graphen bedeckt und teilweise auch breiter als 50 nm sind. Ausreichend große Gebiete von Graphen, wie sie für QPI-Messungen benötigt werden, sind also gegeben.

Einen detaillierten Einblick in die gr/Ir(111)-Oberfläche gibt Abbildung 4.8a. Hier ist eine Hexagonale Struktur aus dunklen Kreisen zu erkennen die eine Periodizität von  $a_{M,RTM}(2,43 \pm 0,24)$  nm aufweisen. Dies ist die durch die Überlagerung des Iridium-Gitters mit dem Graphen-Gitter hervorgerufene Moiré-Struktur. Ihre Periodizität ist tendenziell etwas geringer als der von N'Diaye *et al.* gemessene Wert  $a_{M,Lit} = (2,52 \pm 0,04)$  nm passt aber im Rahmen der Genauigkeit [71]. Der Fehler besteht nicht nur auf der Messgenauigkeit sondern wird auch durch thermischen Drift beeinflusst, da die Periodizität nicht exakt in schneller Scanrichtung verläuft. Die Korrugation des Moiré-Musters liegt bei etwa  $z_{M,korr} = (55 \pm 10)$  pm. Es sei aber angemerkt, dass dieser Wert sehr stark vom Zustand der Spitze und auch von der verwendeten Tunnelspannung abhängig ist. Insbesondere kann es sogar auch zu einer Invertierung des Bildes kommen, indem die jetzt dunkel erscheinenden Kreise heller als ihre Umgebung sind [71]. Ein deutlicher Unterschied ist zum Beispiel in den Topographiebildern von Abbildung 4.10 zu erkennen, wo die Korrugation bei vom Betrag her höheren Spannungen deutlich geringer ist.

Um die Gitterstruktur des Graphen gleichzeitig mit dem Moiré besser zu erkennen, wurde für Abbildung 4.8b in einem etwas kleineren Bereich ein Fourier-Filter angewendet. Dafür habe ich zunächst eine Fouriertransformation des Bildes erstellt, welche den reziproken Raum darstellt, und dann nur die Bereiche, an denen die Gitterpunkte des Graphen liegen rücktransformiert. Es ergibt sich ein Bild, welches im wesentlichen die Graphenstruktur zeigt. Durch eine Überlagerung dieses Bildes mit dem Originalbild sind nun die Graphenstruktur und die eigentlich deutlich stärker korrigierte Moiré-Struktur gleichzeitig gut zu erkennen. Das Graphen-Gitter ist in Form von kleineren Punkten dargestellt, deren Gitterkonstante in der Richtung, die am nächsten zur schnellen Scanrichtung ist,  $a_{gr,RTM} = (232 \pm 23)$  pm beträgt. Dieser Wert stimmt im Rahmen der Genauigkeit mit dem von N'Diaye *et al.*,  $a_{gr,Lit} = (245 \pm 4)$  pm, überein [71]. Zusätzlich ist zu erkennen, dass die Richtung der Gitterkonstanten des Graphen-Gitters mit der Richtung nächster Nachbarn des Iridium-Gitters, welche sich aus dem LEED-Bild in Abbildung 4.8c ergibt, sehr gut übereinstimmt. Die dichtesgepackte  $\langle 1\bar{1}0 \rangle_{Ir}$ -Richtung des Iridium-Substrats und die  $\langle 11\bar{2}0 \rangle_C$ -Richtung der Graphen-Schicht sind also zumindest näherungsweise parallel. Dagegen weicht die Moiré-Struktur von dieser Richtung um etwa  $(10 \pm 1)^\circ$  ab. Dies ist auf eine leichte Verdrehung des Graphen-Gitters zum Iridium-Gitter zurückzuführen. Nach N'Diaye *et al.* weisen verschiedene Graphen-Flakes einer Präparation leicht unterschiedliche Orientierungen



**Abbildung 4.8** Atomare Auflösung und LEED-Bild der gr/Ir(111)-Oberfläche (a) RTM-Aufnahme der Moiré-Struktur, (b) vergrößerte Darstellung der selben Oberfläche mit Fourier-Filter zur Verdeutlichung der Graphen-Struktur, unten rechts sind die NN-Richtungen der Iridium-Oberfläche angedeutet, weitere eingezeichnete Pfeile kennzeichnen die Richtung der Moiré-Struktur und des Graphen-Gitters (Scanparameter:  $U = 100$  mV,  $I = 4$  nA,  $T = RT$ ). (c) LEED-Aufnahme der Ir(111)-Oberfläche, (d) LEED-Bild der gr/Ir(111)-Oberfläche, unten rechts: Aufnahme des zentralen Spots mit Moiré-Satellitpunkten der normalerweise vom Detektor verdeckt ist und hier durch leichtes Drehen der Probe nach oben verschoben wurde. Die LEED-Bilder wurden bei einer Strahlenergie von 60 eV aufgenommen.

auf. Aus der Verdrehung der Moiré-Struktur zur Graphen-Struktur  $\phi_{gr,M}$  lässt sich basierend auf Gleichung 3.32 für kleine Winkel die Verdrehung des Graphen-Gitters zum Iridium-Gitter

$$\phi_{gr, Ir} = \frac{k_{Ir} - k_{gr}}{k_{Ir}} \cdot \phi_{gr, M} \quad (4.1)$$

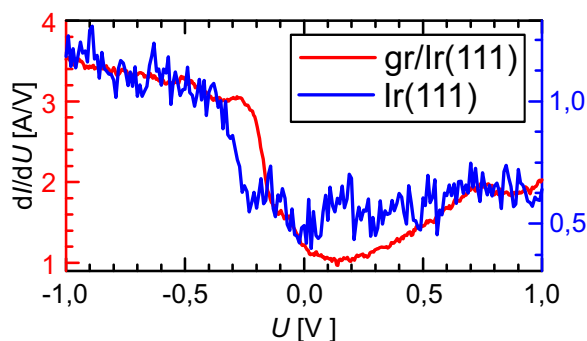
mit  $\frac{k_{\text{Ir}} - k_{\text{Gr}}}{k_{\text{Ir}}}^{-1} \approx 10,6$  berechnen [71]. Es ergibt sich in diesem Fall eine Verdrehung des Graphen-Gitters zum Iridium-Gitter von  $(0,94 \pm 0,09)^\circ$ , welche direkt aus dem RTM-Bild kaum erkennbar wäre.

Um die planaren kristallographischen Achsen der Ir(111)-Oberfläche zu bestimmen, wurden zudem LEED-Messungen vor und nach dem Aufbringen von Graphen durchgeführt. Abbildung 4.8c zeigt das Beugungsbild des reinen Ir(111) bei einer Strahlenergie von 60 eV. Man erkennt die sechs hexagonal angeordneten Beugungspunkte erster Ordnung. Der zentrale Beugungspunkt nullter Ordnung ist nicht erkennbar, weil er durch den Detektor der LEED-Apparatur verdeckt wird. Da die Gittervektoren einer hexagonalen Oberfläche im reziproken gegenüber denen im Realraum um  $30^\circ$  gedreht sind, ergibt sich aus diesem Bild auch die NN-Richtung der Ir(111)-Oberfläche wie sie in Abbildung 4.8b eingezeichnet ist. Man beachte, dass diese RTM-Aufnahme bei einem Winkel von  $90^\circ$  gescannt wurde, die Gittervektoren also ebenso gedreht sind im Vergleich zu denjenigen der Probe in Abbildung 4.8c. Mit geometrischen Überlegungen lässt sich aus dem Beugungsbild auch die Gitterkonstante des Iridium bestimmen. Aus

$$a_{\text{Netz}} = \frac{l \cdot \lambda_{\text{el}}}{s \cdot \sin(\gamma)} \quad (4.2)$$

mit der de Broglie-Wellenlänge  $\lambda_{\text{el}} = h/\sqrt{2m_e E_{\text{el}}}$ , der Strahlenergie  $E_{\text{el}}$ , der Elektronenmasse  $m_e$ , dem planckschen Wirkungsquantum  $h$  dem halben Öffnungswinkel des Detektorschirms zur Probe  $\gamma = 51^\circ$ , dem Abstand vom Zentrum des Beugungsbildes zum Beugungspunkt  $s$  und zum Bildschirmrand  $l$ , folgt ein Netzebenenabstand  $a_{\text{Netz}} = (235 \pm 13)$  pm. Aus diesem lässt sich die Gitterkonstante der Ir(111)-Oberfläche zu  $a_{\text{Ir}} = 2/\sqrt{3} \cdot a_{\text{Netz}} = (271 \pm 15)$  pm berechnen. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem zu erwartenden Wert von  $a_{\text{Ir,Lit}} = 271,5$  pm [71].

Nach dem Aufbringen des Graphen mittels CVD-Verfahrens sind schließlich in Abbildung 4.8d zusätzliche Beugungspunkte zu sehen. Das Bild stimmt gut mit in der Literatur vorhandenen LEED-Bildern überein [46, 73, 85, 86]. Neben dem Iridium-Punkt gibt es zusätzlich noch einen etwas weiter außen liegenden Graphen-Punkt. Aufgrund der etwas geringeren Gitterkonstante des Graphen im Vergleich zum Iridium im Realraum ist der Gittervektor im reziproken Raum etwas länger. Es ergibt sich hier eine Gitterkonstante von  $a_{\text{Gr}} = (246 \pm 14)$  pm, welche ebenfalls in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert  $d_{\text{Gr,Lit}} = (245 \pm 4)$  pm ist [71]. Die Satellitenpunkte um die Iridium-Punkte sind auf die Moiré-Struktur zurückzuführen, welche eine deutlich größere Periodizität hat. Da die Überstruktur inkommensurabel ist, kann nur die erste Ordnung beobachtet werden [71]. Im Einsatz rechts unten ist der zentrale Beugungspunkt mit den ihn umringenden Satellitenpunkten zu sehen. Er wurde durch leichtes Verdrehen der Probe vor der LEED-Optik sichtbar gemacht. Aus deren Abstand lässt sich eine Gitterkonstante von  $a_{\text{M}} = (2,52 \pm 0,14)$  nm bestimmen. Auch dieser Wert stimmt gut mit dem Literaturwert von

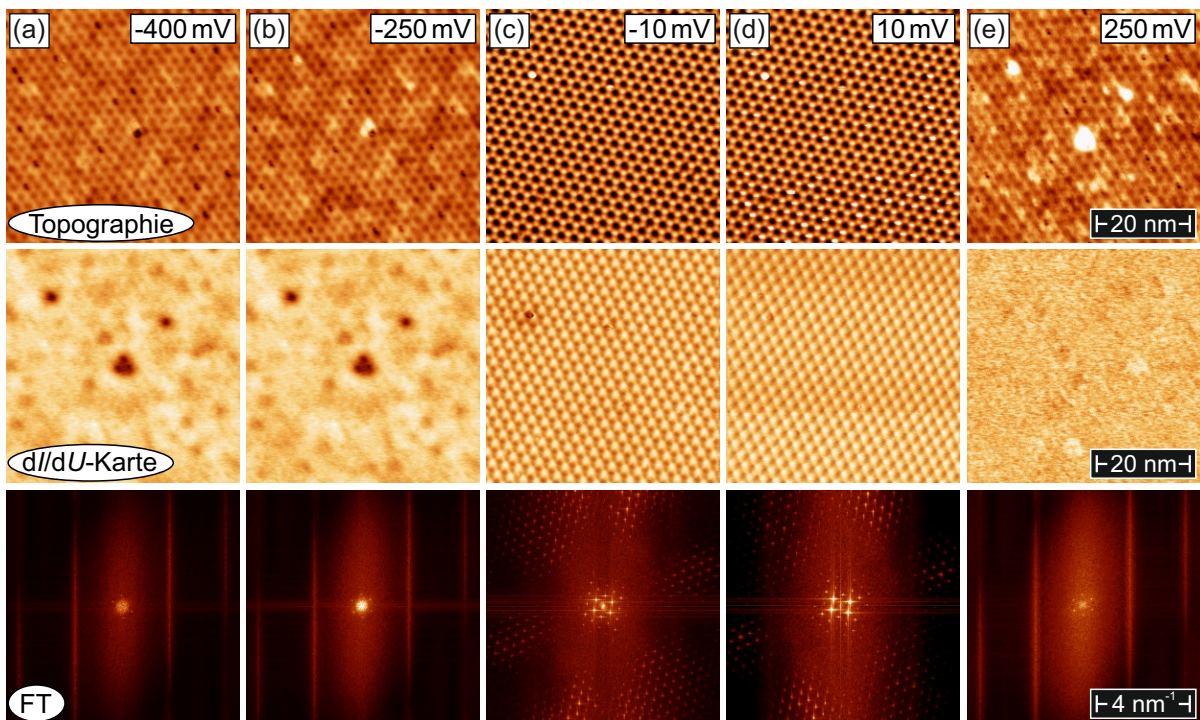


**Abbildung 4.9 Rastertunnelspektroskopie auf Ir(111) und gr/Ir(111)** Die Spektroskopie wurde auf der reinen Ir(111)-Oberfläche durchgeführt (blau, rechte vertikale Skala) sowie auf einer Einzellage Graphen auf Ir(111) (rot, linke vertikale Skala). Der plötzliche deutliche Abfall des Signals in beiden Fällen ist erkennbar, ebenso wie eine Verschiebung dieses Einsatzes hin zum Fermi-Niveau für gr/Ir(111).

$a_{M,Lit} = (2,52 \pm 0,04) \text{ nm}$  überein [71].

Um die elektronische Beschaffenheit der Oberfläche zu überprüfen, wurde auch eine Rastertunnelspektroskopie (RTS) durchgeführt, welche in Abbildung 4.9 zu sehen ist. Während bei reinem Ir(111) der plötzliche Abfall des Signals bei etwa  $-(300 \pm 60) \text{ mV}$  zu erkennen ist, verschiebt sich dieser Einsatz für gr/Ir(111) zum Fermi-Niveau hin und tritt bei etwa  $-(160 \pm 30) \text{ mV}$  auf. Diese Beobachtung passt gut zu einer Veröffentlichung von Altenburg *et al.* die von einer Verschiebung des Einsatzes einer Iridium-Oberflächenresonanz durch Graphen berichten [74]. Sie haben die jeweiligen Stufen bei  $-350 \text{ mV}$  auf reinem Ir(111) und  $-150 \text{ mV}$  auf gr/Ir(111) beobachtet. Aufgrund eines Vergleichs mit inerten Ne-Atomen und theoretischen Simulationen schlussfolgern sie, dass die Verschiebung vor allem durch eine signifikante Pauli-Abstoßung verursacht wird, der Dirac-Punkt des Graphen aber auch durch Coulomb-Potential-Effekte, wie etwa Ladungsverteilung mitbeeinflusst wird. Zustände des Graphen tragen dagegen nicht merklich zum Spektrum bei, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass der Tunnelstrom vor allem für Zustände mit kleinem Impuls empfindlich ist [74].

Die Präparation einer Graphen-Lage auf Ir(111) war also möglich und lieferte auch Ergebnisse, wie sie gemäß der Literatur zu erwarten waren. Der Versuch, Streuvektoren per Quasiteilcheninterferenz auf dieser Oberfläche zu messen, scheiterte jedoch, obwohl die grundlegenden messtechnischen Voraussetzungen, wie im vorherigen Teilkapitel 4.1 gezeigt wurde, gegeben waren. Abbildung 4.10 zeigt exemplarisch einige Versuche einer solchen Messung bei verschiedenen Spannungen, einerseits um das Fermi-Niveau herum als auch ober- und unterhalb des Einsatzes der Oberflächenresonanz, die in RTS-Messungen beobachtet werden kann (siehe Abb. 4.9). Zu sehen ist jeweils die Topographie die gleichzeitig aufgezeichnete  $dI/dU$ -Karte und die jeweilige Fourier-Transformation dieser Karte. Das  $dI/dU$ -Signal ist generell bei geringeren Spannungen und bei größeren Tunnelströmen größer, weshalb geringere Tunnelströme für geringere Spannungen verwendet wurden um eine Sättigung des Signals zu vermeiden und um einen stabileren Scan zu erhalten. Große eingestellte Ströme und geringe Spannungen führen jeweils dazu, dass die Spitze näher an der Probe ist. Bei den betragsmäßig kleinen Spannungen ( $\pm 10 \text{ mV}$ ) ist eine deutlich größere Korruption der Moiré-Struktur zu erkennen, was insbesondere durch die geringere



**Abbildung 4.10 Versuch der QPI-Messung auf gr/Ir(111)** Gezeigt werden jeweils Topographie,  $dI/dU$ -Karte und deren Fouriertransformierte bei verschiedenen Spannungen, Scanparameter: (a)  $U = -400$  mV,  $I = 4,0$  nA, (b)  $U = -250$  mV,  $I = 2,5$  nA, (c)  $U = -10$  mV,  $I = 0,5$  nA, (d)  $U = 10$  mV,  $I = 0,5$  nA, (e)  $U = 250$  mV,  $I = 2,5$  nA. Bei allen Messungen:  $T = 5,5$  K.

Spannung und die damit sich näher an der Oberfläche befindliche Spitze begünstigt wird, aber auch auf eine etwas andere Spitze als bei den anderen hier gezeigten Spannungen zurückzuführen sein könnte. Generell war die Korrugation von gr/Ir(111) bei niedrigeren Spannungswerten deutlicher ausgeprägt. Entsprechend wirkt sich diese Bild auch auf die  $dI/dU$ -Karten aus, bei denen die Korrugation der Topographie noch zu erkennen ist. Leichte Änderungen der Spitze hatten im Fall von gr/SiC(0001) keinen Einfluss auf die Fähigkeit, Streuvektoren zu messen. In den Fourier-transformierten Bildern des reziproken Raumes sind keinerlei Streuungen erkennbar. Lediglich hexagonal angeordnete Punkte um den zentralen Punkt nullter Ordnung, welche auf die Moiré-Struktur zurückzuführen sind, kann man erkennen. Bei ( $\pm 10$  mV) sind zudem einige zusätzliche Beugungspunkte zu erkennen die aufgrund der auch in den  $dI/dU$ -Karten durchscheinenden starken Korrugation der Topographie zustande kommen.

Ursache für die fehlenden Streusignale könnte einerseits die im Vergleich zu gr/SiC(0001) höhere Korrugation der Topographie sein, welche das Messen von Elektronenwellen erschwert. Sie beträgt in Abbildung 4.10d etwa 180 pm für gr/Ir(111) während sie in Abbildung 4.6a für gr/SiC(0001) im Mittel nur etwa 20 pm erreicht. Ein anderer Grund könnte die schon bei RTS-Messungen durchscheinende Dominanz der Ir(111)-Oberflächenresonanz für den Tunnelstrom sein. Diese ist wesentlich empfänglicher für Beiträge um den  $\Gamma$ -Punkt herum. Strom durch die

Dirac-Bänder um die  $K$ -Punkte herum spielt dagegen wohl nur eine signifikant kleinere Rolle, wie Altenburg *et al.* festgestellt haben [74]. Das periodische Potential des Moiré-Gitters könnte zwar Zustände von den  $K$ -Punkten in das Zentrum der Brillouinzone streuen, dies ist aber wohl eher unwahrscheinlich aufgrund der geringen Größe des damit verbundenen Impulses. Eine generelle Diskussion zu den Gründen für die fehlenden Streusignale findet sich in Abschnitt 4.5.

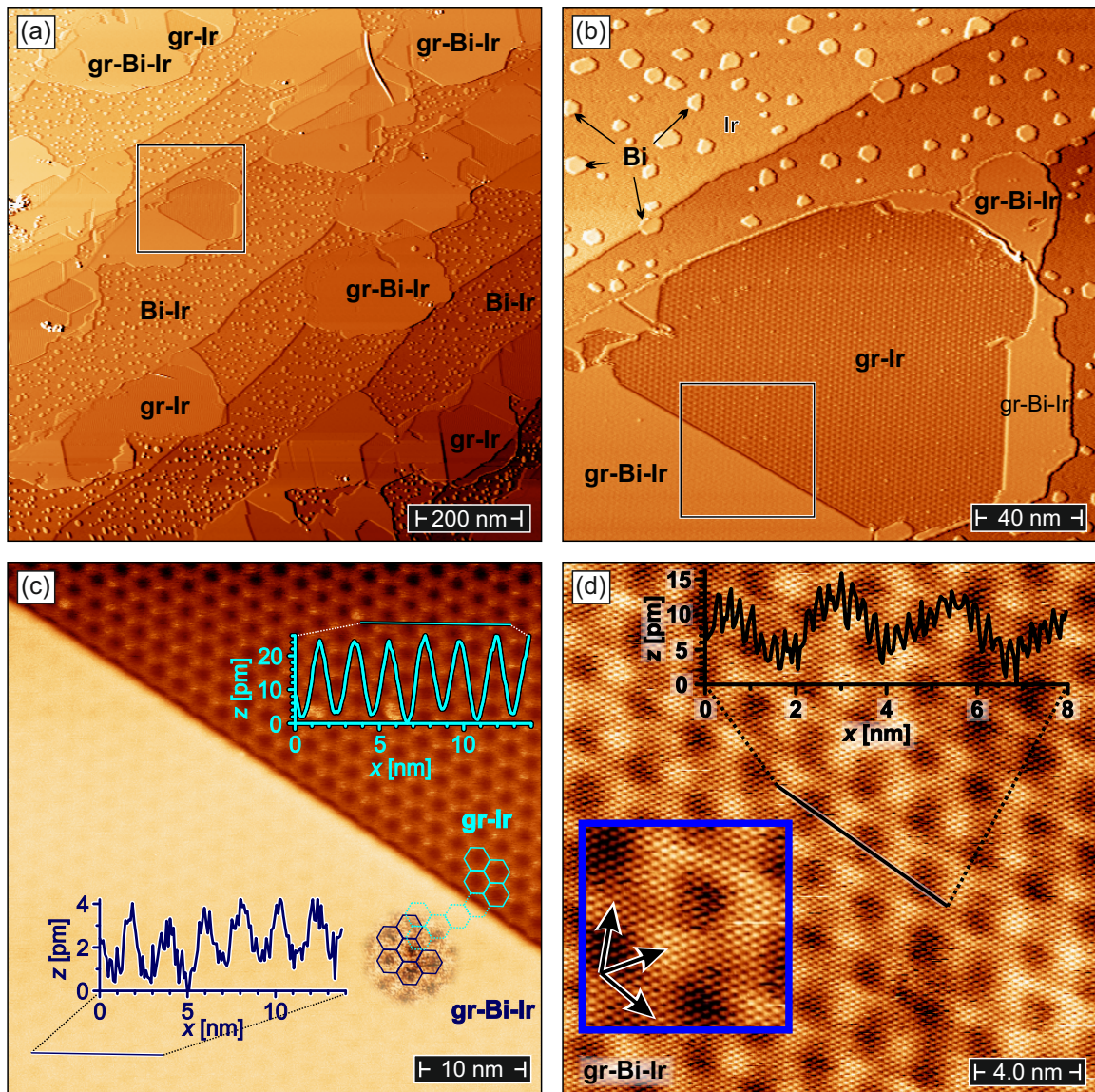
### 4.3 Bi:gr/Ir(111)

Als nächster Schritt folgt nun die Interkalation von Bismut zwischen das Graphen und die Ir(111)-Oberfläche. Bismut ist mit einer Ordnungszahl von  $Z = 83$  ein ausreichend schweres Element um die mit  $Z^4$  skalierende Spin-Bahn-Kopplung wesentlich zu verstärken. *Ab-initio*-Berechnungen von Hsu *et al.* haben für den Fall der Bi-Interkalation bei gr/SiC(0001) untermauert, dass dies tatsächlich der Fall ist [131]. Die Präparation, mit welcher die Bismut-Interkalation erreicht wird, folgt im Wesentlichen dem von Warmuth *et al.* beschriebenen Vorgehen [100]. Nach dem Aufdampfen des Bismut bei Raumtemperatur, wurde sie für 60 Sekunden auf 1000°C erhitzt. Schließlich wurde die Probe mittels RTM zunächst bei Raumtemperatur untersucht.

Ein großflächiger Übersichtsscan ist in Abbildung 4.11a zu sehen. Neben den grob von links unten nach rechts oben relativ gerade verlaufenden Ir(111)-Stufenkanten sind mehrere an die Stufenkanten angelagerte Inseln zu sehen, deren Aussehen schon von der gr/Ir(111)-Oberfläche bekannt ist und die Identifikation als Graphen-Flecken nahelegt. Zudem sind auf den Iridium-Terrassen Punkte erkennbar, die mangels Alternativen höchstwahrscheinlich Bismut-Inseln sind. Ihre gemessene Höhe beträgt  $z_{\text{Bi}} = (690 \pm 100)\text{pm}$ , wobei die Höhe in der Regel im Bereich der angegebenen Genauigkeit von Insel zu Insel schwankt. Eine direkte Schlussfolgerung auf die tatsächliche topographische Höhe ist nicht möglich, weil nicht davon ausgegangen werden kann, dass die elektronischen Eigenschaften der Bismut-Inseln mit denen der Ir(111)-Oberfläche identisch sind. Die monokline Einheitszelle von Bismut-Kristallen hat die Seitenlängen  $a_{\text{Bi}} = 667,4\text{pm}$ ,  $b_{\text{Bi}} = 611,7\text{pm}$  und  $c_{\text{Bi}} = 330,4\text{pm}$ , die Gitterkonstante  $a$  läge also ungefähr im Bereich der gemessenen Höhe [132].

Einen etwas detaillierteren Einblick verschafft Abbildung 4.11b. Während vor allem im oberen Bereich kleine Inseln, deren Durchmesser nicht größer als 10 nm ist, auf den Ir(111)-Terrassen zu sehen sind, ist im unteren Bereich des Bildes eine Flocke, die in die Ir-Stufe hineingewachsen ist, zu sehen. Sie hat äußerlich die typische Form von Graphen-Flocken und weist auch im inneren Bereich die für das Moiré-Muster typische, starke Korrugation auf. Im äußeren Bereich dieser Flocke ist die Korrugation allerdings deutlich niedriger und das Graphen erscheint heller und damit höher. Ein genauerer Blick auf diesen Bereich mit besserer Auflösung in Abbildung 4.11d, zeigt, dass auch hier eine Moiré-Struktur vorliegt. Ihre Periode ist mit  $a_{\text{M,Bi}} = (2,35 \pm 0,23)\text{nm}$  vergleichbar mit der Moiré-Konstanten von gr/Ir(111), welche 2.52 nm beträgt [71]. Im blauen Kasten ist eine Vergrößerung eines  $5\text{nm} \times 5\text{nm}$ -Bereiches zu sehen, die eine hexagonale Anordnung von kleinen Punkten aufzeigt. Sie haben einen periodischen Abstand von  $(236 \pm 24)\text{pm}$  und liegen damit im Bereich der Graphen-Gitterkonstanten von 245 pm [71]. Ihre Orientierung folgt zudem in etwa den eingezeichneten Richtungen nächster Nachbarn der Ir(111)-Oberfläche. Leichte Abweichungen davon können möglicherweise teilweise auf thermischen Drift, welcher





**Abbildung 4.11 RTM-Bilder der interkalierten gr/Bi/Ir(111)-Oberfläche** (a) großflächiger Überblick über die je teilweise mit Graphen, Graphen auf Bismut und kleinen Bismut-Inseln bedeckte Oberfläche nach der Interkalation; (a) Vergrößerung des in (a) mit einem Kasten markierten Bereichs; (c) Grenzfläche zwischen Graphen auf Ir(111) und Graphen auf Bi/Ir(111) aus dem in (b) mit einem Kasten markierten Bereich; zu sehen sind zudem zwei über 50 Zeilen gemittelte Linienprofile, die entlang der durchgehenden eingezeichneten Linien verlaufen; um die hexagonale Struktur der gr/Bi/Ir(111)-Oberfläche besser erkennen zu können, ist der Kontrast in einem kleinen Teilbereich erhöht; (d) atomare Auflösung der gr/Bi/Ir(111)-Oberfläche mit einem Linienprofil entlang der durchgehenden eingezeichneten Linie, im blauen Kasten befindet sich die Vergrößerung eines  $5\text{nm} \times 5\text{nm}$ -Bereichs, welche die Graphenstruktur besser erkennbar macht, dort sind auch die NN-Richtungen der Ir(111)-Oberfläche eingezeichnet; (Scanparameter:  $T = RT$  (a)-(c)  $U = 1\text{V}$ ,  $I = 100\text{pA}$ , (d)  $U = 100\text{mV}$ ,  $I = 10\text{nA}$ )

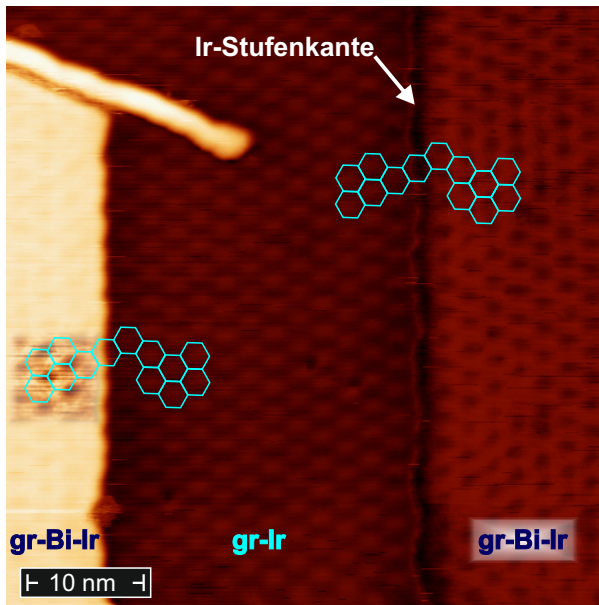
eine Verzerrung des Gitters bewirkt, zurückzuführen sein. Der Winkel zwischen der Richtung der Moiré-Struktur und dem atomaren Gitter beträgt  $4^\circ$ . Unter Anwendung von Gleichung 3.33 ergibt sich eine Verdrehung des atomaren Gitters zum Gitter der Ir(111)-Oberfläche von ca.  $0.4^\circ$ . Es ist aufgrund dieser Beobachtungen naheliegend, anzunehmen, dass es sich hierbei um auch

schon von Warmuth *et al.* beobachtetes unter Graphen interkaliertes Bismut handelt [100].

Die Beobachtung, dass hier nur der äußere Teil der Graphen-Flocke vom Bismut unterwandert wurde, gibt einen deutlichen Hinweis darauf, dass bei der Interkalation das Bismuth bevorzugt am Rand der Graphenflocke unter das Graphen gelangt und sich dann weiter in das Innere ausbreitet. Die Möglichkeit, dass das Bismut mitten auf der Graphen-Flocke durch das Graphen hindurchdringt scheint aufgrund der Größe der Bismut-Atome ohnehin eher unplausibel (siehe dazu auch Kapitel 3.5.2).

Einen direkten Vergleich des interkalierten Gebietes mit dem reinen gr/Ir(111) bietet Abbildung 4.11c, die den Grenzbereich der beiden Oberflächen zeigt. Deutlich erkennbar ist die unterschiedliche Korrugation. Um den Unterschied zu quantifizieren, zeigt die Abbildung Linienprofile in ungefähr horizontaler Richtung senkrecht zur NN-Richtung der Moiré-Struktur, welche über jeweils 50 Zeilen gemittelt wurde. Da der Scan dieses Grenzbereichs etwas instabil war, und das Rauschniveau dabei relativ hoch ist, wäre bei nur einer Zeile insbesondere im Fall des gr/Bi/Ir(111) kaum etwas in dem Linienprofil erkennbar, da lokale  $z$ -Spitzen überwiegen. Es ergibt sich ein Peak-zu-Peak-Abstand von  $(22, 5 \pm 2)$  pm für gr/Ir(111) und  $(2, 8 \pm 0, 4)$  pm für gr/Bi/Ir(111), also ein Unterschied um einen Faktor von etwa 8. Aufgrund der Mittelung ist dieser Peak-zu-Peak-Abstand natürlich nicht der Wert der maximalen Korrugation. Diese beträgt für den interkalierten Bereich etwa  $(8 \pm 4)$  pm, und im nicht-interkalierten Bereich  $(70 \pm 10)$  pm. Aus Abbildung 4.11d ergibt sich eine Korrugation der Moiré-Struktur von  $z_{M,korr} = (10 \pm 3)$  pm und eine Korrugation des Graphen-Gitters von  $z_{gr,korr} = (3 \pm 1)$  pm. Die anderen Scanparameter haben hier im Rahmen der Genauigkeit anscheinend keinen Einfluss auf die Korrugation.

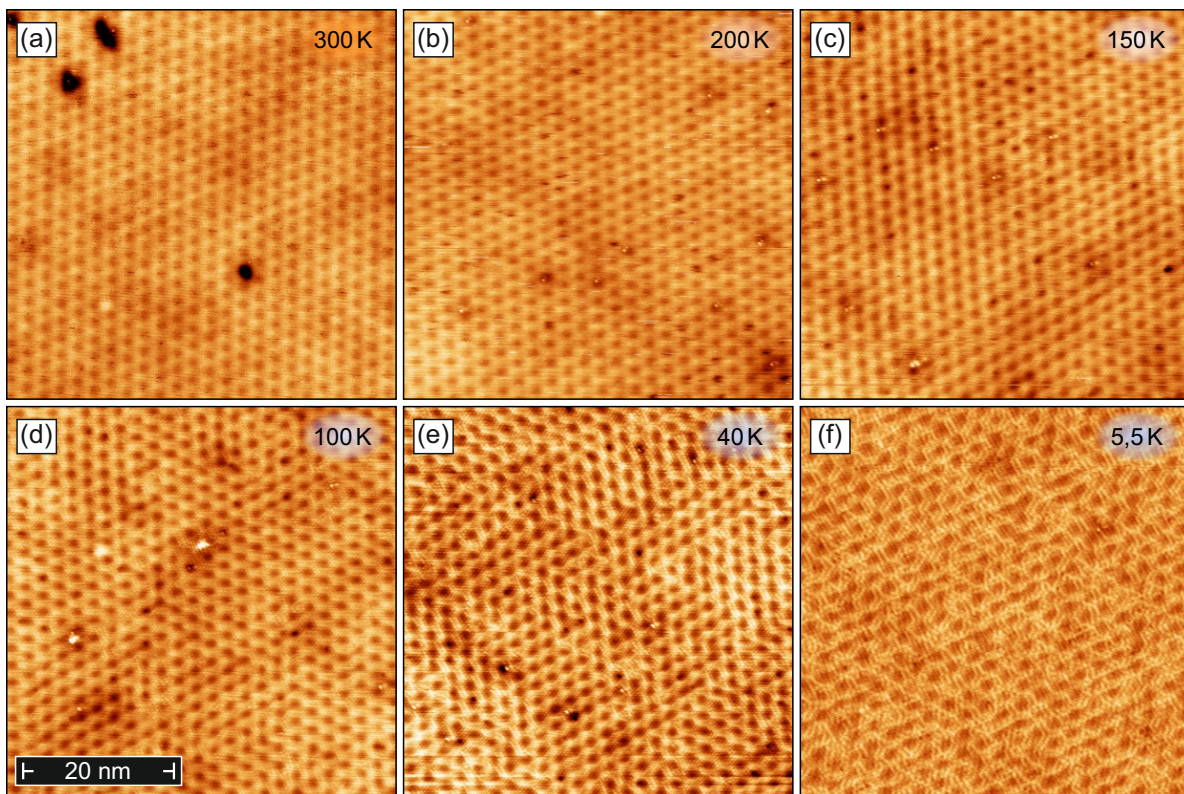
Um die beiden Moiré-Strukturen gleichzeitig in einem Bild sehen zu können, wurde in Abbildung 4.11c der Kontrast im gr/Bi/Ir(111)-Bereich lokal erhöht, sodass das Moiré-Muster erkennbar ist. Verfolgt man den dunklen Kontrast von einem zum anderen Bereich, was durch die hell- bzw. dunkelblau eingezeichneten Wabenstrukturen angedeutet wird, so landet man im anderen Bereich beim hellen Kontrast. Die Kontraste der Moiré-Struktur sind also für beide Gitter vertauscht. Eine mögliche weitere Erklärung wäre ein an der Grenze unterbrochenes und damit defektes Graphen-Gitter. Dagegen spricht aber einerseits, dass das Graphen-Gitter auch über Stufen hinweg konstant fortgesetzt wird [71], andererseits ist das Gitter zumindest im gr/Ir(111)-Bereich bis hin zur Grenze ununterbrochen fortgesetzt. Der Ansatz eines offenen Graphen-Ringes auf der gr/Ir(111)-Seite des Übergangsbereichs deutet zusätzlich darauf hin, dass das Graphen nahtlos fortgesetzt wird und der Graphen-Ring im gr/Bi/Ir(111) geschlossen wird. Offene Graphen-Ringe wären hingegen energetisch ungünstig. Auf der anderen Seite im gr/Bi/Ir(111)-Bereich ist dies leider im Grenzbereich nicht klar zu erkennen. Schließlich könnte ein geöffnetes Gitter an dieser Stelle ein möglicher Eintrittsbereich für Bismut sein, wodurch in diesem Fall hier gar kein Grenzbereich zwischen interkaliertem und nicht interkalierten Graphen



**Abbildung 4.12 RTM-Bild der Grenze zwischen interkalierter gr/Bi/Ir(111)-Oberfläche und gr/Ir(111) bei  $T = 40$  K**  
 Im linken, interkalierten Bereich ist der Kontrast lokal erhöht, um die Moiré-Struktur besser erkennen zu können; dieser linke gr/Bi-Teil und das Graphen in der Mitte liegen auf einer Ir(111)-Terrasse; der rechte gr/Bi-Bereich liegt dagegen eine Ir(111)-Stufe tiefer. In beiden Fällen ist das Moiré-Muster ohne Verschiebung durchgängig. Im rechten gr/Bi/Ir(111)-Bereich sind zudem Versetzungslinien zu erkennen. Scanparameter:  $U = 1$  V,  $I = 100$  pA.

zu erwarten wäre. Schließlich sollte eine Öffnung bzw. ein Defektes ermöglichen, dass Bismut auf beiden Seiten der Öffnung unter das Gitter gelangen kann. Dies alles spricht eher für eine Kontrastumkehr. Das gr/Ir(111)-Moiré kann ohnehin zwei unterschiedliche Kontraste darstellen [71]. An einer anderen Grenzsicht (bei  $T = 40$  K) habe ich bei diesem anderen Kontrast (die Zentren der Ringe erscheinen hier hell statt dunkel) keinen Kontrastwechsel zwischen den beiden Bereichen festgestellt, das heißt die Moiré-Muster gehen nahtlos ineinander über und der Kontrast des gr/Bi/Ir(111)-Bereichs scheint - anders als das gr/Ir(111) - nur eine Kontrast-Variante aufzuweisen (siehe Abb. 4.12). Dies gilt auch über eine Ir(111)-Stufenkante hinweg.

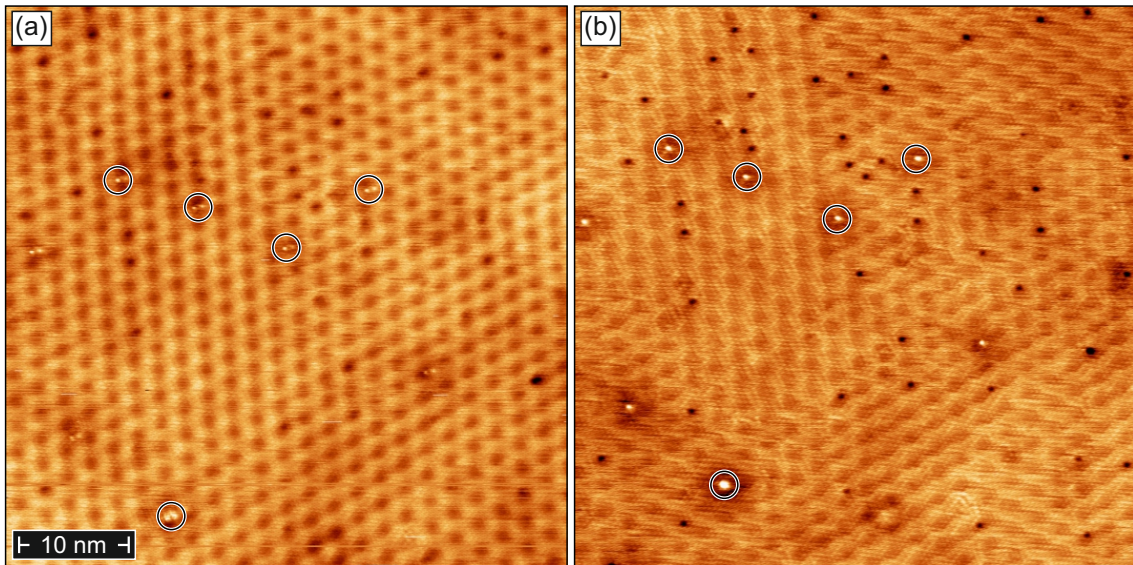
Der Höhenunterschied zwischen dem gr/Ir(111) und dem interkalierten gr/Bi/Ir(111) bei Raumtemperatur ist  $z_{\text{interkal},1} = (0,15 \pm 0,2)$  nm und liegt damit etwas unter dem Wert von 0,22 nm den Warmuth *et al.* angeben [100]. Ein weiterer auffällender Unterschied ist das Fehlen von Versetzungslinien. Hier ist anzumerken, dass die Messungen von Warmuth *et al.* bei 30 K durchgeführt wurden. Die Temperaturdifferenz könnte eine Erklärung für diese Unterschiede sein. Schaut man auf Abbildung 4.12, welche bei 40 K gemessen wurde, so erkennt man im rechten gr/Bi/Ir(111)-Bereich in der Tat eine Verzerrung der Struktur, die auf Versetzungslinien hindeuten könnte. Dies wird noch deutlicher in Abbildung 4.13e, in der ein größerer Bereich bei 40 K zu sehen ist. Insbesondere bei 5,5 K in Abbildung 4.13f ist das Versetzungslinienmuster praktisch identisch zu dem, das Warmuth *et al.* beobachtet haben. Um die Temperaturabhängigkeit zu überprüfen, habe ich Messungen bei verschiedenen Temperaturwerten vorgenommen. Und tatsächlich ist in Abbildung 4.13 ein zunehmendes Auftreten von Versetzungslinien bei tieferer Temperatur zu erkennen. Während bei Raumtemperatur in Abbildung 4.13a noch keine Versetzungslinien erkennbar sind, treten ab 150 K erste Verzerrungen auf, die spätestens bei 40 K in Abbildung 4.13e deutlich erkennbar und bei 5,5 K in Abbildung 4.13f am ausgeprägtesten sind.



**Abbildung 4.13** Temperaturabhängigkeit der Versetzungslinien auf gr/Bi/Ir(111) (a) - (e) wurden im VT-System gemessen und entstammen der selben Probenpräparation, (f) wurde im LT-System gemessen und dementsprechend neu präpariert, Scanparameter: (a)  $U = 100$  mV,  $I = 10,0$  nA, (b) - (f)  $U = -100$  mV,  $I = 1,0$  nA.

Bemerkenswert an dieser Stelle ist außerdem, dass die Deutlichkeit der Versetzungslinien im Temperaturübergangsbereich anscheinend nicht nur von der Temperatur abhängig ist, sondern auch vom eingestellten Tunnelstrom und damit der Entfernung der Spitze von der Probe. Die Messung bei 150 K aus Abbildung 4.13c, welche bei einem Tunnelstrom von 1,0 nA aufgenommen wurde, wird in Abbildung 4.14 mit einer Messung der selben Stelle bei der gleichen Temperatur und einem Tunnelstrom von 0,1 nA verglichen. Hier sind in Abbildung 4.14b die Versetzungslinien bei niedrigerem Strom und damit weiter entfernter Spitze deutlicher erkennbar. Die Spitze ist in diesem Fall also empfindlicher für die Linien.

Warmuth *et al.* haben als Ursache für die Versetzungslinien den Gitterversatz zwischen dem Graphengitter und dem Gitter des Bi/Ir(111) sowie eine Variation der Bindung, je nachdem ob ein Kohlenstoffatom über einem Bi-Atom oder über einem Ir-Atom sitzt. Die Temperaturabhängigkeit könnte in dem Zuge mit einem für die Ir(111)-Oberfläche und das Graphen unterschiedlichen Temperaturgradienten der Gitterkonstanten erklärbar sein. Der Effekt von Versetzungslinien wird demnach bei sinkender Temperatur immer stärker, da auch die Verzerrung der Gitter zueinander stärker wird. Die Stromabhängigkeit könnte darauf hinweisen, dass

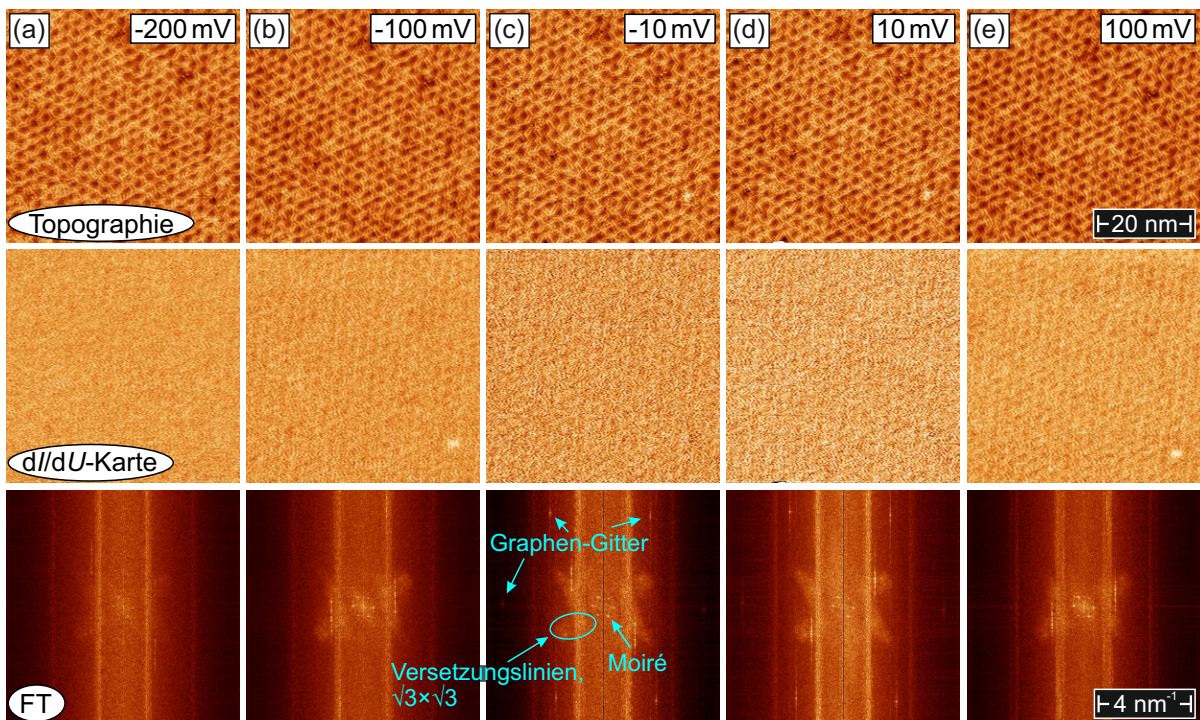


**Abbildung 4.14** [Abhängigkeit der Versetzungslinien auf gr/Bi/Ir(111) vom Tunnelstrom] RTM-Bilder der jeweils selben Stelle aufgenommen bei 150°C, die blauen Kreise markieren zur Orientierung einige markante Defekte. Scanparameter: **(a)**  $U = -100$  mV,  $I = 1,0$  nA, **(b)**  $U = -100$  mV,  $I = 0,1$  nA, die Versetzungslinien treten in **(b)** bei geringerem Strom deutlicher hervor.

die Versetzungslinien nicht rein struktureller Natur sind, sondern z.B. auch eine Modulation der Zustandsdichte beinhalten. Fährt man mit der Spitze näher an die Probe, wird dagegen der Einfluss der Gitterstruktur größer, und die Versetzungslinien sind kaum noch zu sehen. Erst bei tiefen Temperaturen sind diese Linien dann so stark ausgeprägt, dass sie auch bei einem Näherbringen der Spitze noch deutlich erkennbar bleiben.

Weiterhin habe ich den Höhenunterschied des interkalierten Bereichs und des reinen Graphen-Bereichs bei 40 K gemessen. Er beträgt  $z_{\text{interkal},1} = (225 \pm 15)$  pm und ist damit im Rahmen der Genauigkeit identisch mit dem Literaturwert bei 30 K. Da ich bei dieser Temperatur nur Messungen mit einem Spitzenkontrast, bei dem das Zentrum der Graphen-Wabe hell erscheint, habe, ist nicht ganz klar, ob dieser Höhenunterschied auch im Fall eines dunklen Kontrastes in der Wabenmitte exakt genauso wäre.

Abbildung 4.15 zeigt nun exemplarisch für fünf verschiedene Spannungen den Versuch, über  $dI/dU$ -Karten QPI zu messen. In der obersten Reihe sind die  $z$ -Messungen im Modus konstanten Tunnelstroms bei der jeweiligen verwendeten Spannung zu sehen. Ein spannungsabhängiger Unterschied ist hier nicht zu erkennen. Die zweite Reihe zeigt die zugehörigen  $dI/dU$ -Karten. Außer einem leichten Einfluss des Versetzungslinien-Netzwerkes und des Hintergrundrauschens ist hier allerdings nichts zu erkennen. Insbesondere Hinweise auf Streuwellen sind nicht sichtbar. Dementsprechend sind in den Fouriertransformationen der untersten Reihe auch keine Streuungen zu erkennen. Lediglich auf die Moiré-Struktur der Topographie zurückzuführende hexagonal angeordnete Punkte im Zentrum und bei  $\pm 10$  mV äußere Spots, welche auf die Periodizität



**Abbildung 4.15** Versuch der QPI-Messung auf gr/Bi/Ir(111) Gezeigt werden jeweils Topographie,  $dI/dU$ -Karte und deren Fouriertransformierte bei verschiedenen Spannungen, Scanparameter: (a)  $U = -200$  mV,  $I = 1,0$  nA, (b)  $U = -100$  mV,  $I = 1,0$  nA, (c)  $U = -10$  mV,  $I = 0,8$  nA, (d)  $U = 10$  mV,  $I = 0,8$  nA, (e)  $U = 100$  mV,  $I = 1,0$  nA. Bei allen Messungen:  $T = 5,5$  K.

des Graphengitters zurückzuführen sind, sind erkennbar. Auch die etwas undefinierten Wolken sind auf die Topographie, nämlich das Versetzungslinien-Netzwerk und die  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Struktur des Bismut zurückzuführen (siehe Kapitel 3.5.3.3). Die Korrugation der topographischen Messung ist diesmal deutlich niedriger als im Fall von gr/Ir(111), auch mit dem Versetzungslinien-Netzwerk kommen die Messungen in Abbildung 4.15 nur auf eine Korrugation von etwa 10 pm. Dies ist sogar ein geringerer Wert als für gr/SiC(0001) wo die Korrugation etwa 20 pm bis maximal 30 pm beträgt. Dafür ist die Oberfläche durch die Versetzungslinien weniger regelmäßig. Für eine weiterführende Suche von Gründen sei auch hier auf Abschnitt 4.5 verwiesen.

## 4.4 Aufdampfen und Interkalation von Gadolinium

In diesem Abschnitt geht es um das Aufdampfen und Interkalieren von Gadolinium, welches im Periodensystem zu der Gruppe der Lanthanoide und damit zu den Metallen der Seltenen Erden gehört. Mit einer Ordnungszahl von  $Z = 64$  erfüllt es die Voraussetzung, ein schweres Element zu sein, das die Spin-Bahn-Kopplung wesentlich verstärken kann. Es hat eine hexagonale Kristallstruktur mit den Gitterkonstanten  $a = b = 363,6 \text{ pm}$  und  $c = 578,26 \text{ pm}$  [133]. Interessant wird Gadolinium zusätzlich durch seine magnetischen Eigenschaften. Bereits unterhalb von  $T_C = 292,5 \text{ K}$ , also knapp unter Raumtemperatur, weist es Ferromagnetismus auf [134]. Dieser bleibt an der Oberfläche von Gd(0001) sogar noch bis zu 60 K oberhalb der Curie-Temperatur  $T_C$  bestehen [134–137]. Gadolinium könnte also nicht nur durch seine hohe Ordnungszahl einen Einfluss auf per QPI beobachtete Streuringe und deren eventuelle Aufspaltung haben, sondern zusätzlich durch den Magnetismus weitere Besonderheiten ins Spiel bringen. Ein  $5d_{z^2}$ -artiger Oberflächenzustand der Lanthanoide, welcher mit dem magnetischen Moment der  $4f$ -Elektronen interagiert und dadurch eine Austauschaufspaltung aufweist, ist per Rastertunnelspektroskopie gut detektierbar, da er weit ins Vakuum hineinragt [138–141].

Weil reines Gadolinium relativ reaktiv, ein sauberes Aufdampfen schwierig und das aufgebrachte Gadolinium oft kontaminiert ist, wurde zunächst das Aufbringen von Gadolinium auf W(110) getestet. Dieser Vorgang ist schon recht gut untersucht und das Messen von Gd/W(110) bietet zudem die Möglichkeit, die Aufdampfrate sowie die magnetischen Eigenschaften von Gadolinium auf der Oberfläche genauer zu betrachten. Im nächsten Abschnitt 4.4.1 werden daher zunächst das Wachstum und die elektronischen sowie magnetischen Eigenschaften von Gadolinium auf W(110) behandelt, bis schließlich in Abschnitt 4.4.2 der Versuch, Gadolinium unter Graphen zu interkalieren und Streuringe per QPI zu messen, beschrieben wird.

### 4.4.1 Gd/W(110)

Das Wachstum von Gadolinium auf W(110) wurde bereits recht ausführlich in verschiedenen Publikationen beschrieben. Ich gebe im nächsten Unterabschnitt 4.4.1.1 eine kurze Übersicht über den derzeitigen Stand bezüglich des Wachstums und die elektronischen sowie magnetischen Eigenschaften von Gd/W(110). Im Unterabschnitt 4.4.1.2 stelle ich dann meine eigenen Ergebnisse zu diese Thema vor.

#### 4.4.1.1 Gd/W(110) - Literatur

**Das W(110)-Substrat** Wolfram weist eine bcc-Kristallstruktur mit einer Gitterkonstanten von  $a_W = 316,52 \text{ pm}$  auf [133]. Grundlage vor dem Aufdampfen ist ein sauberes W(110)-Substrat. Die Hauptverunreinigung ist typischerweise Kohlenstoff [142]. Da Wolfram einen sehr

hohen Schmelzpunkt von  $3422^{\circ}\text{C}$  hat, ist ein *Flashen*, also ein kurzes 15- bis 30-sekündiges Aufheizen der Probe auf  $T_{\text{flash}} \approx 2000^{\circ}\text{C}$  möglich, wodurch Fremdatome oder -moleküle nahezu vollständig von der Oberfläche entfernt werden können. Lediglich Kohlenstoffrekonstruktionen bleiben bei dieser Methode auf der Oberfläche erhalten. Der Kohlenstoff kann durch Sauerstoffheizen entfernt werden. Dabei wird die Probe etwa 30 Minuten lang auf rund 1500 K erwärmt, während mit einem Dosierventil Sauerstoff in die Vakuum-Kammer gelassen wird [142]. Der Sauerstoff bindet sich mit dem Kohlenstoff und kann dann durch ein anschließendes *Flashen* nach Abdrehen des Sauerstoffzugangs in Form von CO von der Oberfläche entfernt werden. Dieser Zyklus wird einige Male wiederholt, bis eine weitgehend reine Oberfläche erreicht wurde. Kritisch für die anschließende Oberflächenqualität ist bei diesem Vorgang die genaue Sauerstoffmenge. Bode *et al.* haben gezeigt, dass ein sukzessives Reduzieren der Sauerstoffkonzentration mit jedem Heizzyklus von  $p_{\text{ox}} = 1 \times 10^{-6}$  mbar auf  $p_{\text{ox}} = 2 \times 10^{-8}$  mbar gute Ergebnisse liefern kann [142]. Mehrere Zyklen sind insbesondere deswegen nötig, da beim *Flashen* Kohlenstoff aus dem Inneren der Probe an die Oberfläche wandert. Nach mehrmaligem Sauerstoffheizen kann es zu einer Kohlenstoff-Verarmung im Inneren der Wolfram-Probe kommen, wodurch beim *Flashen* kaum noch Kohlenstoff an die Oberfläche gelangt. Die detaillierte Beobachtung dieses Prozesses wird von Zakeri *et al.* in einer Publikation beschrieben [143].

**Wachstum** Kołaczkiwicz *et al.* haben mittels LEED, Augerelektronenspektroskopie und Temperatur-programmierter Desorption 1986 das Wachstum von Gadolinium untersucht [144]. Bis mindestens drei Lagen haben sie dabei bei Raumtemperatur ein lagenweises Wachstum (Pseudo-Frank-van-der-Merwe-Wachstum) beobachtet. Dies änderte sich allerdings, wenn die Probe nach dem Aufbringen auf 1200 K geheizt wurde. Nach dem erneuten Abkühlen auf Raumtemperatur haben sie nun eine einzelne Monolage Gadolinium beobachtet, auf der sich große Gadolinium-Inseln ansammeln (Stranski-Krastanov-Wachstum). Tober *et al.*, welche das Wachstum etwas später (1995) für bis zu 11 Atomlagen mittels LEED und RTM untersuchten, stellten ohne Nachheizen ein rauhes, recht unregelmäßiges Gadolinium-Wachstum fest, das sich im LEED durch ein diffuses hexagonales Muster zeigte [145]. Nach dem Heizen auf 530 K fanden sie dagegen eine gleichmäßigere Gadolinium-Bedeckung mit hexagonaler Struktur. Ab einer Heiztemperatur von 710 K fanden sie schließlich ebenfalls ein Stranski-Krastanov-Wachstum vor, bei dem sich große Gadolinium-Inseln auf einer kompletten Monolage Gadolinium bilden. Die länglichen Inseln bestehen dabei aus jeweils einer langen und zwei kurzen Seitenrichtungen, wobei eine der kurzen Seiten entlang der [001]-Achse des Wolframs (und gleichzeitig entlang der Gd[100]-Achse) ausgerichtet ist. Die Monolage ist Tober *et al.* zufolge eine leicht verzerrte hexagonale Struktur und bildet zusammen mit dem darunter liegenden W(110) eine Moiré-Überstruktur der Form  $(7 \times 14)$ . Diese Verzerrung von etwa 2% ist auch auf der zweiten Atomlage Gadolinium noch



abgeschwächt (0,3%) erkennbar. Weitere Lagen entsprechen dann den Dimensionen eines freien Gadolinium-Kristalls [146].

**Elektronische und magnetische Eigenschaften** Gadolinium besitzt halb gefüllte  $4f$ -Schalen, die magnetisch per RKKY-Interaktion gekoppelt sind [147]. Während im Inneren des Kristalls der durch Austauschwechselwirkung gekoppelten  $4f$ -magnetischen Momente zu der ferromagnetischen Ordnung eines Heisenberg-Magneten führen, findet sich auf der Oberfläche ein Oberflächenzustand mit einer Austauschaufspaltung, welche mit dem  $4f$ -magnetischen Moment skaliert [138–140]. Daraus ergibt sich ein besetzter Zustand unterhalb der Fermi-Energie, dessen Spin parallel zum Spin der  $4f$ -Elektronen ist, welcher ein Majoritäts-Spin ist, und einem unbesetzten Minoritäts-Spin [138, 148, 149]. Dieser Oberflächenzustand mit  $d_{z^2}$ -Symmetrie, welcher sich in der Nähe des  $\Gamma$ -Punktes befindet, führt zu einem erhöhten magnetischen Moment von  $7 \mu_B$  an der Oberfläche [141, 150]. Das wiederum könnte ein Erklärung für die eingangs erwähnte erhöhte Curie-Temperatur an der Oberfläche sein [134–137, 140]. Voraussetzung für diese Erhöhung wären demnach die halb gefüllten Schalen, die das magnetische Moment maximieren, in Kombination mit der Anwesenheit eines Oberflächenzustandes [140]. Die Austauschaufspaltung an der Oberfläche wurde mit normaler und inverser Photoemissionsspektroskopie (PES) gemessen [147–149]. Diese Austauschwechselwirkung ist temperaturabhängig und die Aufspaltung nimmt deutlich mit steigender Temperatur ab, hält aber auch noch über  $T_C^K=293$  K des Gesamtkristalls an. Weschke *et al.* haben ihre PES-Messungen als möglichen Hinweis auf eine Stoner-artige Temperaturabhängigkeit interpretiert, bei der die Aufspaltung gegen Null geht, wenn eine für die Oberfläche höhere Curie-Temperatur bei etwa  $T_C^O=345$  K erreicht wird [147]. Sie können aber aufgrund mangelnder Messgenauigkeit auch einen Fortbestand der Aufspaltung in der Größenordnung von 50 meV über diese Temperatur hinaus nicht ausschließen.

Bode *et al.* haben die Austauschaufspaltung temperaturabhängig mit RTM-Messungen untersucht [150, 151]. Im Gegensatz zu PES-Messungen ist hier der Vorteil, dass beide Zustände gleichzeitig als Peaks im RTS gemessen werden können und die Aufspaltung somit möglicherweise zuverlässiger ausgemessen werden kann. Die Aufspaltung nahm dabei von 700 meV bei  $T = 29$  K auf 400 meV bei  $T = 300$  K ab und blieb bei allen höheren gemessenen Temperaturen danach (bis etwa  $T = 360$  K) konstant. Dies spricht gegen ein Stoner-artiges Verhalten bei dem die Aufspaltung in diesem Bereich gegen Null gehen würde. Sie schlagen vor, dass die lokale Austauschaufspaltung des  $5d_{z^2}$ -Oberflächenzustandes, die durch das  $4f$ -magnetische Moment verursacht wird, in Verbindung mit thermischen Fluktuationen der Momente dieses Verhalten erklären könnte.

Die Oberflächenzustände können nicht auf der Monolage Gadolinium beobachtet werden [140]. Die Erklärung dafür könnte die Verzerrung der ersten Monolage sein, auf die Oberflächenzu-

stände sehr empfindlich reagieren können [140, 145]. Weiterhin wird der Oberflächenzustand bei Kontamination mit Wasserstoff auch auf den Gadolinium-Inseln zerstört [140].

Bode *et al.* haben 1998 zudem spinpolarisierte RTM Messungen auf Gd/W(110) durchgeführt, bei der die Wolfram-Spitze mit Eisen bedeckt war [138]. Durch ein äußeres Magnetfeld konnte die Magnetisierung der Probe beeinflusst werden ohne die Magnetisierung der Spitze zu ändern. Das Signal eines Oberflächenzustände im RTS ist dabei verstärkt, wenn die Spitzenpolarisation parallel zum Zustand ist. In diesem Fall ist der Peak des jeweils anderen Oberflächenzustandes etwas abgeschwächt zu erkennen. Wird nun die Magnetisierung der Oberfläche umgedreht, so ist nun auch der jeweils andere Zustand verstärkt. War also z.B. zunächst der Peak des besetzten Oberflächenzustandes bei -220 meV erhöht, so ist nach dem Umpolen der Probe durch ein äußeres Magnetfeld nun dieser Peak schwächer und der Peak des unbesetzten Zustandes bei 500 meV ist höher. Dementsprechend sind auch bei der Aufnahme von  $dI/dU$ -Karten zwei verschiedenen Kontraststufen unterscheidbar, die verschiedenen Domänen entsprechen, welche entweder (nahezu) parallel oder antiparallel zur Spitze sind. Auch hier wurde eine Kontrastumkehr bei Änderung der Spitzenspannung von negativen -0,2 V auf positive 0,45 V beobachtet.

**Magnetismus auf Dy(0001)/W(110)** Dysprosium gehört wie Gadolinium zu der Gruppe der Lanthanoide, steht mit einer Ordnungszahl von  $Z = 66$  im Periodensystem nahe bei Gadolinium und hat demnach ähnliche Eigenschaften. Unterhalb einer Curie-Temperatur von  $T_{C,Dy} = 85$  K ist es ebenfalls ferromagnetisch. Berbil-Bautista *et al.* haben 2007 spinpolarisierte RTM-Messung auf der Dy(0001)/W(110)-Oberfläche durchgeführt [139]. Dabei haben sie ebenfalls eine temperaturabhängige Austauschspaltung beobachtet sowie entsprechend der hexagonalen Struktur von Dysprosium sechs magnetische Domänen beobachtet. Wenn die Spitze nicht gerade exakt parallel zu einer der Domänen oder genau zwischen zwei Domänen ausgerichtet war, so konnten 6 verschiedene Signale beim Messen von  $dI/dU$ -Karten detektiert werden. Je geringer der Winkel zwischen Spitzenausrichtung und Ausrichtung der jeweiligen Domäne ist, desto heller erscheint sie auf der  $dI/dU$ -Karte. Das  $dI/dU_n$ -Signal jeder Domäne  $n$  lässt sich in eine spinungemittelte Komponente  $dI/dU_{sg}$  und eine spinpolarisierte Komponente  $dI/dU_{sp,n}$  aufteilen. Damit ergibt sich

$$dI/dU_n = dI/dU_{sg} + dI/dU_{sp,n} = dI/dU_{sg} + dI/dU_{sp,par} \cos(\alpha + \theta_n) \quad (4.3)$$

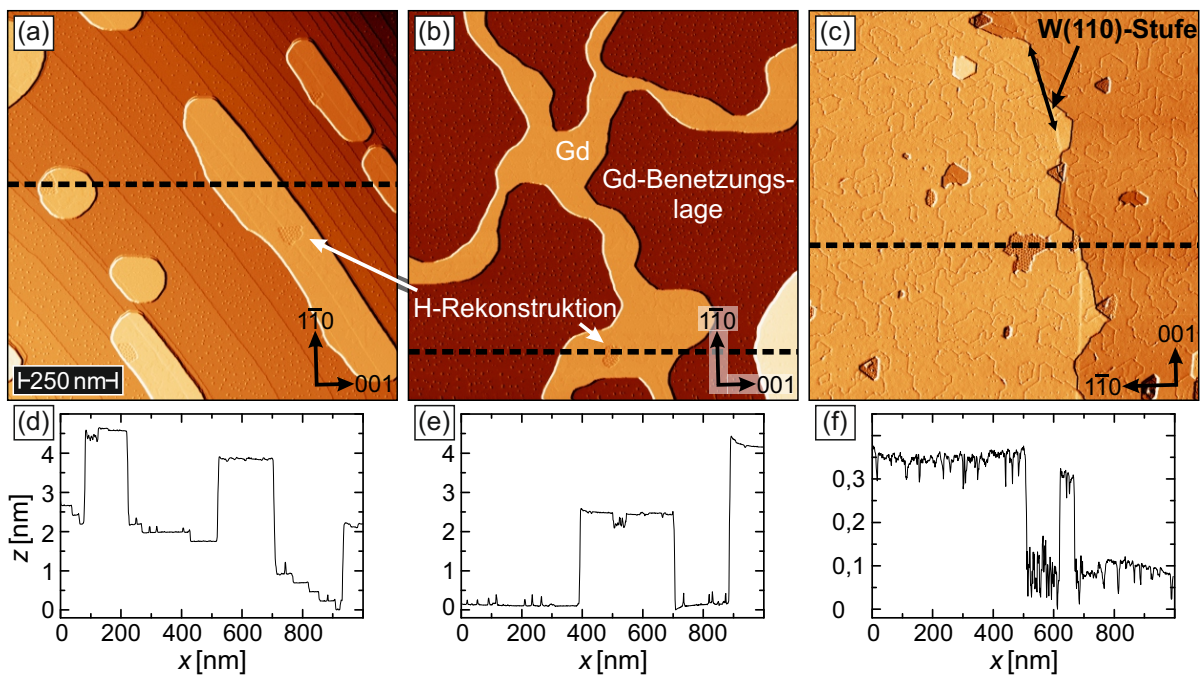
mit dem Winkel  $\theta_n = -120^\circ, -60^\circ, 0^\circ, 60^\circ, 120^\circ, 180^\circ$  der jeweiligen Domäne, dem Winkel  $\alpha$  zwischen der Spitzenorientierung und  $\theta_1 = 0^\circ$  und der spinpolarisierten Komponente  $dI/dU_{sp,par}$ , die im Falle eines zur Domäne parallelen Spitze auftritt [139]. Die laterale Größe der Domänen nimmt mit der Dysprosium-Schichtdicke zu [152]. Dies hängt mit Schraubenversetzungen

auf der Oberfläche zusammen, die Domänengrenzen anheften und deren Anzahl mit größerer Schichtdicke abnimmt.

#### 4.4.1.2 Gd/W(110) - Meine eigenen Ergebnisse

Grundlage vor dem Aufdampfen des Gadolinium ist eine saubere Wolfram-Oberfläche. Dazu wird der W(110)-Kristall nach dem Einschleusen in die Vakuumkammer mehrere Male auf der E-Stoßheizung innerhalb von 20 s auf rund 2000°C erhitzt ("*geflasht*") und anschließend nach der weiter oben beschriebenen Methode von Bode *et al.* abwechselnd unter Sauerstoffatmosphäre geheizt, indem die Probertemperatur von 900°C auf 1200°C schrittweise erhöht wird, und die Probe anschließend bei 2000°C ohne Sauerstoff *geflasht* wird [142]. Angefangen bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $p_{\text{ox}} = 1 \times 10^{-7}$  mbar wird die Sauerstoffmenge in der Vakuumkammer bei jedem erneuten Sauerstoffheizen bis zu einem Partialdruck von  $p_{\text{ox}} = 3 \times 10^{-9}$  mbar im abschließenden Durchgang verringert. Zu beachten ist, dass sich der Sauerstoffeinlass direkt oberhalb der Probe befindet, der Restgasanalysator jedoch etwas weiter entfernt davon platziert ist. Es sollte demnach davon ausgegangen werden, dass der Sauerstoffdruck am Ort der Probe deutlich höher als der gemessene Wert sein dürfte.

Ist die W(110)-Oberfläche schließlich ausreichend gereinigt und weitgehend frei von Kohlenstoffoberflächenrekonstruktionen, kann Gadolinium auf die Probe aufgedampft werden. Das Gadolinium befindet sich dabei in einem Wolfram-Tiegel, an dem eine Spannung von 1,5 kV angelegt wird. Indem Strom (ca.  $I_{\text{Fil}} = 4,0$  A) durch ein vor dem Tiegel befindliches Filament geleitet wird, treten dort Elektronen aus, die durch die Tiegel-Spannung auf den Tiegel beschleunigt werden und diesen erhitzen. Beim ersten Betrieb wird das Gadolinium kurz aufgeschmolzen, um Verunreinigungen auszugasen. Bei späteren Benutzungen des Verdampfers bleibt der Kammerdruck üblicherweise unter  $p = 1 \times 10^{-10}$  mbar. Nach dem Aufdampfen wird die Probe Gd/W(110) über 5 Minuten erhitzt um eine geordnete Struktur zu erhalten. Für alle Oberflächen in Abbildung 4.16 wurde eine Nachheiztemperatur von 400°C verwendet. Man erkennt in Abbildung 4.16a ein Inselwachstum, bei dem längliche Inseln entlang der W(110)-Stufenkanten ausgerichtet sind und dabei auch über die Stufen hinauswachsen. Die Inselhöhe reicht dabei von 1,8 nm bis 3,4 nm, was bei einer Stufenhöhe von 289,13 pm, die aufgrund der Gd-Gitterkonstante zu erwarten ist, einer Höhe von 6 bis 12 Atomlagen entspricht [133]. Die Länge der großen zentralen Insel beträgt etwa 880 nm, während sie bis zu 140 nm breit ist. Die Inseln wachsen dabei auch über die Wolfram-Stufenkanten hinaus, haben aber, wie insbesondere im Höhenprofil von Abbildung 4.16d zu sehen ist, eine komplett atomar flache Oberfläche, die nicht dem Stufenverlauf der Wolfram-Oberfläche folgt. Alle Terrassen sind wie im vorherigen Teilabschnitt beschrieben mit einer Benetzungslage Gadolinium bedeckt.



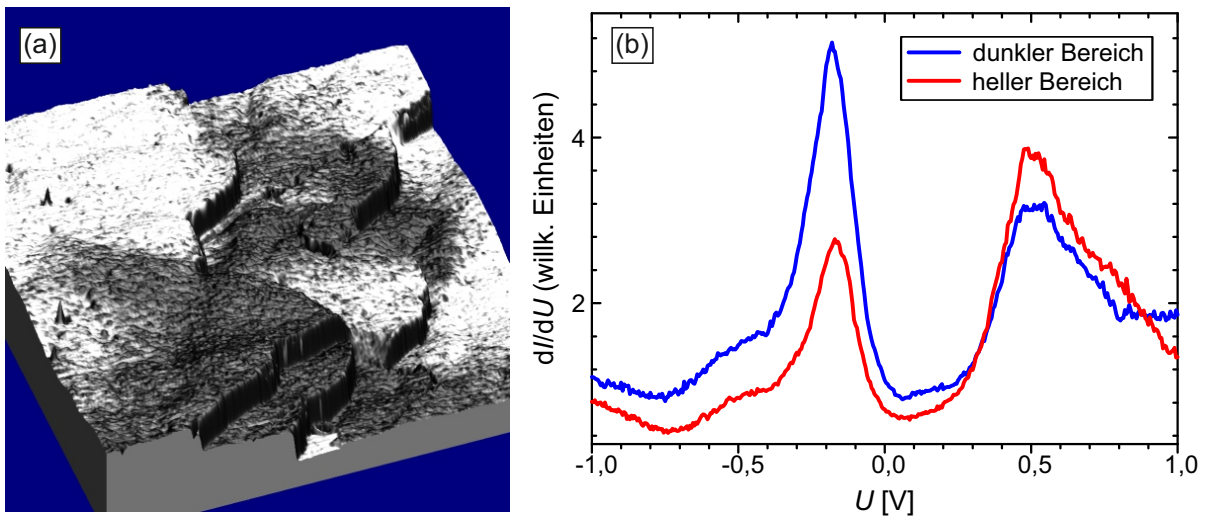
**Abbildung 4.16 Wachstum von Gadolinium auf W(110) (RTM-Bilder) (a) und (b) mit Gd-Iseln bedeckte W(110)-Oberfläche nach einer Aufdampfzeit von 12 Minuten und Nachheizen bei  $T_H = 400^\circ\text{C}$ , Scanparameter:  $U = 1\text{ V}$ ,  $I = 100\text{ pA}$ ,  $T = \text{RT}$ ; in (a) sind mehrere W(110)-Stufen zu sehen, in (b) befindet sich das Gd-Iselnetzwerk auf einer komplett glatten Oberfläche; (c) vollständig mit Gd bedeckte W(110)-Oberfläche nach einer Aufdampfzeit von 90 Minuten und Nachheizen bei  $T_H = 400^\circ\text{C}$ , Scanparameter:  $U = -210\text{ mV}$ ,  $I = 3,0\text{ nA}$ ,  $T = \text{RT}$ ; rechts unten sind jeweils die kristallographischen Richtungen des Wolframs eingezeichnet; (d) Höhenprofil entlang der in (a) eingezeichneten gestrichelten Linie; (e) Höhenprofil entlang der in (b) eingezeichneten gestrichelten Linie; (f) Höhenprofil entlang der in (c) eingezeichneten gestrichelten Linie.**

In Abbildung 4.16b ist eine andere Stelle der gleichen Probe zu sehen. Hier gibt es keine W(110)-Stufen. Statt einzelner Inseln ist hier ein zusammenhängendes Inselnetzwerk erkennbar. Verwendet man etwas niedrigere Temperaturen beim Nachheizen der Gd/W(110)-Probe, so ergeben sich solche Netzwerke auch in Gebieten mit Stufenkanten wie zum Beispiel in Abbildung 4.19a zu sehen ist, für die die Heiztemperatur  $300^\circ\text{C}$  betrug. Bei noch etwas höheren Heiztemperaturen sollten, wie weiter oben beschrieben, auch auf stufenlosen Gebieten separate Inseln entstehen [145]. Die Höhe des Inselnetzwerks beträgt hier 2,3 nm oder 8 Atomlagen. Am unteren rechten Bildrand ist eine höhere Insel mit einer Höhe von 4,1 nm oder 14 Atomlagen erkennbar. Auch in Abbildung 4.16b ist die W(110)-Oberfläche komplett mit einer Benetzungslage bedeckt. In beiden Bildern sind zudem kleine einlagige Inseln auf der Benetzungslage zu erkennen. Sie tauchen in Abbildung 4.19a nicht mehr auf. Möglicherweise wurden diese Mini-Inseln durch Oberflächen-defekte angepinnt. Beiden Bildern gemeinsam sind zudem kleine raue Bereiche auf den Inseln, die auch im Höhenprofil (Abb. 4.16d und 4.16e) als leicht vertiefte und stärker korrigierte Abschnitte erkennbar sind. Diese Bereiche sind Verunreinigungen durch Wasserstoff, welche den Gd-Oberflächenzustand zerstören [153, 154].

Ausgehend von der Höhe der Inseln und ihrer Ausdehnung lässt sich aus diesen Aufnahmen die Gd-Aufdampfrate bestimmen. Rechnet man die Benetzungslage mit ein, so entspricht die Gesamtbedeckung etwa 2,8 Atomlagen. Mit einer Bedampfungszeit von 12 Minuten ergibt sich hieraus eine Aufdampfrate von ungefähr 0,23 Atomlagen pro Minute. Dieser Wert kann verwendet werden, um die Bedeckung in Abbildung 4.16c abzuschätzen. Bei einer Aufdampfzeit von 90 Minuten ergibt sich eine Bedeckung von 21 Atomlagen. Hier ist kein Inselwachstum mehr zu beobachten, sondern es bildet sich eine komplette und flache Schicht Gadolinium. Leicht rechts der Bildmitte ist eine grob senkrechte Linie erkennbar, die vermutlich auf eine unter der Filmoberfläche liegende Wolfram-Stufenkante zurückzuführen ist. Versetzungslinien, die die ganze Oberfläche durchziehen, könnten auf das Zusammenwachsen von Inseln zurückzuführen sein. Auch auf dieser Oberfläche sind einige Wasserstoff-Verunreinigungen erkennbar, die sich als leichte Vertiefungen bemerkbar machen und auch im Höhenprofil (Abb. 4.16f) durch eine erhöhte Korrugation (etwa im Bereich zwischen  $x = (500 \text{ nm} - 600 \text{ nm})$ ) auszumachen sind.

Eine spinpolarisierte RTM-Messung ist in Abbildung 4.17a zu sehen. Hierfür wurde die Wolfram-Spitze für 15 Minuten mit Eisen bedampft, was auf W(110) etwa einer Bedeckung von  $(30 \pm 5)$  Atomlagen entspricht, und anschließend bei  $300^\circ\text{C}$  geheizt. Für das Bild wurde die (a)  $dI/dU$ -Karte, welche bei 55 K aufgenommen wurde, über eine 3D-Darstellung einer Topographie-RTM-Messung gelegt. Man erkennt einen deutlichen hell-dunkel-Kontrast, der relativ unabhängig von Stufenkanten besteht. Beide Kontraststufen sind nicht scharf voneinander abgegrenzt, sondern sie weisen recht unscharfe Domänengrenzen auf. In Abbildung 4.17a sind zwei Rastertunnel-spektren, einmal im hellen und einmal im dunklen Bereich aufgenommen, zu sehen. Ihre Peaks liegen bei  $(-0,18 \pm 0,01) \text{ V}$  und  $(0,50 \pm 0,01) \text{ V}$ , was einer Aufspaltung von  $(0,68 \pm 0,02) \text{ V}$  entspricht und unabhängig von der Magnetisierungsrichtung ist. Im dunklen Bereich ist der Peak der Majoritäts-Spinnkomponente im negativen Spannungsbereich erhöht, während er im hellen Bereich niedriger ist. Genau die gegenteilige Tendenz zeigt der Minoritäts-Spin im positiven Spannungsbereich. Es ist daher davon auszugehen, dass die Spitzenmagnetisierung im hellen Bereich antiparallel zum Majoritäts-Spin und parallel zum Minoritäts-Spin ausgerichtet ist, wohingegen dieses Verhältnis im dunklen Bereich umgedreht ist. Bereiche der  $dI/dU$ -Karte in Abbildung 4.17a, die parallel zum Minoritäts-Spin sind erscheinen hell, da die Messung bei positiver Spannung aufgenommen wurde ( $U = 0,48 \text{ V}$ ).

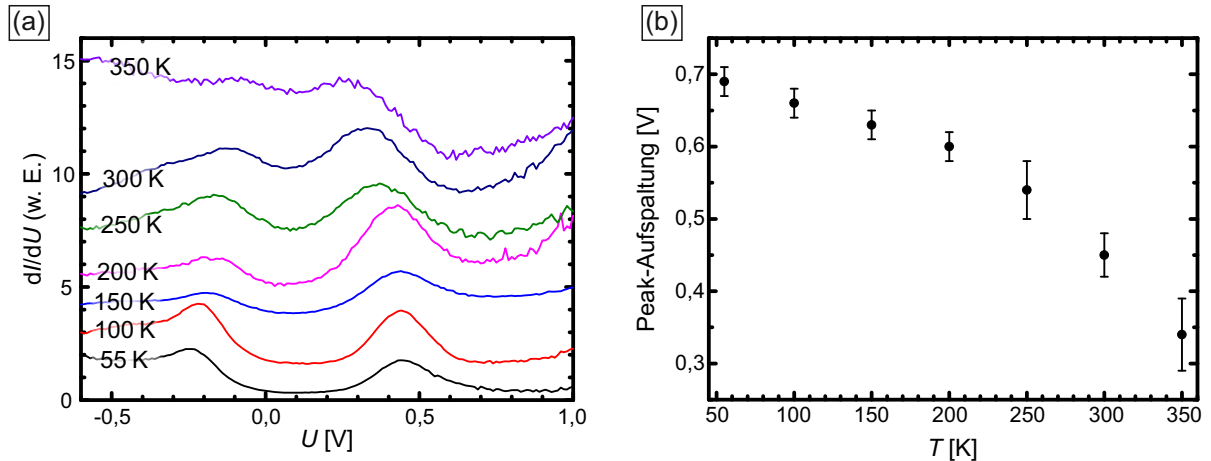
Eine Temperatur-abhängige Messung der Austauschspaltung ist in Abbildung 4.18a zu sehen. Mit steigender Temperatur nimmt der Abstand zwischen den Peaks ab. In Abbildung 4.18b ist der Peak-Abstand gegen die Temperatur aufgetragen. Er entspricht im wesentlichen dem von Bode *et al.* beobachteten Verlauf, allerdings ist der Wert bei 350 K signifikant niedriger als derjenige bei 300 K [150]. Eine konstante Aufspaltung über Raumtemperatur wurde hier nicht beobachtet. Der Verlauf von 690 mV bei 55 K bis 440 mV bei 300 K stimmt dagegen recht gut



**Abbildung 4.17**  $dI/dU$ -Karte und RTS (a)  $dI/dU$ -Karte eines  $200\text{ nm} \times 200\text{ nm}$ -Bereichs, die über eine 3D-Repräsentation der RTM-Topographie der selben Stelle gelegt ist; man erkennt einen deutlichen Kontrast zwischen einer hellen (parallel zur Spitzenmagnetisierung) und einer dunklen (antiparallel zur Spitzenmagnetisierung) Domäne; Scanparameter:  $U = 0,48\text{ V}$ ,  $I = 1,0\text{ nA}$ ,  $T = 55\text{ K}$ , mit Eisen bedeckte W-Spitze; es wurden etwa 20 Al Gd auf die W(110)-Oberfläche aufgedampft. (b) Rastertunnelspektroskopie auf dem dunklen (blau, gemittelt über 7 verschiedene Spektren) und dem hellen (rot, gemittelt über 9 verschiedene Spektren) Bereich in (a) mit der gleichen magnetischen Spitze; ein deutlicher Unterschied in der Peakhöhe ist erkennbar.

mit dem publizierten Ergebnis überein. Es sei zu beachten, dass die Messung bei  $350\text{ K}$  hier aufgrund der erhöhten Temperatur ziemlich instabil war, weswegen z.B. auch der Verlauf des RTS-Profiles ein recht hohes Rauschen aufweist. Insbesondere der Majoritäts-Peak ist nur schlecht zu erkennen. Dieses Ergebnis, das ohnehin nur eine Einzelmessung (bzw. genauer genommen eine Mittelung zweier Spektren bei der gleichen Temperatur) ist, ist dementsprechend mit Vorsicht zu genießen. Um hier eine klare Aussage treffen zu können, wären noch mehrere Messungen oberhalb der Raumtemperatur vonnöten. Ein Unterscheidungsmerkmal ist hier die Schichtdicke von  $100\text{ AL}$ , während Bode *et al.* Messungen bis zu einer Schichtdicke von  $30\text{ AL}$  vorgenommen haben. Einen Unterschied im Temperatur-abhängigen Verhalten aufgrund dieser Tatsache würde ich allerdings nicht unbedingt erwarten, da die Oberfläche schon bei  $30\text{ AL}$  voll relaxiert ist [150]. Zumindest lässt sich auch hier grundsätzlich erkennen, dass die Spin-Aufspaltung über der Curie-Temperatur bestehen bleibt.

Insgesamt lässt sich aber sagen, dass die Ergebnisse der Literatur gut reproduziert werden konnten. Sowohl der hell-dunkel-Kontrast in der  $dI/dU$ -Karte mit unscharfen Domänengrenzen als auch die Beobachtung einer temperaturabhängigen Austauschspaltung im RTS, welche bei spinpolarisierter Messung eine deutliche Sensibilität für Orientierung der magnetischen Domäne zeigt, sind im wesentlichen identisch [138, 150, 151]. Es bleibt allerdings die Frage, ob es nicht möglich ist, wie auch im Fall des sehr ähnlichen Dy/W(110) sechs unterschiedliche Domänen aufzulösen. Um die spinpolarisierten Messungen zu vereinfachen, habe ich deshalb die Versuche



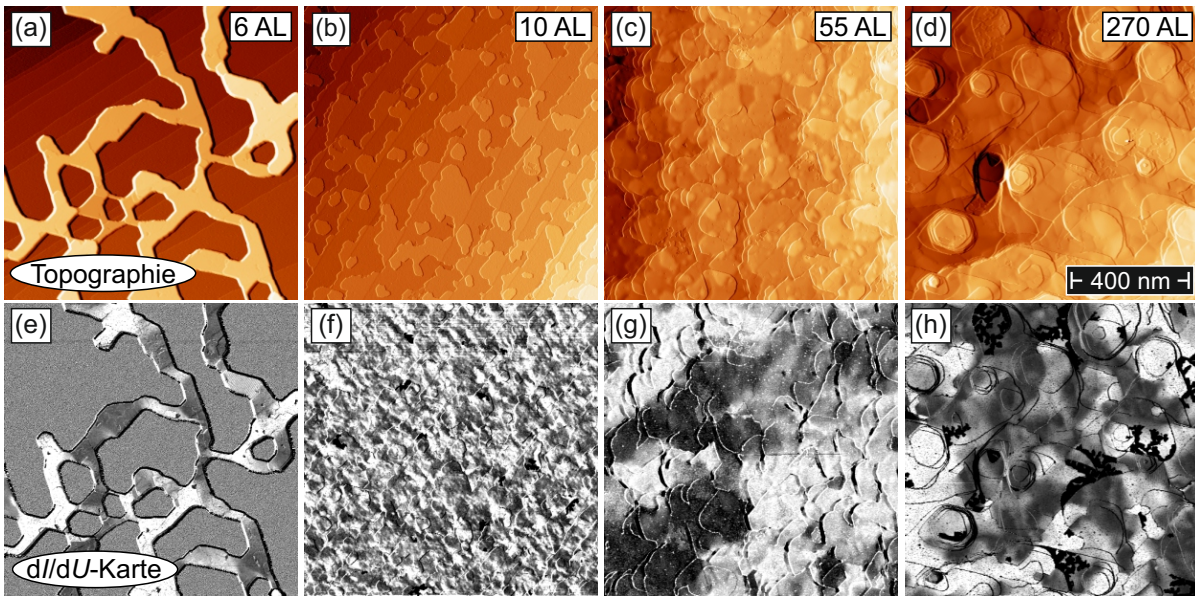
**Abbildung 4.18 Temperaturabhängige RTS auf Gd/W(110)** (a) Verschiedene Spektren, die im Temperaturbereich von  $T_{\text{Probe}} = 55 \text{ K}$  bis  $T_{\text{Probe}} = 350 \text{ K}$  mit einer nicht-magnetischen W-Spitze aufgenommen wurden. Die Gd-Schichtdicke beträgt etwa 100 Atomlagen. (b) Die Abstände zwischen den beiden Peaks sind über die Temperatur aufgetragen.

im LT-System bei 5,5 K fortgesetzt.

Aufgrund einer etwas günstigeren Verdampferposition zur Probe und einer etwas erhöhten Gadolinium-Temperatur, konnte im LT-System eine schnellere Aufdampfrate von 18 AL/min erreicht werden. Somit sind auch höhere Bedeckungen jenseits von 100 Atomlagen in nicht allzulanger Zeit erreichbar. Für die Erzeugung einer magnetischen Spitze habe ich diese nun nicht mehr mit Eisen bedampft, sondern sie nach Vorbild von Berbil-Bautista *et al.* mit der Gadolinium-Oberfläche in Kontakt gebracht, mit dem Ziel dabei Gd-Cluster aufzupicken [139]. Da Gadolinium unterhalb von Raumtemperatur magnetisch ist, ist dies bei einer kalten Spitze ein deutlich einfacheres und schnelleres Verfahren als das Aufdampfen von Eisen.

In Abbildung 4.19 sind sowohl die Topographien als auch die  $dI/dU$ -Karten vier verschiedener Bedeckungen zu sehen. Bei einer Gesamtmenge von 6 AL in Abbildung 4.19a ist ein Gd-Inselnetzwerk auf mehreren W(110)-Stufen zu sehen. Aufgrund der etwas niedrigeren Nachheiztemperatur von nur  $300^\circ\text{C}$  sind hier - anders als in Abbildung 4.16a - keine an den Stufen ausgerichteten Einzelinseln zu sehen. Die Inselhöhe reicht von 3,1 nm bis 6,1 nm, was 11 bis 21 Atomlagen entspricht. Bei höherer Bedeckung in den Abbildungen 4.19b–d ist die Oberfläche flächendeckend mit Gadolinium bedeckt. Die spezifischen Aufdampfmengen höherer Bedeckungen habe ich aufgrund der Aufdampfrate bei Inselwachstum für längere Aufdampfzeiten extrapoliert. Anstelle eines dualen hell-dunkel-Kontrastes kann man hier auf den  $dI/dU$ -Karten (Abb. 4.19e–h) bei genauem Hinschauen mehrere Kontraststufen erkennen. Neben der jeweiligen dunkelsten und hellsten Kontraststufe gibt es in allen vier Bildern noch einige Bereich mit Zwischengrautönen. Die scharf abgegrenzten, schwarzen Bereiche in Abbildung 4.19h sind wieder auf Wasserstoff-Verunreinigung zurückzuführen.

Auffällig für die vollständig bedeckten Oberflächen in den Abbildungen 4.19f–h ist das Anwachs-



**Abbildung 4.19** RTM-Topographien und SP- $dI/dU$ -Karten auf Gd/W(110) bei unterschiedlicher Gd-Bedeckung (a)–(d) Topographie bei 6, 10, 55 und 270 Atomlagen Gd auf W(110); (e)–(h)  $dI/dU$ -Karten der gleichen Stelle des jeweils darüber platzierten Bildes [(a)–(d)]; Scanparameter:  $T_{\text{Probe}} = 5,5 \text{ K}$ ,  $U_{\text{Bias}} = -0,7 \text{ V}$ ,  $U_{\text{mod}} = 25 \text{ mV}$ , Gd/W-Spitze, (a), (b), (e) und (f):  $I = 2,0 \text{ nA}$ , (c), (d), (g) und (h):  $I = 3,0 \text{ nA}$ .

sen der Domänengröße bei höherer Gd-Bedeckung. Bei 10 Atomlagen sind die Domänen noch sehr klein (ihre Breite variiert im Bereich von etwa 10 nm bis 80 nm) und erscheinen geradezu zerstückelt. Bei größerer Bedeckung erreichen sie dagegen Ausmaße von mehreren hundert Nanometern. Dies ist im Einklang mit den weiter oben erläuterten Beobachtungen für Dy/W(110), die auf *Pinning* der Domänen zurückzuführen sind [152].

Ein auffälliger Unterschied zur magnetischen Struktur von Dy/W(110) sind die wesentlich unschärferen Domänengrenzen. Die Domänenwände sind hier deutlich breiter. Dies lässt sich mit einer Besonderheit von Gadolinium unter den seltenen Erden erklären. Grundsätzlich wird die Breite der Wände durch die magnetische Austauschwechselwirkung  $A$  und die magnetische Anisotropie  $K$  bestimmt, indem sie proportional zu dem Term  $\sqrt{A/K}$  ist [155]. Normalerweise wird die Anisotropie der seltenen Erden im Wesentlichen durch eine Wechselwirkung zwischen dem kristallinen elektrischen Feld und den elektrischen Multipolmomenten der  $4f$ -Elektronen verursacht. Durch die sphärische Ladungsverteilung der Gd-Zustände sind dessen Multipolmomente Null und tragen nicht zur Anisotropie bei [156]. Diese wird stattdessen wohl vor allem durch eine Kombination aus Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und der Anisotropie der Leitungselektronen verursacht und ist damit um etwa zwei Größenordnungen kleiner als diejenige anderer seltenen Erden wie Dysprosium [156]. Eine geringere Anisotropie führt dann entsprechend zu breiteren magnetischen Domänenwänden und die Domänen wirken im RTM-Bild weniger scharf abgegrenzt.

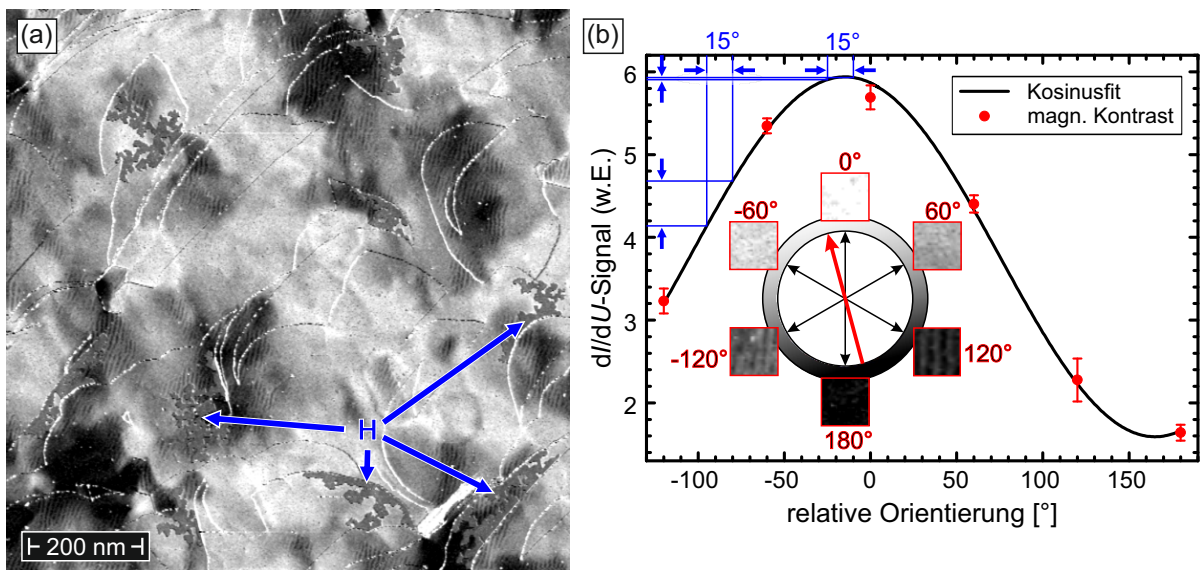


In diesem Kontext ist auffällig, dass auf dem Inselnetzwerk in Abbildung 4.19e die Domänenwände sich in einigen Fällen direkt an Engstellen befinden. Dies liegt daran, dass Domänenwände eine Größere Austauschenergiedichte haben, als die gleichgerichteten Domänen selbst [41]. Sie tendieren daher naturgemäß eher zu Engstellen hin. Möglicherweise könnte dabei auch eine Rolle spielen, dass an einigen Engstellen Gd-Stufen von bis zu 5 Atomlagen sind. Viele andere Messungen, wie auch die in Abbildung 4.19g-h, zeigen aber, dass Domänen problemlos auch über Stufen hinweg verlaufen. Engstellen können, wie Bruno gezeigt hat, dafür sorgen, dass Domänenwände deutlich dünner als in breiten Regionen sind [157]. Ist die Engstelle deutlich schmaler als die durch die Materialparameter vorgegebene eigentliche Wandbreite, dann wird sie sogar hauptsächlich von der Geometrie der Engstelle bestimmt. Dies könnte einige schärfere Domänengrenzen im Inselnetzwerk erklären.

Einen etwas genaueren Blick auf die verschiedenen Domänen verschafft Abbildung 4.20a, welche die  $dI/dU$ -Karte einer mit 110 Atomlagen Gadolinium bedeckten W(110)-Oberfläche zeigt. Auch hier sind recht deutlich mehrere Kontraststufen erkennbar. Um diese auszuwerten, habe ich die mittlere Signalstärke der jeweiligen Kontrastbereiche bestimmt und gemäß ihrer Größe sortiert. Es ergeben sich wie auch schon für Dy/(W110) der hexagonalen Gitterstruktur entsprechend sechs verschiedene Kontraststufen. Gemäß dem Modell von Berbil-Bautista *et al.* und Gleichung 4.3 habe ich die Bereiche nun einem Winkel  $\theta_n + \alpha$  relativ zur Spitze zugeordnet, wobei der hellste Bereich (großes  $dI/dU$ -Signal) zum kleinsten Winkel gehört und der Betrag des zugeordneten Winkels umso größer ist je niedriger das  $dI/dU$ -Signal ist [139]. Das Prinzip ist in der Kreisskizze von Abbildung 4.20b verdeutlicht. Ausgehend davon, dass die Spitzenmagnetisierung (roter Pfeil) von derjenigen des hellsten Bereiches um einen kleinen Winkel  $\alpha$  abweicht, sind daraus für die sechs verschiedenen Domänenorientierungen ( $\theta_n = -120^\circ, -60^\circ, 0^\circ, 60^\circ, 120^\circ$  und  $180^\circ$ ) sechs verschiedene Kontraststufen erwartbar. Für jeden Winkel ist in der Skizze ein ihm zugeordneter Bereich eingezeichnet. Wäre  $\alpha = 0^\circ$ , so hätten  $\pm 60^\circ$  und  $\pm 120^\circ$  jeweils den gleichen Kontrast und es ergäben sich nur vier Kontraststufen. Für  $\alpha = 30^\circ$  würden sich dementsprechend sogar nur drei Kontraststufen ergeben.

Die gemittelten und einem Winkel zugeordneten Signale jeder Kontraststufe sind nun in Abbildung 4.20b gegen die Winkel aufgetragen. Die Fehlerbalken ergeben sich im Wesentlichen aus der Schwankung der Signale der jeweiligen Bereiche. Ein Kosinus-Fit gemäß Gleichung 4.3, aus dem sich  $\alpha = (15 \pm 3)^\circ$  ergibt, passt sehr gut zu den Datenpunkten.

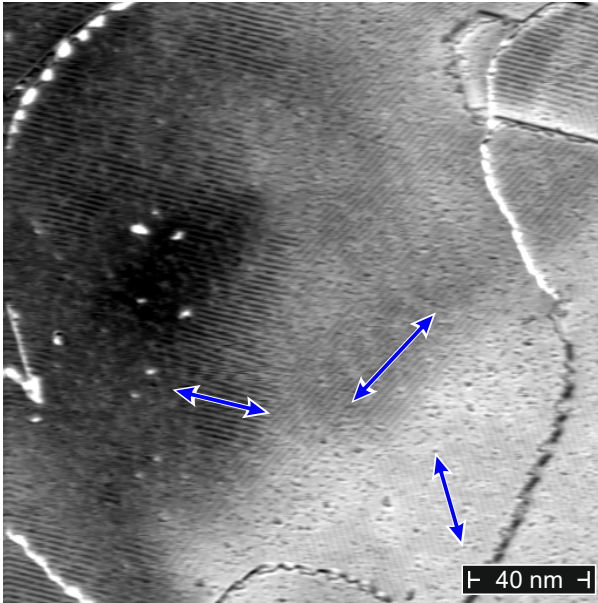
Schon in Abbildung 4.20a sind Streifen in einigen Domänen zu erkennen, welche aber aufgrund der Größe des Bildes und der daher zu geringen Pixeldichte nicht gut aufgelöst werden können. Liegen innerhalb einer Periode von Streifenmustern nur sehr wenige Pixel, so bildet sich oft aus dem realen Muster der Oberfläche und den ebenfalls periodisch auftretenden Pixeln eine Moiré-Überstruktur in der Abbildung, die insbesondere eine falsche scheinbare Periodizität vor-



**Abbildung 4.20 Sechs Kontraststufen bei SP-RTM auf Gd/W(110)** (a) spinpolarisierte  $dI/dU$ -Karte einer mit etwa 110 AL Gadolinium bedeckten W(110)-Oberfläche. Mehrere verschiedene Kontraststufen sind deutlich zu erkennen. Die scharf abgegrenzten grauen Bereiche (einige mit blauen Pfeilen gekennzeichnet) sind mit Wasserstoff verunreinigt. Scanparameter:  $T_{\text{Probe}} = 5,5 \text{ K}$ , Gd/W-Spitze,  $U_{\text{Bias}} = -0,7 \text{ V}$ ,  $U_{\text{mod}} = 25 \text{ mV}$ ,  $I = 3,0 \text{ nA}$ . (b) Der Kontrastwert verschiedener Stellen wurde nach Größe sortiert, gemittelt, einer Spin-Orientierung zugeordnet und gegen diese aufgetragen (rote Messwerte mit Fehlerbalken). Zusätzlich wurde ein Kosinus-Fit geplottet. Im eingefügten Kreis sind schematisch als roter Pfeil die laterale Spin-Orientierung der Spitze, sowie relativ dazu als schwarze Pfeile die sechs lateralen Orientierungen der magnetischen Domänen des Gd eingetragen (nach dem Vorbild aus [139]). Je geringer der Winkel zwischen Spitzenorientierung und Domänenorientierung ist, desto heller erscheint das  $dI/dU$ -Signal. Es ist jeweils beispielhaft ein dem entsprechenden Winkel zugeordneter Bereich aus (a) am Ende jedes Domänen-Pfeils gezeigt. Links oben verdeutlichen die in blau eingezeichneten Linien, dass eine geringe Abweichung der Spin-Orientierung (in diesem Beispiel von  $15^\circ$ ) im Maximum der Kosinus-Kurve eine deutlich geringere Auswirkung auf die Signalstärke als im Bereich maximaler Steigung der Kosinus-Kurve hat.

täuscht. Abhilfe verschafft hier eine vergrößerte Aufnahme der betreffenden Stelle mit größerer Pixeldichte wie sie in Abbildung 4.21 zu sehen ist. Tatsächlich erscheinen die Streifen hier nicht mehr verzerrt wie in Abbildung 4.20a und die Periode der Streifen variiert im Bereich zwischen  $1,6 \text{ nm}$  und  $2,4 \text{ nm}$ . Es sind insgesamt drei verschiedene Streifenorientierungen auszumachen und Bereiche mit Streifen jeweils einer Orientierung enden typischerweise an den Grenzen der magnetischen Domänen. Die Streifen scheinen also mit ihnen verknüpft zu sein. Es sind jedoch nicht in allen Domänen Streifen erkennbar.

Um zu überprüfen, ob die Streifen magnetischen Ursprungs sind, habe ich eine Stelle mit Streifen zunächst mittels einer magnetischen Spitze gemessen. Dann habe ich durch wiederholte Spannungspulse die Spitzenstruktur so verändert, dass eine Messung keinen magnetischen Kontrast mehr aufweist. Als Referenz dienen hier Abbildung 4.22a, bei der magnetische Domänen deutlich erkennbar sind, und Abbildung 4.22b, bei der kein magnetischer Kontrast mehr sichtbar ist. Die schwarzen Bereiche sind wieder auf Wasserstoff-Verunreinigungen zurückzuführen. Die verblei-

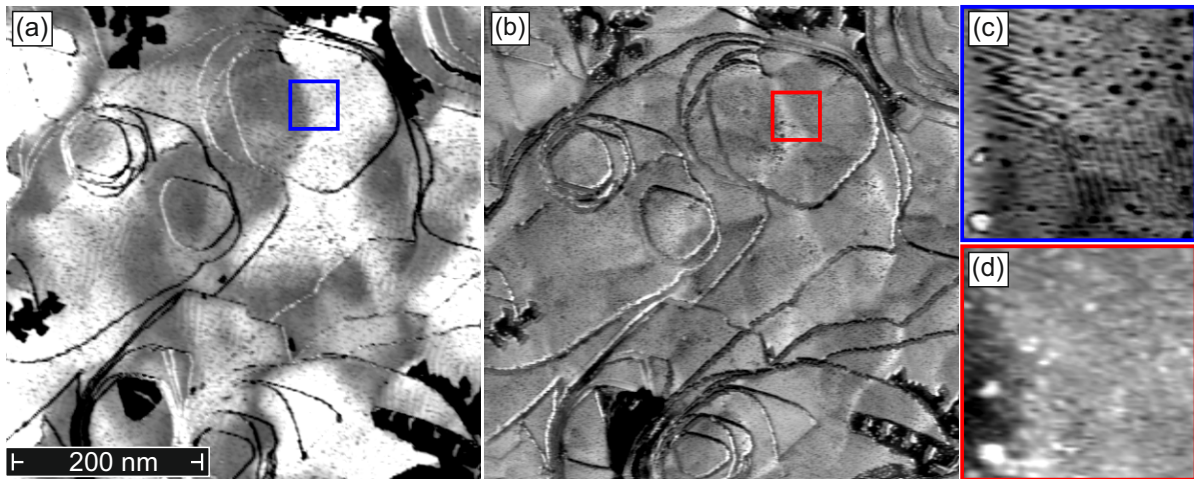


**Abbildung 4.21 [Gd/W(110): Streifen auf der  $dI/dU$ -Karte** Bei der spinpolarisierten RTM-Messung sind Streifen erkennbar, welche in sechs verschiedene Richtungen orientiert sind (Winkel zwischen den Streifen:  $60^\circ$ ) und grob an die magnetischen Domänen gebunden sind; Scanparameter:  $T_{\text{Probe}} = 5,5 \text{ K}$ , magnetische Gd/W-Spitze,  $U_{\text{Bias}} = -0,7 \text{ V}$ ,  $U_{\text{mod}} = 25 \text{ mV}$ ,  $I = 3,0 \text{ nA}$ ; 110 AL Gd.

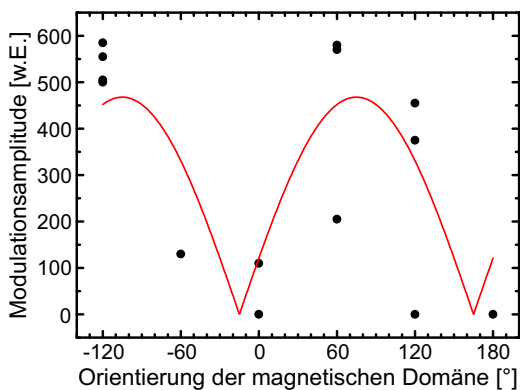
benden schwachen Kontraste werden von der Topographie verursacht, die bei 270 AL Gd nicht ganz glatt ist, sondern Verschraubungen und „schiefe“ Flächen aufweist. Dies macht sich aufgrund endlicher Scangeschwindigkeit im  $dI/dU$ -Signal bemerkbar und ist besonders ausgeprägt an Stufenkanten. Mit der magnetischen Spitze sind nun in Abbildung 4.22c Streifen erkennbar. Wird die gleiche Stelle mit der nicht-magnetischen Spitze aus 4.22b gemessen so erhält man die Abbildung 4.22d, in der keine Streifen mehr erkennbar sind. Die Streifen scheinen demnach also tatsächlich magnetischen Ursprungs zu sein, da sie nur mit einer magnetischen Spitze detektierbar sind.

Einen möglichen Ansatz für ein Modell, das die magnetische Struktur beschreibt, liefert die Veröffentlichung von Yoshida *et al.* [158], die an einer Doppellage Mangan auf W(110) die Überlagerung einer antiferromagnetischen Struktur mit einer zykloiden Spinspirale beobachteten. Ausgangsposition sind dabei Spins, die in  $[001]$ -Richtung parallel zueinander angeordnet sind und deren Achse grob entlang  $[1\bar{1}0]$ -Richtung zeigt. Diese Spinstruktur wird durch eine kegelförmige Rotation um die  $[1\bar{1}0]$ -Richtung moduliert. Benachbarte Spins sind um einen bestimmten Winkel um diesen Kegel zueinander verdreht. Es ergibt sich eine dreidimensionale konische Spinspirale, die in  $[001]$ -Richtung mit einer Periode von 2,4 nm propagiert. Die Periodizität ist somit vergleichbar mit dem Abstand der Streifen auf Gadolinium.

Überträgt man dieses Modell auf die hier beobachteten Messungen, so bewirkte eine solche Spinspirale eine leichte Rotation des Spins in der Oberflächenebene, die sich auch auf das  $dI/dU$ -Signal auswirken würde. Die Verschiebung des Signals hängt dabei von der generellen Spinorientierung ab, wie in Abbildung 4.20b links oben blau eingezeichnet verdeutlicht wird. Eine Verdrehung im Bereich des maximalen (oder minimalen) Signals, wo die Kosinus-Kurve sich kaum verändert und die Ableitung Null ist, würde nur eine minimale Änderung des Signals



**Abbildung 4.22** [Gd/W(110): Messung mit magnetischer und mit nichtmagnetischer Spitze (a) 270 AL Gd auf W(110) gemessen mit magnetischer Spitze ( $dI/dU$ -Karte); (b) an der gleichen Stelle wie in (a) ist in diesem Fall kein magnetischer Kontrast in der  $dI/dU$ -Karte erkennbar, die Spitze ist nicht spinpolarisiert. Die scharf abgegrenzten schwarzen Bereiche in (a) und (b) sind mit Wasserstoff kontaminiert; (c) Ausschnitt des blauen Kastens in (a); mit spinpolarisierter Spitze sind Streifen deutlich erkennbar; (d) Ausschnitt des roten Kastens in (a); mit nicht spinpolarisierter Spitze sind keine Streifen erkennbar. Die hellen Defekte links unten in (c) und (d) verdeutlichen, dass es sich tatsächlich um die gleiche Stelle handelt. Scanparameter:  $T_{\text{Probe}} = 5,5 \text{ K}$ ,  $I = 3,0 \text{ nA}$ , (a) und (b):  $U_{\text{Bias}} = -0,7 \text{ V}$ , (c) und (d):  $U_{\text{Bias}} = -0,8 \text{ V}$ .



**Abbildung 4.23** Modulationsamplitude aufgetragen gegen die zugeordnete Orientierung der jeweiligen magnetischen Domäne Hier wurde die Amplitude der Streifen gegen den Orientierungswinkel der jeweiligen Domäne, in der sich die Streifen befinden, aufgetragen. Zusätzlich ist in Rot ein  $|\sin(\theta)|$ -Fit zu den Datenpunkten eingezeichnet.

bewirken. Die Änderung des Signals ist dagegen im Bereich der größten Steigung der Kosinusfunktion deutlich größer. Tatsächlich sind in Abbildung 4.21 auch im hellsten und dunkelsten Bereich jeweils keine oder kaum Streifen erkennbar. Trägt man die Modulationsamplitude der Streifen gegen die Orientierung ihrer Domäne auf, so ergibt sich der Verlauf in Abbildung 4.23. In rot wurde ein  $|\sin(\theta + \alpha)|$ -Fit, der dem Betrag der Ableitung der Kosinusfunktion entspricht, eingezeichnet. Man erkennt dass der Verlauf grob passt, aber die Streuung noch zu groß ist, um eine sichere Aussage machen zu können. Aufgrund der Modulationsamplituden und der Signalstärke der Domänen lässt sich ein Winkel zwischen der Rotationsachse und dem Rotationskegel von  $\phi = (15 \pm 5)^\circ$  berechnen.

Erste theoretische Berechnungen von Gustav Bihlmayer des Forschungszentrums Jülich legen nahe, dass für eine stabile konische Spinspirale die Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkung der

Oberfläche in der gleichen Größenordnung wie die Austauschwechselwirkung sein müsste. Weil diese auf der Oberfläche aber sehr groß ist, ist wohl davon auszugehen, dass eine Spinspirale, die nur in der obersten Lage existiert eine deutlich zu kleine DM-Wechselwirkung hätte. Besteht die Spinspirale aber auch auf mindestens der zweiten Lage, so wäre aufgrund der im Inneren des Kristalls geringeren Austauschwechselwirkung eine Spinspirale denkbar. Für eine definitive Aussage wären aber noch weitere, recht aufwendige Rechnungen nötig.

Dieses Modell steht somit auf insgesamt noch etwas schwachen Füßen. Da die Richtung der Spinspirale senkrecht zu der Spinorientierung verlaufen müsste, sollte entsprechend jede Streifenrichtung nur in jeweils parallelen oder antiparallelen Domänen vorkommen. Während dies in vielen Fällen passt, gibt es auch Fälle in denen die Streifenrichtung in nicht (anti-)parallelen Domänen gleich ist (auch zu sehen in Abb. 4.21). Zudem ist die Zuordnung aufgrund der nicht explizit sondern nur relativ zueinander bekannten Orientierung der Domänen spekulativ. Hier könnten Messungen mit einem einstellbaren externen Magnetfeld helfen, da so die Magnetisierung eingestellt und Gewissheit über die tatsächliche magnetische Orientierung gewonnen werden könnte.

**Schlussfolgerungen** Die Ergebnisse der Literatur bezüglich Gd/(110) konnten recht gut reproduziert und einige neue Erkenntnisse bezüglich des Magnetismus gewonnen werden. Zum Finden eines konkreten Modells der magnetischen Struktur wären allerdings noch weitere Messungen unter Zuhilfenahme eines externen Magnetfeldes und eventuell auch noch zusätzliche theoretische Berechnungen notwendig. Für das weitere Vorgehen hinsichtlich der Interkalation unter Graphen konnte der Gadolinium-Verdampfer getestet, seine Aufdampftrate bestimmt und eine ausreichende Sauberkeit zumindest für Aufdampfmengen unter 100 Atomlagen sichergestellt werden. im nächsten Unterabschnitt folgt nun die Beschreibung dieser Interkalationsversuche.

#### 4.4.2 Gd:gr/Ir(111)

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Interkalationsversuche von Gd unter gr/Ir(111) und die anschließende Messungen von  $dI/dU$ -Karten mit dem Ziel, per Quasiteilcheninterferenz Streuringe zu beobachten, beschrieben. Die ersten Versuche, Gadolinium zu interkalieren, wurden bei Temperaturen bis maximal  $500^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Es ergab sich eine Vielzahl von Oberflächenstrukturen, deren Gestalt stark abhängig von der genauen Aufdampfmenge und der Heiztemperatur war. Einige Bereiche hexagonaler Struktur, welche eine Gitterkonstante, die dem zweifachen Wert der Graphen-Gitterkonstante entspricht, aufweisen, könnten potentiell Bereiche mit interkalierten Gadolinium sein, welches eine  $2 \times 2$ -Struktur bildet. Diese Bereiche sind allerdings nicht großflächig vorhanden, sondern umfassen nur einige wenige Nanometer und sind umgeben von anderen Oberflächen-Rekonstruktionen. Zur Messung von Quasiteilcheninterfer-

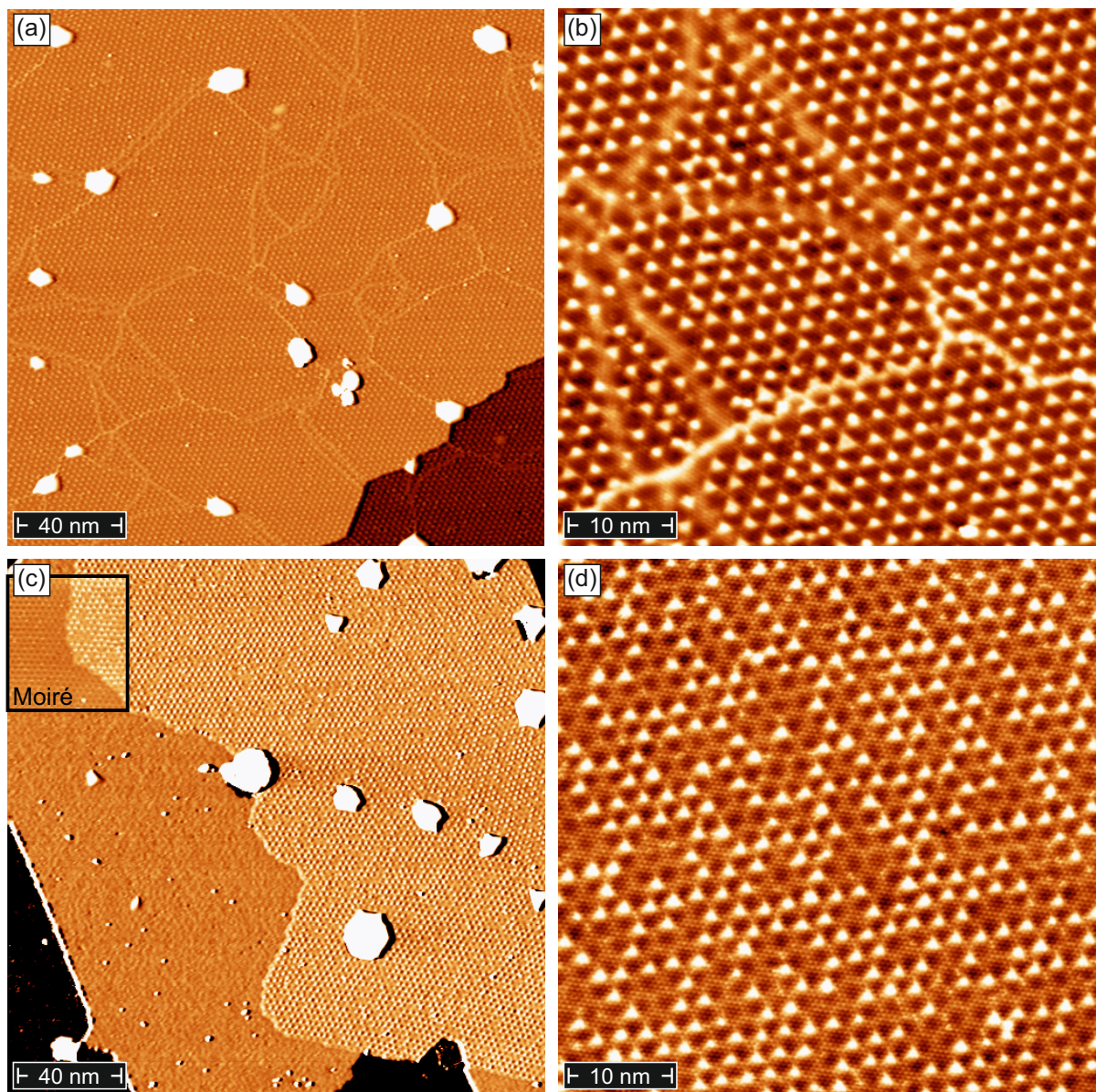
renz sind solche kleinen Bereiche nicht geeignet. Eine detaillierte Beschreibung dieser Versuche und der Oberflächen, die dabei beobachtet wurden, ist in der Masterarbeit von Martin Schmitt gegeben [83].

In Anlehnung an die Interkalation von Bismut unter Graphen habe ich schließlich die Interkalationstemperatur auf  $1000^{\circ}\text{C}$  erhöht, wodurch tatsächlich eine großflächig deutlich einheitlichere Struktur entsteht. Im Unterschied zur Interkalation von Bismut verschwindet überschüssiges Gadolinium allerdings beim Heizen nicht von der Oberfläche, sondern es bilden sich Inseln. Dies dürfte auf die höhere Schmelz- und Siedetemperatur von Gadolinium zurückzuführen sein. Die Aufdampfmenge ist also auch bei einer Interkalationstemperatur von  $1000^{\circ}\text{C}$  nicht unbedeutend. Die Abbildungen 4.24a und 4.24b zeigen RTM-Aufnahmen der Oberfläche nach dem Aufdampfen von nominell etwa 1,0 Atomlagen Gadolinium (bezogen auf die entsprechende Bedeckung auf  $\text{W}(110)$ ) und einem kurzen Erhitzen auf  $1000^{\circ}\text{C}$ . Im Übersichtsscan (4.24a) ist eine recht gleichförmige Oberfläche, die von hellen Linien in einzelne Teilbereiche unterteilt wird, zu sehen. Einige kleine Erhebungen, die im Bild als weiße Flecken erscheinen und eine Höhe von 0,5 nm bis 2,5 nm haben, sind ebenfalls erkennbar. Sie befinden sich vornehmlich an den die einzelnen Gebiete unterteilenden Linien. Am unteren rechten Bildrand ist eine schräg von links unten nach rechts oben verlaufende Stufenkante zu sehen, die wohl auf eine darunter liegende  $\text{Ir}(111)$ -Stufenkante zurückzuführen ist.

Im vergrößerten Ausschnitt von Abbildung 4.24 kann man die Oberfläche etwas detaillierter betrachten. Man erkennt eine regelmäßige dreieckige bzw. hexagonale Anordnung von kleinen hellen Punkten, die teils rund, teils tendenziell dreieckig sind. Ihre Höhe variiert in Abhängigkeit von den verwendeten Scanparametern zwischen 50 pm für  $U = 1\text{ V}$  und 90 pm für  $U = -1\text{ V}$ . Sie haben eine Periodizität von  $a_{\text{Gd},1} = (2,45 \pm 0,15)\text{ nm}$  und könnten daher mit der Moiré-Struktur von  $\text{gr}/\text{Ir}(111)$  verknüpft sein. Bei den Linien könnte es sich um Versetzungslinien handeln, die Bereiche unterschiedlicher Orientierung trennen. Um sie herum sind nämlich typischerweise Unregelmäßigkeiten in der ansonsten recht gleichmäßigen Struktur zu erkennen.

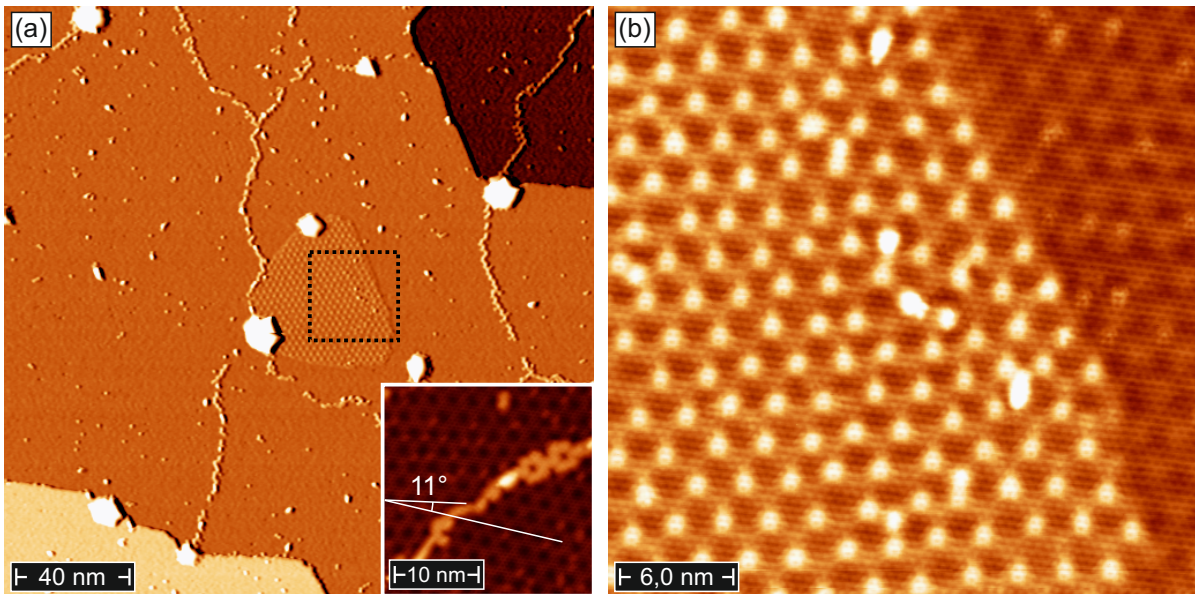
Die Abbildungen 4.24c und 4.24d zeigen eine Oberfläche, bei der die Aufdampfzeit halbiert wurde. Hier ist im Übersichtsscan auf der rechten Seite wieder die bei höherer Bedeckung beobachtete Oberflächenstruktur zu sehen (Struktur 1). Auffällig ist das Fehlen von Versetzungslinien. Die Vergrößerung in Abbildung 4.25d zeigt zudem, dass die dreieckig angeordneten Punkte einige Fehlstellen aufweisen, die Oberfläche also nicht vollständig bedecken. Möglicherweise wird dies durch die geringere Gd-Menge verursacht. Auf der linken Seite von Abbildung 4.25a ist nun auch eine deutlich weniger korrugierte Oberfläche zu sehen. Der Einsatz links oben, der bei anderen Scanparametern aufgenommen wurde, zeigt, dass eine Moiré-Struktur mit der für  $\text{gr}/\text{Ir}(111)$ typischen Periodizität (Struktur 2) vorliegt.

Einen deutlich größeren Bereich nimmt diese Struktur 2 in Abbildung 4.25a ein. Hier ist nur



**Abbildung 4.24** Überblick Gd:gr/Ir(111) (a) Oberfläche nach dem Aufdampfen von nominell ca. 1,0 Atomlagen Gd auf gr/Ir(111) und Nachheizen bei 1000°C, Scanparameter:  $U = 1 \text{ V}$ ,  $I = 100 \text{ pA}$ ; (b) vergrößerte Darstellung eines Gebiets aus (a), Scanparameter:  $U = -1 \text{ V}$ ,  $I = 100 \text{ pA}$ ; (c) Oberfläche nach dem Aufdampfen von ca 0,5 Atomlagen Gd auf gr/Ir(111) und Nachheizen bei 1000°C, Scanparameter:  $U = 1 \text{ V}$ ,  $I = 100 \text{ pA}$ ; im schwarzen Kasten links oben ist eine Aufnahme der Stelle mit angepassten Scanparametern zu sehen ( $U = 100 \text{ mV}$ ,  $I = 1,0 \text{ nA}$ ) auch das Moiré-Muster der glatteren Oberfläche; (d) vergrößerte Darstellung des stark korrigierten Gebiets aus (c), Scanparameter:  $U = 100 \text{ mV}$ ,  $I = 1,5 \text{ nA}$ ; alle Messungen bei Raumtemperatur.

zentral ein kleiner Bereich von Struktur 1 zu sehen. Auch gibt es einige Versetzungslinien, die allerdings seltener sind und auch eine etwas andere Gestalt als diejenigen in Abbildung 4.24a haben. Im Bildeinsatz rechts unten ist die Umgebung einer solchen Versetzungslinie zu erkennen. Sie trennt Gebiete unterschiedlicher Orientierung voneinander. Die Moiré-Struktur beider Bereiche ist um etwa  $(11 \pm 2)^\circ$  zueinander verdreht. Die Höhe dieser Linien ist mit  $(150 \pm 20) \text{ pm}$

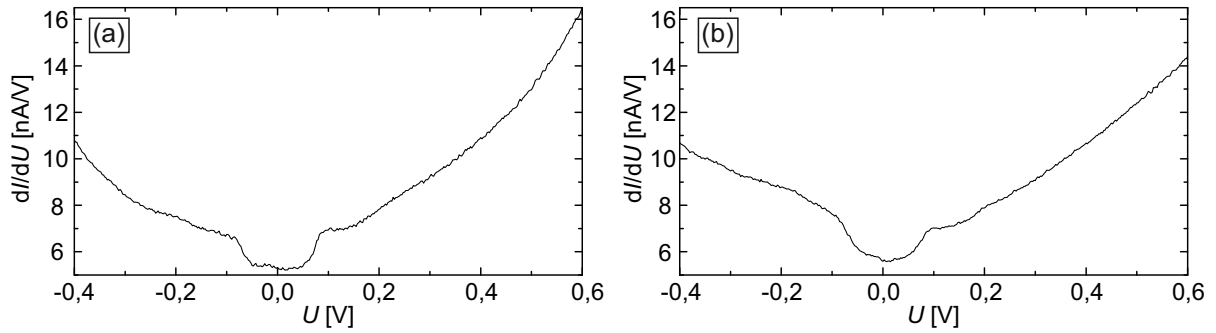


**Abbildung 4.25** Grenze zwischen Gd:gr/Ir(111) und gr/Ir(111) (a) Oberfläche nach dem Aufdampfen von ca. 0,5 Atomlagen Gd auf gr/Ir(111) und Nachheizen bei 1000°C, Scanparameter:  $U = 1$  V,  $I = 100$  pA; der Einsatz rechts unten zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der schwächer korrigierten Oberfläche um eine Versetzungslinie herum (Scanparameter:  $U = 100$  mV,  $I = 1,5$  nA); (b) zeigt den Grenzbereich des Bereichs im gestrichelten schwarzen Kastens aus (a); Scanparameter:  $U = 100$  mV,  $I = 1,5$  nA.

zudem größer als diejenige auf Struktur 1, welche 10 pm bis 60 nm beträgt. Es wäre denkbar, dass sich an den Grenzen zwischen Domänen unterschiedlicher Orientierung zusätzliches Gadolinium ansammelt, während die Versetzungslinien von Struktur 1 elektronischer Natur sein könnten, was auch die Höhenunterschiede innerhalb eines Scans mit einer Abhängigkeit von der Spannung erklären könnte. Möglicherweise basieren diese Versetzungslinien von Struktur 1 auf Verspannungen oder strukturell zueinander versetzten Nachbardomänen. Sie tauchen bei einer unvollständigen Bedeckung wie in Abbildung 4.24d nicht bzw. nur deutlich abgeschwächt auf. Dies könnte daher kommen, dass eine noch nicht vollständige Sättigung mit Gd noch Raum für Anpassungen lässt, wenn zum Beispiel beim Interkalationsvorgang verschiedene Domänen zusammenwachsen.

Einen detaillierten Blick auf die Grenze zwischen beiden Strukturen gibt Abbildung 4.25b. Struktur 2 auf der rechten Seite ähnelt dabei der gr/Ir(111)-Oberfläche, weist aber auch Unterschiede auf. Die Periodizität des Moiré-Musters ist im Rahmen der Messgenauigkeit gleich, ihre Korrugation ist mit  $z_{M,2} = (20 \pm 2)$  pm aber nur etwa ein Drittel so groß wie diejenige, die ich üblicherweise auf gr/Ir(111) beobachtet habe. Zudem ist die Periode der hexagonalen Struktur mit  $a_{Gd,2} = (500 \pm 25)$  pm etwa doppelt so groß wie die Graphen-Periodizität. Es könnte sich hier um die gleiche  $2 \times 2$ -Struktur handeln, die bei uns auch schon bei niedrigeren Interkalationstemperaturen aufgetaucht ist [83]. Im Übergang zu Struktur 1 wird diese  $2 \times 2$ -Struktur nahtlos fortgesetzt und besteht weiterhin unterhalb der dreieckig angeordneten Erhebungen. Diese folgen



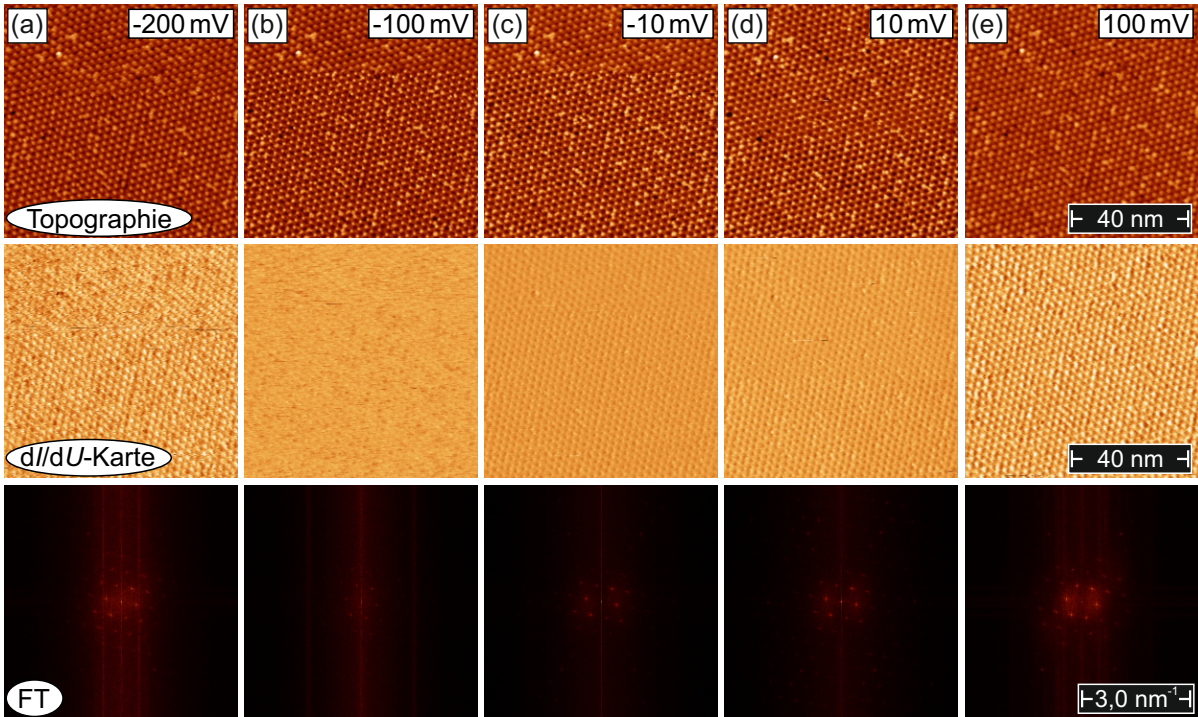


**Abbildung 4.26 Rastertunnelspektroskopie auf Gd:gr/Ir(111)** (a) RTS auf der flacheren Struktur 2, (b) RTS auf der stärker korrigierten Oberfläche von Struktur 1,  $U_{\text{mod}} = 10 \text{ mV}$ .

zunächst für etwa drei Periodendauern der gleichen Richtung wie Struktur 2 erfahren dann aber einen Knick von ca  $13^\circ$ . Ein solcher Knick existiert allerdings nicht in allen Grenzbereichen. Der Übergang in Abbildung 4.24c hat ihn zum Beispiel nicht. Auch hier könnte die nicht vollständige Bedeckung eine gleichmäßigere Verteilung ermöglichen und Verspannungen vermeiden.

Ein Unterschied beider Bereiche ist das Erscheinungsbild der  $2 \times 2$ -Musters. Im rechten Teil, bei Struktur 2, erscheint es als dunkle Punkte, während im linken Bereich, bei Struktur 1, helle Punkte erkennbar sind. Schon bei gr/Ir(111) ist eine deutliche Abhängigkeit der Kontraste von den Atomen unter dem Atomgitter beobachtbar, weshalb sich fcc-, hcp- und atop-Regionen im Kontrast unterscheiden. Die hellen Punkte im linken Bereich könnte auf zusätzliche Gd-Atome (oberhalb oder unterhalb des Graphen-Gitters) zurückzuführen sein, die das Erscheinungsbild des Graphen im RTM-Scan verändern.

Rastertunnelspektren auf den Oberflächen von Struktur 1 und 2 sind in Abbildung 4.26 zu sehen. Ihre Form ist im wesentlichen sehr ähnlich. Beide weisen ein Vertiefung um die Fermi-Energie  $E_F$  bei  $U = 0 \text{ V}$  mit einer Breite von  $\Delta U = (146 \pm 13) \text{ mV}$  auf. Dies erinnert sehr an eine Lücke die auch in Tunnelspektren auf gr/SiO<sub>2</sub> beobachtet wurde [159]. Zhang *et al.* erklären diese Lücke mit einer Unterdrückung des Tunnelprozesses nahe  $E_F$  und einer gleichzeitigen Verstärkung der Tunnelstroms bei höheren Energien durch inelastische Tunnelkanäle, welche durch Phonon-Anregung ermöglicht werden. Als in Frage kommende Phononen identifizieren sie akkustische Phononenmoden in Graphen, welche nahe den  $\mathbf{K}$ -Punkten im reziproken Raum eine Energie von  $\hbar\omega_0 = 67 \text{ meV}$  haben. Da Elektronen nur eine geringe Wahrscheinlichkeit haben, direkt in Zustände mit großem Wellenvektor zu tunneln, ist die Tunnelwahrscheinlichkeit für Elektronen mit einer Energie, die geringer ist als diese Wert, sehr gering. Wird dieser Wert aber überschritten, so bietet sich eine ein neuer Tunnelkanal an, indem ein Elektron zunächst in die  $\sigma^*$ -Band nahe dem  $\Gamma$ -Punkt tunnelt und dann auf einen Zustand am  $K$ -Punkt des  $\pi$ -Bandes herunterfällt. Dabei wird ein Phonon mit der Energie  $\hbar\omega$  des  $K'$ -Punktes emittiert, womit sowohl Energie als auch Impuls erhalten bleiben. Durch diesen neuen Tunnelkanal springt das  $dI/dU$ -Signal sprunghaft an.



**Abbildung 4.27 Versuch der QPI-Messung auf Gd:gr/Ir(111)** Gezeigt werden jeweils Topographie,  $dI/dU$ -Karte und deren Fouriertransformierte bei verschiedenen Spannungen, Scanparameter: (a)  $U = -200$  mV,  $I = 3,0$  nA, (b)  $U = -100$  mV,  $I = 4,5$  nA, (c)  $U = -10$  mV,  $I = 0,5$  nA, (d)  $U = 10$  mV,  $I = 0,7$  nA, (e)  $U = 100$  mV,  $I = 1,5$  nA. Bei allen Messungen:  $T = 5,5$  K.

Die Energie der Phononenanregung  $\hbar\omega$  sollte damit der Hälfte der Lücke im RTS-Signal entsprechen. Diese beträgt  $\Delta U/2 = (73 \pm 7)$  V und liegt damit sehr nahe bei der zu erwartenden Energie von  $\hbar\omega_0 = 67$  meV [159]. Es ist also anzunehmen, dass es sich hierbei um den gleichen Effekt handelt. Die Tatsache dass dieses Lücke auf beiden Strukturen auftritt, ist ein starker Indikator, dass die Oberfläche tatsächlich mit Graphen bedeckt ist. Reines gr/Ir(111) kann dabei ausgeschlossen werden, da dort das RTS-Signal deutlich anders aussieht (siehe Abschnitt 4.2). Auch liegt zumindest die Vermutung nahe, dass das Graphen in beiden Fällen die oberste Lage bildet, da eine Bedeckung mit Gadolinium oberhalb des Graphen ein Spektrum vermuten ließe, welches nicht dem von reinen Graphen derart ähnelt.

An diesem Punkt ist es nun an der Zeit, den Versuch von QPI-Messungen durchzuführen. Wie in den vorherigen Fällen konnten aber keine Streuringe beobachtet werden. Abbildung 4.27 zeigt Topographien,  $dI/dU$ -Karten und deren Fourier-Transformationen für einige Spannungen auf Struktur 1. Außer einigen wieder durch die Topographie verursachten Punkten zeigt sich auch hier kein weiteres Feature in den Fourier-Transformationen. Insbesondere Streuringe sind nicht erkennbar. Messungen auf nicht vollständig mit Struktur 1 bedeckten Oberflächen wie in Abbildung 4.24d und auf der weniger stark korrugierten Struktur 2 zeigen ebenfalls keine Streuvektoren.

**Schlussfolgerungen** Struktur 2 weist im Gegensatz zu gr/Ir(111) eine niedrigere Korrugation des Moiré-Musters auf, was dem Fall von gr/Bi/Ir(111) ähnelt. Bei gr/SiC(0001) ist die niedrigere Korrugation ein Hinweis auf eine vom Substrat entkoppelte Lage Graphen. Die  $2 \times 2$ -Struktur wäre demnach der Anordnung der Gadolinium-Atome auf jedem zweiten Gitterplatz zuzuordnen, was wohl an der Größe der Gadolinium-Atome liegen könnte. Geht man von der Gd-Gitterkonstante  $a_{\text{Gd}} = 363,6 \text{ pm}$  aus, so sollte die doppelte Gitterkonstante des Graphen von  $492 \text{ pm}$  eine Gd-Atomdichte des 0,55-fachen Wertes der eigentlich hexagonalen Gd-Dichte, wie sie auf den Gd/W(110)-Inseln zu finden ist, bedeuten. Bei einer Aufdampfmenge von nominellen 0,5 Atomlagen ergäbe sich damit eine Interkalation von etwa 90 Prozent der Oberfläche. Da es bei der Präparation dieser Menge auch einige Bereiche gibt, die nicht mit Graphen bedeckt sind und die Menge von Struktur 1 bedeckter Stellen relativ niedrig und zudem unvollständig ist, scheint eine Interkalation in dieser  $2 \times 2$ -Form plausibel.

Bei nominellen 1,0 Atomlagen ist dementsprechend ein Großteil mit Struktur 1 bedeckt. Dies spricht genauso wie die durchgängig auf beiden Oberflächen beobachtbare  $2 \times 2$ -Rekonstruktion dafür, dass diese Struktur 1 aus Struktur 2 durch hinzufügen von zusätzlichem Gadolinium hervorgeht. Die Frage bleibt, ob auch in diesem Fall das Gadolinium interkaliert ist, sich auf dem Graphen befindet oder gar in das Graphen-Gitter eingebaut ist. Die Stabilität des Graphengitters und auch der Größenunterschied der Atome spricht eher gegen letzteres. Die im Vergleich mit Struktur 2 eher geringe Erhebung von nur maximal  $20 \text{ pm}$  spricht eher gegen eine Interkalation. Allerdings ist die Höhe stark von der Spannung abhängig, was auf einen starken Einfluss der elektrischen Struktur auf die scheinbare Topographie hinweist. Aussagen über die tatsächliche Topographie lassen sich daher kaum treffen. Für eine Interkalation könnte zum Beispiel sprechen, dass in Abbildung 4.25a die Insel mit Struktur 1 direkt an einer Versetzungslinie der Struktur 2 ist. Dieser durch unterschiedliche Orientierung verursachte Defekt im Gitter könnte ein Eintrittspunkt für Interkalation sein. Weil die RTS-Messungen zudem einem an der Oberfläche befindlichen Graphen auf  $\text{SiO}_2$  ähnlich sind, ist dies ein weiteres Argument für eine Interkalation auch dieser Gd-Atome.

Die Gitterkonstante der Dreiecksstruktur von Struktur 1 ähnelt der Moiré-Struktur. Es ist daher denkbar, dass die Positionierung dieses zusätzlichen Gadoliniums entweder die hcp-, die fcc- oder die atop-Stellen bevorzugt. Für genauere Aussagen insbesondere über Struktur 1 wären aber detaillierte theoretische Simulationen notwendig, die es auch aufgrund der erfolglosen QPI-Versuche nicht gibt. Wie in den vorherigen Fällen konnten auch hier keine Streuringe für auf einem schweren Element platziertes Graphen gefunden werden.

## 4.5 QPI auf Graphen: Schlussfolgerungen

Die Messung von Streuungen mittels QPI auf einer Doppellage Graphen auf SiC(0001) konnte in guter Qualität reproduziert werden. Das Messsystem und die verwendete Methodik sollte es also grundsätzlich ermöglichen auch Streuungen auf anderen Graphen-Systemen zu messen, so sie denn prinzipiell messbar sind. Auf keine der beobachteten Graphen-Oberfläche konnten aber Streuungen beobachtet werden. Es wäre denkbar, dass auf der stark korrigierten gr/(111)-Oberfläche, der mit Versetzungslinien durchzogenen gr/Bi/Ir(111)-Oberfläche und zumindest auf der ebenfalls recht rauen Struktur von gr/Gd/Ir(111) die vergleichsweise dezenten QPI-Muster aufgrund dominanter topographischer Einflüsse nicht erkennbar sind.

*Ab initio*-Rechnungen wie von Marchenko *et al.* zeigen, dass eine elektronische Kopplung zwischen dem Graphen und dem Substrat den typischen Dirac-Kegel beeinflussen oder gar komplett zerstören kann. Dies könnte möglicherweise bei gr/Gd/Ir(111) der Fall sein. Auf gr/Ir(111) und gr/Bi/Ir(111) wurde per ARPES aber schon ein deutlicher Dirac-Kegel beobachtet [86, 100]. Der Dirac-Punkt liegt aber zumindest im Falle von gr/Ir(111) mit einem Abstand von etwa 10 meV sehr nahe an der Fermi-Energie. Die damit verbundenen Ringe wären an dieser Position dementsprechend minimal klein. In diesem kleinen Spannungsbereich war die Qualität der gemessenen Ringe auf gr/SiC(0001), bei dem der Dirac-Punkt deutlich weiter von der Fermi-Energie entfernt ist, am besten. Es wäre demnach denkbar, dass die Ringe bei niedrigen Spitze-Probe-Spannungen zu klein sind und breitere Ringe bei größeren Spannungen aufgrund geringerer Qualität nicht mehr detektiert werden konnten.

Eine andere denkbare Ursache könnten fehlende geeignete Streuzentren sein. Rutter *et al.* berichteten, dass im Falle von gr/SiC(111) nur eine beobachtete Sorte von Defekten geeignete Streuzentren für QPI sind [116]. Eine weitere Art von Defekten hatte einen deutlich geringeren Einfluss auf die lokale Zustandsdichte. Möglicherweise fehlen entsprechend geeignete Streuzentren bei den hier beobachteten Graphen-Oberflächen. Schließlich kann auch die Orientierung des Pseudospins zumindest die *Intravalley*-Streuung verhindern. Im Falle einer Monolage Graphen auf SiC(0001) verhindern an gegenüberliegenden Ringpositionen gelegene Pseudospins, deren Orientierung gegensätzlich ist, das Beobachten eines zentralen Ringes [117, 118]. Allerdings sind in diesem Fall immer noch die durch Streuung zwischen verschiedenen Ringen entstehenden äußeren Ringe sichtbar.

Dass das Beobachten von Doppelringen in anderen Systemen grundsätzlich durchaus möglich sein kann, darauf lassen die Ergebnisse von Otkov *et al.* auf gr/Pb/Ir(111) schließen [114]. Die Ringe sind zwar nur teilweise und undeutlich erkennbar, die Bilder deuten aber auf zwei Ringe mit unterschiedlichen Radien hin. Zu sehen sind dort nur die äußeren Ringe der *Intervalley*-Streuung. Es könnte also sein, dass ich bei meinen Versuchen auf die falschen Probensysteme

me gesetzt habe. Möglicherweise wird die Zukunft noch mehr Klarheit in dieses Themengebiet bringen, wenn möglicherweise noch weitere Systeme entdeckt werden, auf denen Streuvektoren beobachtet werden können oder theoretische Berechnungen weitere Hinweise hinsichtlich der Machbarkeit solcher Versuche liefern.

## 4.6 Das Ziel Graphen-artiger Molekulgitter: TBTQ

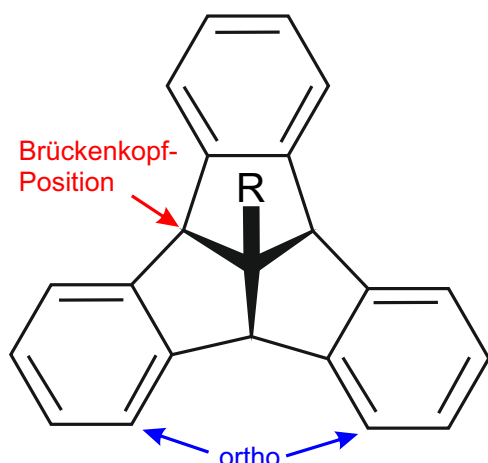
Als eine Alternative zu Graphen auf Metalloberflächen möchte ich hier die ersten Schritte auf dem Weg zum Erzeugen einer Graphen-artigen Struktur aus Tribenzotriquinacen (TBTQ) auf Metalloberflächen beschreiben. Dazu gebe ich im Abschnitt 4.6.1 eine kurze thematische Einleitung zu und beschreibe dann in den Abschnitten 4.6.2 und 4.6.3 RTM-Untersuchungen zur topographischen Anordnung und den elektronischen Eigenschaften von H-TBTQ und Me-TBTQ auf Ag(111). Die hier verwendeten TBTQ-Moleküle wurden von Rachel Buschmann aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Krüger im Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg synthetisiert. Auch die 3D-Modelle der Moleküle stammen von ihr. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden im „*Journal of Physical Chemistry C*“ veröffentlicht [160].

### 4.6.1 TBTQ auf Ag(111) - Einleitung

**Das Tribenzotriquinacen-Molekül** TBTQ ist ein schalenförmig geformter aromatischer Kohlenwasserstoff (siehe Abb. 4.28). Es besteht aus drei zusammengefügte Fünfecken („Triquinacen“) in der Mitte sowie drei außen angefügten Benzolringen mit freien  $\pi$ -Elektronen und hat dreizählige Drehsymmetrie [161]. Die freien  $\pi$ -Elektronen sind auf die  $sp^2$ -Hybridisierung der Kohlenstoffatome des planaren Benzolrings zurückzuführen [27, 162]. Im Grundzustand des Kohlenstoffatoms ist die Elektronenkonfiguration  $(1s^2)(2s^2)(2p_x)(2p_y)$  mit zwei ungepaarten Elektronen auf dem  $2p$ -Niveau gegeben [28]. Im Falle des Benzols kommt es zu einer Hybridisierung des  $2s$ -Orbitals mit den zwei  $p$ -Orbitalen, wodurch sich durch Linearkombination neue Orbitalfunktionen der Form

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \sqrt{\frac{1}{3}} \left( \phi_s + \sqrt{2} \phi_{p_x} \right) \\ \psi_2 &= \sqrt{\frac{1}{3}} \left( \phi_s - \sqrt{\frac{1}{2}} \phi_{p_x} + \sqrt{\frac{3}{2}} \phi_{p_y} \right) \\ \psi_3 &= \sqrt{\frac{1}{3}} \left( \phi_s - \sqrt{\frac{1}{2}} \phi_{p_x} - \sqrt{\frac{3}{2}} \phi_{p_y} \right)\end{aligned}\tag{4.4}$$

ergeben, welche trigonal (Winkel zueinander  $120^\circ$ ) in einer Ebene liegen [27]. Aus den Kohlenstoffatomen setzt sich nun der ebene Benzolring zusammen [162]. Die  $2p_z$ -Orbitale der sechs Kohlenstoffatome eines Benzolrings stehen senkrecht dazu, sind aufgrund der Drehsymmetrie energetisch gleich und haben insgesamt sechs völlig delokalisierte Elektronen. Diese freien Elektronen sorgen für eine gute Leitfähigkeit parallel zur Kohlenstoffebene. Solche sechseckigen Ringe (ohne Wasserstoff) sind auch die Bausteine, aus denen sich die Graphen-Struktur zusammensetzt. Die Quinacen-Einheit im inneren des TBTQ ist dagegen nicht aromatisch [161].



**Abbildung 4.28 TBTQ-Struktur** Das *R* („apikale Position“) steht für „H“ im Falle von H-TBTQ bzw. „Methyl“ im Falle von Me-TBTQ.

Im Falle der hier beschriebenen Messungen wurde einmal eine TBTQ-Variante, in deren Mitte („apikale Position“) sich eine Methyl-Gruppe befindet (Me-TBTQ), und eine Variante, in der zentral lediglich ein weiteres Wasserstoffatom ist (H-TBTQ), verwendet. Die Synthese von Me-TBTQ wurde erstmals 1984 berichtet, im Jahr 1992 wurde auch die Synthese von H-TBTQ vorgestellt.

TBTQ wurde bereits in einigen Fällen als Bauteil für komplexere Strukturen verwendet [163–167]. Auch erste Versuche TBTQ-Moleküle zu Graphen-artigen Konstruktionen zu erweitern wurden schon unternommen. So berichten Mughal und Kuck von der Erweiterung eines TBTQ-Moleküls mit Kohlenwasserstoffeinheiten über  $C_2$ -Brücken an je zwei gegenüberliegenden ortho-Positionen der TBTQs („*bay-bridging*“) durch chemische Synthese [168]. Von weiteren Beispielen dieses *bay-bridging* mittels chemischer Synthese berichteten Ip *et al.* [169, 170].

**Bindung von Kohlenwasserstoffen auf Metalloberflächen** Basierend auf den Erklärungen von Nilsson und Pettersson aus dem Buchkapitel „*Chemical Bonding on Metal Surfaces*“ möchte ich nun kurz ein Modell der zugrunde liegenden Mechanismen bei der Adsorption von Kohlenwasserstoffen auf Metalloberflächen darlegen [171]. Zu unterscheiden ist die Bindung von ungesättigten und gesättigten Kohlenstoffen. Die Bindungsstärke auf metallischen Oberflächen ist bei ersteren normalerweise deutlich größer als bei letzteren. Gemäß dem sogenannten DCD-Modell (nach Dewar, Chatt und Duncanson [172, 173]) wird die Wechselwirkung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffmoleküls als Ladungsübertragung vom höchsten besetzten  $\pi$ -Orbital in das Metall und eine anschließende Übertragung aus den gefüllten Metallzuständen in das niedrigste unbesetzte und antibindende  $\pi^*$ -Orbital beschrieben. Diese Bevölkerung des  $\pi^*$ -Orbitals schwächt die internen Bindungen des Moleküls und benötigt eine gewisse Energie. Ein solcher Austausch allein würde daher zu einer Abstoßung des Moleküls von der Oberfläche führen. Damit auf diese Weise eine Adsorption stattfinden kann, muss dieser Austausch zum Aufbrechen einer Molekül-Bindung und der Entstehung eines Diradikals, also zweier ungepaarter Elektro-

nen führen. Wenn diese nun beide eine kovalente  $\sigma$ -Bindung mit der Oberfläche eingehen, deren Energiegewinn größer ist als die für den  $\pi$ -zu- $\pi^*$ -Austausch benötigte Energie, dann kommt es zu einer Bindung an die Oberfläche. Entscheidend ist also das Verhältnis der beteiligten Energien. So kann zum Beispiel auch eine schwache Bindung an die Oberfläche bei gleichzeitig starken Einzel-Wechselwirkungen auftreten.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Benzol haben eine relativ niedrige  $\pi$ -zu- $\pi^*$ -Anregungsenergie von ca. 3.5–3.9 eV, welche mit zwei kovalenten Bindungen in vielen Fällen kompensiert werden kann. Beispielsweise bei  $N_2$  und CO ist diese Energie mit ungefähr 6 eV deutlicher größer, weswegen sie typischerweise nicht liegend zwei Bindungen, sondern aufrecht stehend nur eine Bindung mit der Oberfläche bilden, während das  $\pi^*$ -Orbital nur teilweise involviert ist [171]. Auch die Geometrie des Moleküls kann eine entscheidende Rolle spielen. So verdreht eine  $\pi$ -zu- $\pi^*$ -Anregung zum Beispiel das Ethylen-Molekül dergestalt, dass keine zwei  $\sigma$ -Bindungen an die Oberfläche möglich sind. Hier ist stattdessen ein Übergangszustand dieser Rotation für die Bindung verantwortlich.

Wegen fehlender freier  $\pi$ -Elektronen ist der eben beschriebene Bindungsmechanismus für gesättigte Kohlenwasserstoffe keine Option und die Adsorptionsenergie ist in der Folge für gewöhnlich deutlich niedriger. Bindung kann hier über Wasserstoffatome und die Wechselwirkung ihrer bindenden und antibindenden Orbitale mit den  $d$ - und  $sp$ -Bändern der Oberfläche geschehen. Auch hier kann die Adsorption zu Änderungen der internen Bindungsstärken und der Molekül-Struktur führen.

**Untersuchen und Manipulieren von Molekülen per RTM** Das Rastertunnelmikroskop bietet gute Möglichkeiten, Moleküle auf Metalloberflächen nicht nur zu beobachten sondern auch zu manipulieren. Hla *et al.* haben gezeigt, dass Ullmann-Kupplung auch mit RTM-Manipulation möglich ist [174]. Bei der Ullmann-Reaktion werden zwei Iodbenzol-Moleküle unter Zugabe von Kupferpulver als Katalysator erhitzt und bilden unter Abgabe von je einem Iod-Atom, das sich mit dem Kupfer bindet, Biphenyl. Diese Ullmann-Kupplung kann nun mit einzelnen Molekülen unter Verwendung von Iodbenzol auf einem Cu(111)-Substrat an einer Stufenkante nachgestellt werden. Dabei injiziert eine RTM-Spitze bei einer Spannung von 1,5 V Elektronen in die Moleküle und trennt damit das Iod ab. Anschließend kann durch Erhöhen des Spitzenstroms das Molekül beim lateralen Bewegen der Spitze über die Oberfläche gezogen werden und an anderer Stelle „abgelegt“ werden. Zwei solche nebeneinanderliegende Moleküle können nun durch einen kurzen Spannungsstoß miteinander zu Biphenyl verbunden werden. Eine Alternative Möglichkeit stellen Peyrot *et al.* vor. Sie berichten von Ullmann-Kopplung sternförmiger 1,3,5-tris(3,5-dibromophenyl) Benzen-Moleküle auf Au(111) durch Erwärmen der Oberfläche auf 145°C bis 275°C [175]. Die Moleküle sind nach dem Heizen durch einfache oder bei größeren Temperaturen



auch zweifache kovalente Bindungen verknüpft.

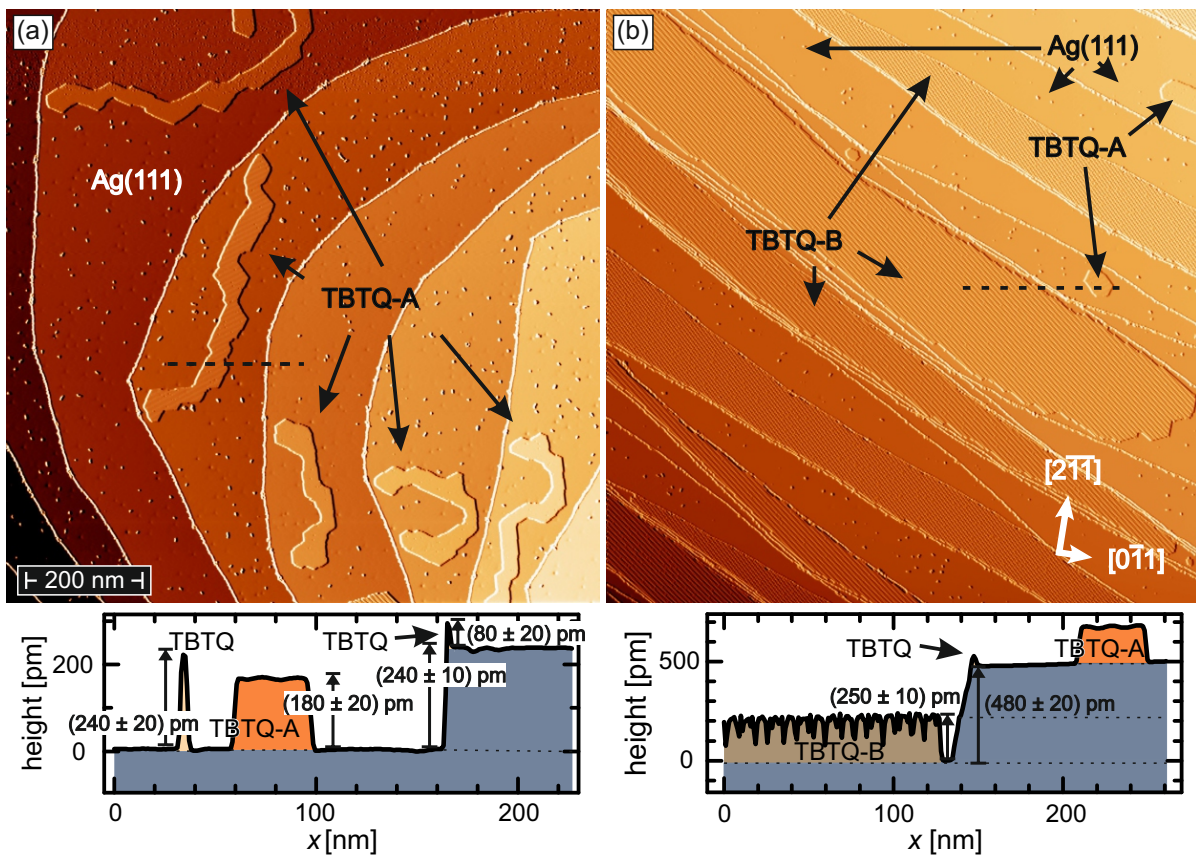
Bisher gibt es eine publizierte RTM-Studie über TBTQ, bei der das TBTQ allerdings nicht direkt auf der Au(111)-Oberfläche lag, sondern einzelne Moleküle in aus Thioalkoholeketten bestehende Monolagen eingebettet waren [176]. Es gibt aber RTM-Beobachtungen anderer gewölbter Moleküle auf Metalloberflächen, wie zum Beispiel  $C_{37}H_{14}$  auf Cu(111) [177]. Einzelne Moleküle tendieren hier dazu, mit ihrer Öffnung nach oben auf der Oberfläche zu liegen, wobei sie mit  $\pi$ -H-Bindungen an die Oberfläche gebunden sind. Bei dicht gepackten Molekül-Inseln ist aber ein Teil der Moleküle auch mit der Öffnung nach unten angeordnet, was die  $\pi$ - $\pi$ -Bindungen zwischen den Molekülen begünstigt.

#### 4.6.2 H-TBTQ auf Ag(111)

Das Ag(111)-Substrat wurde durch mehrere Zyklen von 15-minütigem *Sputtern* mit Argon-Ionen, die mit einer Energie von 1,0 keV auf die Probenoberfläche beschleunigt wurden, und anschließendem Heizen für 15 Minuten auf bis zu 450°C gereinigt. Nach dem Abkühlen des Substrats wurden die H-TBTQ-Moleküle in einem Quartz-Tiegel eines kommerziellen Molekülverdampfers auf auf 135°C geheizt und somit auf die Oberfläche gebracht. Der Druck in der UHV-Kammer blieb dabei unter  $p = 3 \times 10^{-10}$  mbar. Zuvor wurde der Verdampfer nach dem Einschleusen in die Kammer zunächst rund 30 Minuten ausgegast. Für die Messungen wurde das LT-System verwendet, da hiermit ein stabileres Messen der Molekül-Inseln möglich ist und zumindest die Me-TBTQ-Moleküle bei Raumtemperatur nicht langfristig auf der Oberfläche verbleiben sondern im Zeitrahmen von einigen Stunden desorbieren. Die Proben wurden daher auch nach dem Aufdampfen direkt auf 5,5 K gekühlt.

Abbildung 4.29 zeigt zwei RTM-Aufnahmen, welche eine Übersicht über die typische Anordnung der Moleküle geben. In Abbildung 4.29a sind mehrere einatomige Ag(111)-Stufen zu sehen, auf denen sich längliche dünne TBTQ-Inseln befinden. Ihre Breite beträgt etwa 20 nm bis 50 nm und die Länge erreicht bis zu mehreren 100 nm. Die Inselseiten sind im Vergleich zu den  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ -Richtungen nächster Nachbarn (NN) der Silberatome um  $(14 \pm 1)^\circ$  gedreht. Die Ausrichtung des Silberkristalls ist aus RTM-Messungen der Ag(111)-Oberfläche mit atomarer Auflösung bekannt. Das Höhenprofil entlang der eingezeichneten gestrichelten Linie zeigt, dass die Höhe der Inseln  $(180 \pm 20)$  pm beträgt. Diese langen Inseln bedeckten in allen beobachteten Fällen immer nur einen Teil der Terrassen. Im folgenden wird diese Struktur als TBTQ-A bezeichnet. Zusätzlich sind auf dem Bild einige kleine Miniinseln zu sehen, die im Profil eine Höhe von  $(240 \pm 20)$  pm haben.

Einen deutlich anderen Eindruck erzeugt Abbildung 4.29b. Auch hier gibt es wieder einatomige Ag(111)-Stufen, die diesmal aber teilweise nahezu vollständig mit Molekülen bedeckt sind. Die Rauigkeit dieser Inseln ist deutlich größer, was sich insbesondere im Höhenprofil erkennen lässt.



**Abbildung 4.29** Großflächige Topographie-Scans der (teilweise) mit H-TBTQ bedeckten Ag(111)-Oberfläche. Es ergeben sich Bereiche mit langen schmalen Inseln (a) („TBTQ-A“) und Bereiche mit großflächigen Inseln stärkerer Korrugation (b) („TBTQ-B“). Unten sind Höhenprofile entlang der eingezeichneten gestrichelten Linie zu sehen. In (b) sind zudem die Hochsymmetrierichtungen des Silber-Kristalls eingezeichnet. Scanparameter:  $I = 300 \text{ pA}$ , (a)  $U = 500 \text{ mV}$ , (b)  $U = 1 \text{ V}$

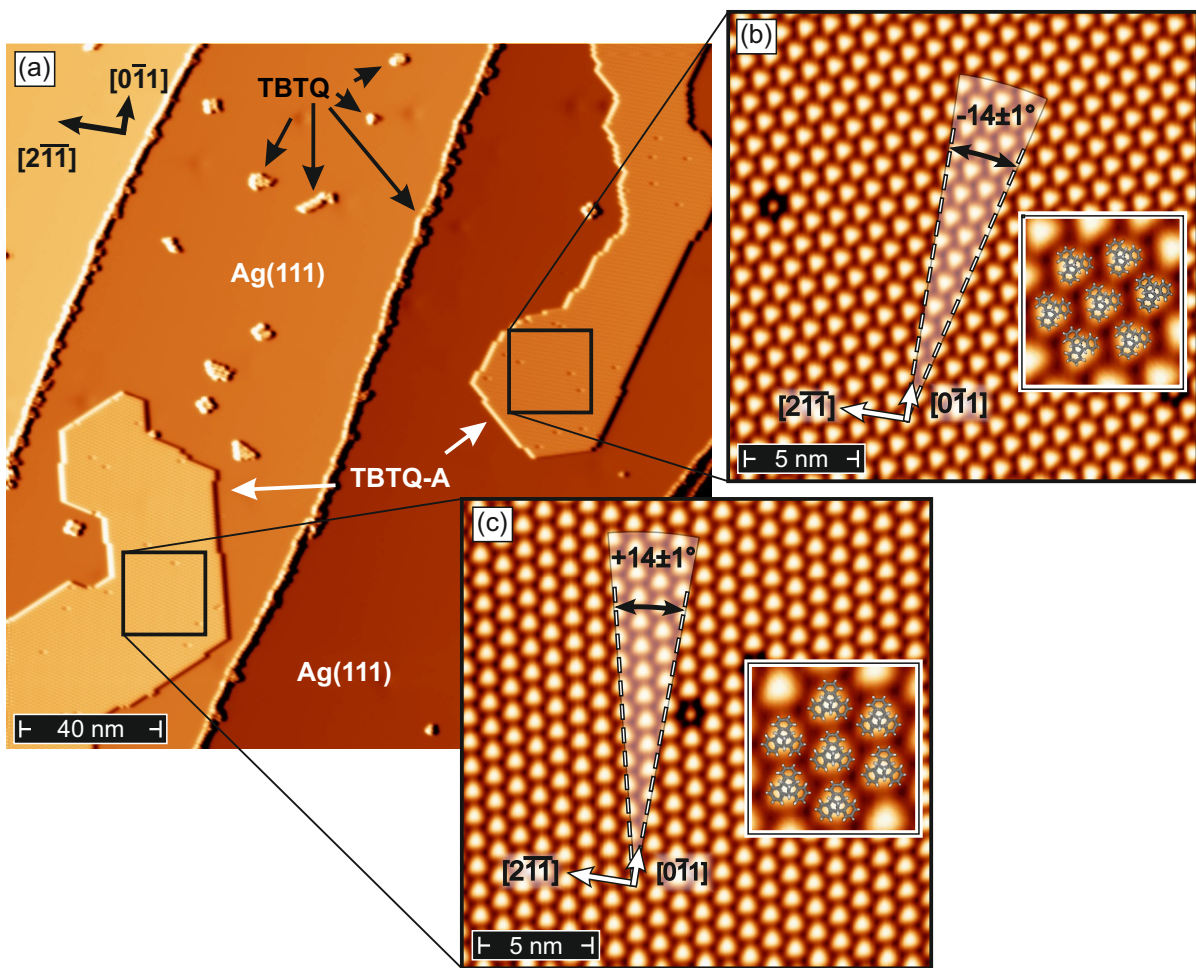
Es sei darauf hingewiesen, dass die tatsächlich Struktur dieser Inseln in dem Bild und auch im Höhenprofil aufgrund der hier zu geringen Auflösung ( $1024 \times 1024 \text{ Pixel}$ ) nicht zu sehen ist. Es handelt sich vielmehr um eine Überlagerung der tatsächlichen Struktur mit der Periodizität der Pixel, vom Prinzip her ähnlich der auf gr/Ir(111) beobachteten Moiré-Struktur (siehe Abb. 3.4 und 4.8a,b). Die Inseln hier sind mit  $(250 \pm 10) \text{ pm}$  etwas höher als diejenigen von Struktur-A. Diese zweite Struktur wird von jetzt an als Struktur-B bezeichnet. Beide Formen tauchen zeitgleich an verschiedenen Stellen auf der gleichen präparierten Probe auf. Da sich die beiden Strukturphasen oftmals über mehrere Mikrometer erstrecken, sind einzelne RTM-Scans mit einer Reichweite von in unserem Fall hier maximal  $2,5 \mu\text{m}$  nicht geeignet, um einen kompletten Überblick über die Verteilung auf der Oberfläche zu geben.

Einen detaillierteren Einblick auf Struktur-A gibt Abbildung 4.30. In Abbildung 4.30a sind wieder einatomige Ag(111)-Stufen zu sehen, auf denen sich neben wenigen Miniinseln zwei der längeren Inseln von Struktur-A befinden. Die Seiten dieser Inseln haben jeweils drei Vorzugsrichtungen, die sich aber zwischen den Inseln unterscheiden. Die Seiten der Insel, die sich unten

links im Bild befindet, sind um  $+(14 \pm 1)^\circ$  gegen die drei nächste Nachbar-Richtungen der Silberoberfläche verdreht, während die Seiten der Insel links oben um  $-(14 \pm 1)^\circ$  gegen diese Richtungen verdreht sind. Abbildungen 4.30b und 4.30c zeigen einen vergrößerten Ausschnitt je einer solchen Insel. Zu erkennen sind hexagonal angeordnete Dreiecke, die der dreieckigen Form der TBTQ-Moleküle entsprechen. Es liegt die Vermutung nahe, dass die Moleküle flach auf der Oberfläche liegen, mit den Benzolringen in Richtung der Ecken der Dreiecke. Da die freien  $\pi$ -Elektronen vornehmlich im Zentrum der Benzolringe zu finden sind, liegt die Vermutung nahe, dass die TBTQ-Moleküle zudem mit der offenen Seite ihrer Schalenform und damit mit den aromatischen Benzolringen zur Oberfläche ausgerichtet sind, da sie so eher mit dem Silber wechselwirken können. Alle Dreiecke einer Insel sind in die gleiche Richtung ausgerichtet, die Ausrichtung der Dreiecke verschieden orientierter Inseln unterscheidet sich aber. Im vergrößerten Einsatz ist jeweils die Ausrichtung der maßstabsgetreuen Moleküle entsprechend der gemessenen Dreiecksform gezeigt. Die Richtung nächster Molekül-Nachbarn beider Inseln unterscheidet sich zwischen den Inseln. Tatsächlich sind die nächsten Nachbarn der Moleküle parallel zu den Inselkanten ausgerichtet und damit ebenfalls um  $\pm(14 \pm 1)^\circ$  gegen die nächsten Nachbarn der Silberatome verdreht. Der Abstand nächster Molekül-Nachbarn beträgt  $(1,05 \pm 0,05)$  nm.

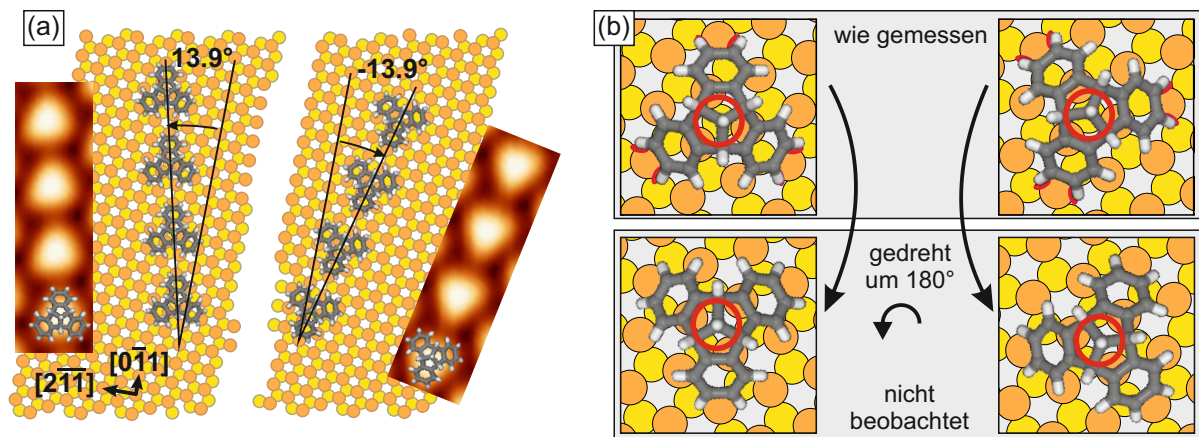
Die Ausrichtung der Moleküle lässt sich mit Abbildung 4.31a plausibel machen. Verschiebt man im linken Beispiel ein Molekül um den Abstand von drei Silberatomen in  $[0\bar{1}1]$ -Richtung und um ein Silberatom in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung (also in diesem Bild in die NN-Richtung nach links oben), so sitzt das Molekül wieder auf einem äquivalenten Gitterplatz. Wiederholt man dieses Vorgehen, so ergibt sich das Bild mehrerer in einer Reihe angeordneter Moleküle auf der linken Seite von Abbildung 4.30a. Ein äquivalentes Vorgehen führt zu dem Bild in der rechten Hälfte von Abbildung 4.30a. Der NN-Abstand zwischen den Molekülen beträgt dann, basierend auf der Gitterkonstanten von Ag(111), 1,042 nm und die Reihen sind um  $13.9^\circ$  gegen die Orientierung nächster Nachbarn der Silberoberflächenatome gedreht. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten von  $(1,05 \pm 0,05)$  nm und  $\pm(14 \pm 1)^\circ$ . Das hexagonale TBTQ-Gitter der Oberfläche weist somit eine Gitterkonstante von  $a_{\text{TBTQ,Ag}} = 18,05 \text{ \AA}$  auf, was etwas größer als die Gitterkonstante eines H-TBTQ-Einkristalls von  $a_{\text{TBTQ,EK}} = 15,885 \text{ \AA}$  ist [161]. Die Position der Moleküle wird also recht stark vom Silbersubstrat beeinflusst, die genaue Position auf dem Silbergitter scheint wichtig zu sein. Dies legt eine recht starke Wechselwirkung mit dem Gitter zum Beispiel durch einen Ladungstransfer nahe.

Betrachtet man die hexagonale Symmetrie der Ag(111)-Oberfläche, so ist allerdings nicht direkt ersichtlich, warum es auf allen beobachteten Inseln nur die zwei hier gezeigten Ausrichtungen der dreieckigen Moleküle gibt. Aufgrund der bisherigen Betrachtung wäre eine  $180^\circ$ -Drehung der Moleküle nämlich ebenfalls in jeder Beziehung gleichwertig. Man könnte also vier statt zwei Richtungen der Dreiecke erwarten. Wie bei der in Kapitel 3.5.1 beschriebenen Entstehung des



**Abbildung 4.30 RTM-Topographie von H-TBTQ-A** In (a) sind neben einigen kleinen Inseln zwei längliche Inseln mit unterschiedlicher Orientierung zu sehen. Die Insel links unten weist Seiten in  $[143]$ -,  $[431]$ - und  $[314]$ -Richtung, diejenige rechts oben in  $[134]$ -,  $[314]$ - und  $[413]$ -Richtung auf. (b) und (c) zeigen jeweils einen vergrößerten Ausschnitt, der den eingezeichneten Rechtecken entspricht. Die Richtung nächster Nachbarn ist parallel zu den Seitenkanten der jeweiligen Inseln. Ein Modell der Molekülplatzierung ist rechts oben in den Bildern gezeigt. Scanparameter:  $I = 100 \text{ pA}$ ;  $U = 1 \text{ V}$  in (a),  $U = -500 \text{ mV}$  in (b) und (c)

Moiré-Mustern auf  $\text{gr}/\text{Ir}(111)$ , könnte auch hier die zweite Atomlage unter der Oberfläche eine Rolle spielen. Betrachtet man nämlich die Hohlstellen in der obersten Lage zwischen je drei Ag-Atomen, so kann sich in der Lage direkt darunter entweder ein weiteres Silberatom befinden (hcp-Stapelung) oder es ist dort eine Leerstelle (fcc-Stapelung). In Abbildung 4.30b sind oben die gemessenen Orientierungen der Moleküle und darunter die um  $180^\circ$  gedrehten Moleküle eingezeichnet. Während das Verhältnis zur obersten Atomlage in allen Fällen identisch ist, befindet sich das Zentrum der Moleküle (roter Kreis) im oberen Fall über einem Ag-Atom der zweiten Lage (hcp-Stapelung) während sich in den unteren beiden Fällen kein Ag-Atom der zweiten Lage unter dem Molekül-Zentrum befindet (fcc-Stapelung). Eine Sensitivität der Moleküle für die zweite Lage könnte also die scheinbare Diskrepanz, dass nur zwei Molekülorientierungen be-

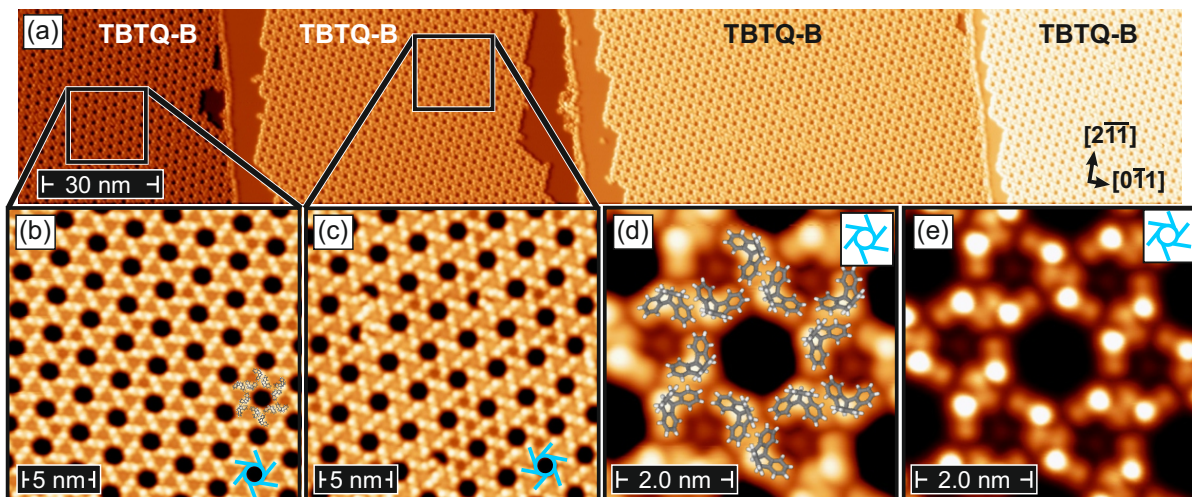


**Abbildung 4.31 Modell der relativen Positionierung der TBTQ-Moleküle auf Ag(111)** (a) Basierend auf Abb. 4.30 werden die Moleküle auf jeweils dem gleichen Adsorptionsplatz gelegt, wodurch sich eine Verdrehung der TBTQ-NN-Richtung zur  $[0\bar{1}1]$ -Richtung des Ag(111)-Substrats ergibt. (b) Skizze zur Erklärung des Nichtvorhandenseins von Molekülen, die im Vergleich mit den beobachteten Molekülen um  $180^\circ$  gedreht sind. Ag(111)-Oberflächenatome sind orange, die der zweiten Lage sind gelb gezeichnet. Die Positionierung im Verhältnis zur obersten Silberschicht ist äquivalent, zur zweiten Schicht jedoch nicht. In diesem Beispiel ist in den oberen Bildern ein Ag-Atom unter dem TBTQ-Zentrum in den unteren Bildern jedoch nicht (rote Kreise).

obachtet werden, erklären. Ein Beispiel, bei dem die zweite Lage in der Tat eine Rolle spielt ist Benzol, welches fcc-Hohlstellen auf der Ag(111)-Oberfläche als Adsorptionsplatz bevorzugt [178]. DFT-Berechnungen für  $C_{60}$  auf Ag(111) haben eine Tendenz zu hcp-Plätzen ergeben [179]. Es sei darauf hingewiesen, dass die genaue Position der Moleküle nicht aus den Messungen hervorgeht. Während Abstand und Drehung bestimmt werden konnten, kann eine Verschiebung der gesamten Struktur im Vergleich zum hier gezeigten Modell nicht ausgeschlossen werden.

Als nächstes wirft Abbildung 4.32 etwas Licht auf die Beschaffenheit der zweiten beobachteten Struktur TBTQ-B. Abbildung 4.32a zeigt dabei einen großen Scan über vier einatomige Ag-Stufen, die jeweils größtenteils mit TBTQ-B bedeckt sind. Die vergrößerten Aufnahmen in Abbildung 4.32b und 4.32c zeigen eine hexagonale Anordnung von Löchern, welche angesichts ihrer Tiefe von ca.  $2,5 \text{ \AA}$  vermutlich bis auf die Silberoberfläche reichen und einen Abstand nächster Nachbarn von  $(2,72 \pm 0,10) \text{ nm}$  haben. Um die Löcher herum sind Dimer-artige Strukturen zu erkennen, die zusammen mit den Löchern ein Windmühlen-artiges Aussehen haben. Ihre Orientierung kann sowohl im Uhrzeigersinn (Abb. 4.32b), als auch gegen den Uhrzeigersinn (Abb. 4.32c) sein. Diese Tendenz ist hellblau unten rechts in die Bilder eingezeichnet.

Eine RTM-Aufnahme im Modus konstanter Höhe ist in Abbildung 4.32e zu sehen. Es sind helle Erhöhungen mit je zwei leicht schräg nach vorne gewinkelten Armen zu sehen. Jede dieser Figuren steht Seite an Seite mit einer weiteren solchen Figur die zur ersten  $180^\circ$  um eine aus der Bildebene senkrecht herausragende Achse gedreht ist. Diese Paare können als Dimere aufgefasst werden. Übertragen auf die Struktur der Moleküle liegt es nahe, von stehenden Molekülen auszugehen, bei denen einer der drei Benzolringe nach oben ausgerichtet hervorsteht, während



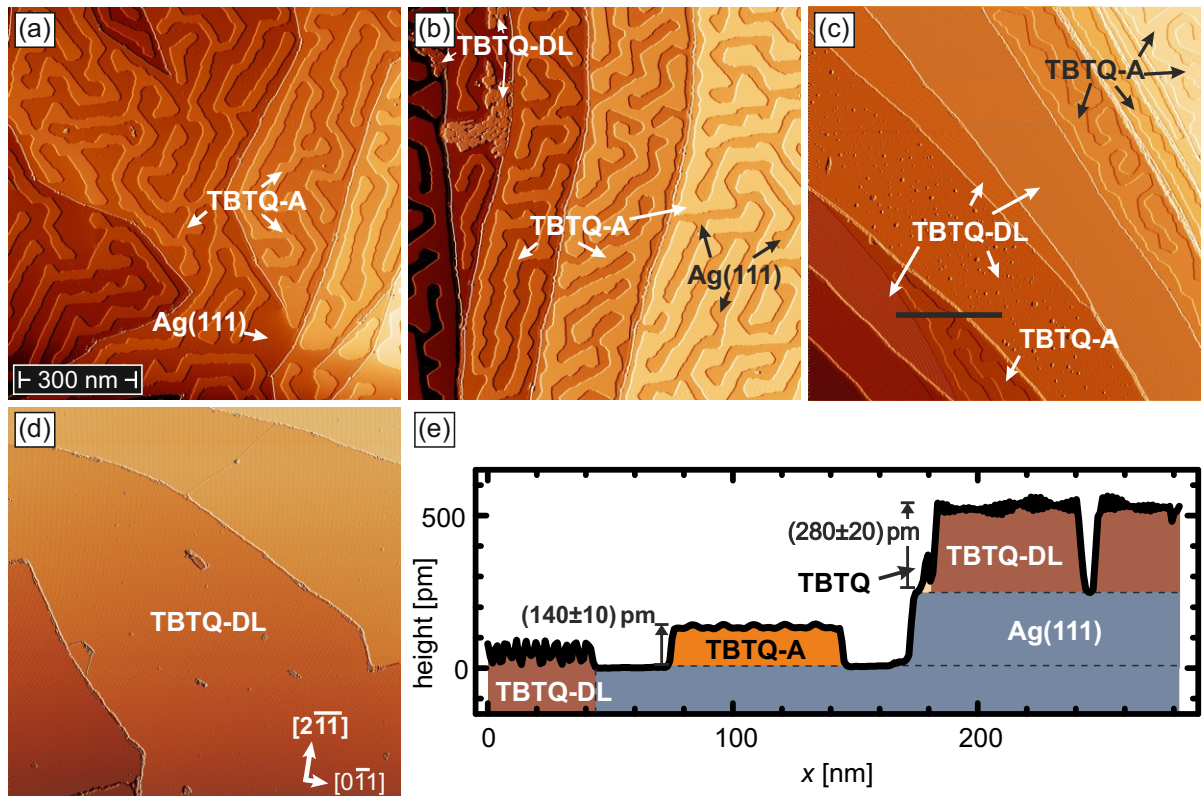
**Abbildung 4.32** Detailaufnahmen der mit H-TBTQ-B bedeckten Oberfläche (a) Großflächige topographische RTM-Bilder von vier Ag(111) Terrassen, die fast vollständig mit TBTQ-Molekülen bedeckt sind. Diese bilden ein löchriges hexagonale Gitter, wobei die Löcher mit Windmühlen-artigen Strukturen umgeben sind, die (b) im Uhrzeigersinn und (c) gegen den Uhrzeigersinn (angedeutet durch die hellblauen Skizzen) angeordnet sind. (d) Detaillierte RTM-Aufnahme der Anordnung aus (b) im Modus konstanter Höhe mit einem vorgeschlagenen eingezeichneten Modell der molekularen Anordnung. (e) RTM-Aufnahme der gleichen Stelle wie in (d) im Modus konstanter Höhe. Scanparameter: (a)–(d):  $I = 100 \text{ pA}$ , (a) und (c):  $U = 1 \text{ V}$ , (b):  $U = -500 \text{ mV}$ , (d) und (e):  $U = 300 \text{ mV}$ .

die zwei verbleibenden Ringe an die Oberfläche gebunden sind. Diese stehende Position würde auch die im Vergleich zu TBTQ-A höheren Inseln erklären. Ein Modell für diese Ausrichtung ist in Abbildung 4.32d eingezeichnet. Die Ringe könnten durch nicht kovalente Wechselwirkungen zusammengehalten werden [160]. Zudem ist denkbar, dass die Dimere sich schon vor dem Aufdampfen (eventuell induziert durch das Erwärmen im Tiegel beim Aufdampfen) bilden und bereits als Dimere auf der Oberfläche auftreffen. Eine eindeutige Aussage über die Beschaffenheit und genaue Orientierung ist allerdings aus diesen Messungen nicht möglich. Weitere experimentelle und theoretische Nachforschungen wären für ein detaillierteres Modell von Nöten.

### 4.6.3 Me-TBTQ auf Ag(111)

Für Me-TBTQ wurde grundsätzlich die gleiche Präparation wie für H-TBTQ verwendet. Lediglich die Tiegel-Temperatur beim Aufdampfen war wegen des geringeren Schmelzpunktes von Me-TBTQ mit  $130^\circ\text{C}$  etwas geringer angesetzt.

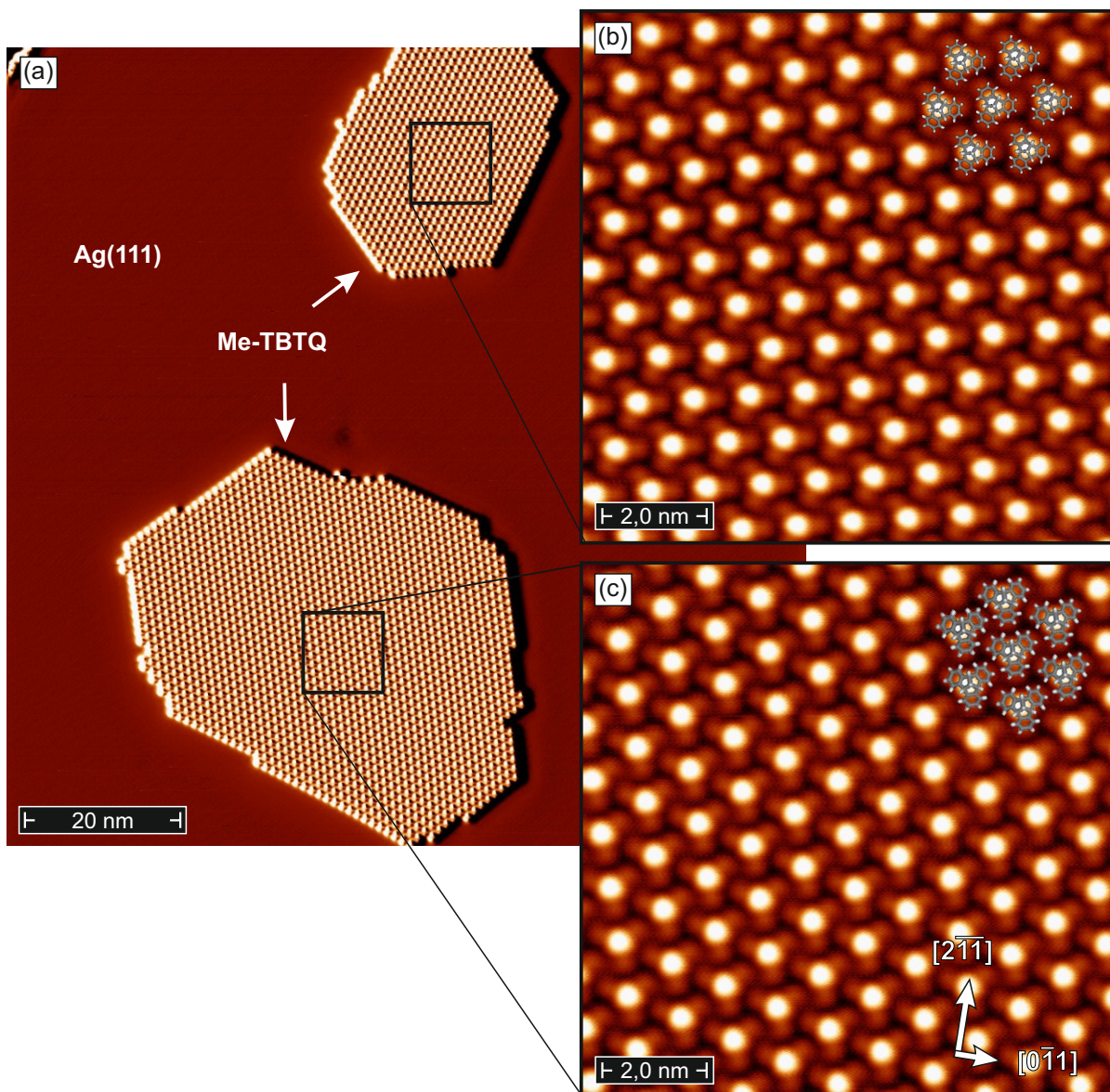
Bei niedriger Aufdampfmenge zeigt Me-TBTQ eine der H-TBTQ-A-Struktur sehr ähnliches Oberfläche aus längeren Inseln. Abbildung 4.33a zeigt mehrere Ag(111)-Terrassen, die mit länglichen Me-TBTQ-Inseln bedeckt sind. Auch hier hat jede Insel 3 Vorzugsrichtungen an denen ihre Kanten ausgerichtet sind. Im Unterschied zu H-TBTQ kommt es aber nicht zur Bildung einer TBTQ-B-Struktur. Es erscheint plausibel, dass die Methyl-Gruppe, welcher größer als ein



**Abbildung 4.33** Großflächige Topographie-Scans der mit verschiedenen Mengen von Me-TBTQ bedeckten Ag(111)-Oberfläche Aufdampfzeiten: (a) 2 min, (b) 4 min, (c) 6 min und (d) 8 min. Bei niedriger Bedeckung ((a) und (b)) sind vornehmlich längliche Inseln, deren Seiten in  $\langle 1\bar{4}3 \rangle$ -Richtung orientiert sind, vorhanden. Bei höherer Bedeckung (ab (b)) ist zunehmend eine Doppellage auszumachen, bis schließlich in (d) nahezu die komplette Oberfläche mit der Doppellage bedeckt ist. (e) Höhenprofil entlang der Linie in (c). Scanparameter:  $U = 1 \text{ V}$ ,  $I = 100 \text{ pA}$ .

einzelnes H-Atom ist, im Zentrum der Moleküle ein Nebeneinanderstehen auf der Oberfläche verhindert. Ebenfalls gegensätzlich zu H-TBTQ, von dem nie Inseln zu sehen waren, die breiter als etwa 50 nm sind, können bei höherer Me-TBTQ-Bedeckung breitere Inseln beobachtet werden (siehe Abb. 4.33b und 4.33c), die schließlich fast eine gesamte Terrasse bedecken. Zusätzlich bildet sich auch eine Doppellage Me-TBTQ. Im Höhenprofil in Abbildung 4.33e ist zu erkennen, dass diese Doppellage mit  $(280 \pm 20) \text{ pm}$  die zweifache Höhe der Me-TBTQ-A-Einzellage, welche sich auf  $(140 \pm 10) \text{ pm}$  bemisst, hat. In Abbildung 4.33b ist bereits nahezu die gesamte Oberfläche mit einer Doppellage Me-TBTQ bedeckt.

Die Aufnahme eines kleineren Bereichs in Abbildung 4.34a zeigt eine Orientierung, wie sie auch für H-TBTQ beobachtet wurde. Hier sind zwei Inseln mit jeweils 3 Vorzugsrichtungen ihrer Kanten zu sehen. Aufgrund der hier besseren Auflösung ist schon hier zu erkennen, dass die Inselkanten den NN-Richtungen der Molekül-Anordnung entsprechen. Ein Blick auf die Abbildungen 4.34b und 4.34c bestätigt dies. Auch in diesem Fall beträgt die Drehung im Vergleich zur NN-Richtung von Ag(111)  $(14 \pm 1)^\circ$ . der gemessene Abstand nächster Nachbarn mit  $(1,05 \pm 0,05) \text{ nm}$



**Abbildung 4.34 RTM-Topographie von H-TBTQ-A** In (a) sind zwei Inseln mit unterschiedlicher Orientierung zu sehen. Die Insel oben weist Seiten in  $[143]$ -,  $[431]$ - und  $[314]$ -Richtung, diejenige unten in  $[134]$ -,  $[314]$ - und  $[413]$ -Richtung auf. (b) und (c) zeigen jeweils einen vergrößerten Ausschnitt, der einem Bereich wie in den eingezeichneten Rechtecken entspricht. Die Richtung nächster Nachbarn ist parallel zu den Seitenkanten der jeweiligen Inseln. Der Einsatz in den Rechteckkästen zeigt ein Modell der auf dem Silber platzierten Moleküle. Scanparameter:  $I = 100 \text{ pA}$ ; (a):  $U = 1 \text{ V}$ , (b) und (c):  $U = -500 \text{ mV}$

und damit auch die hexagonale Gitterkonstante von  $a_{\text{TBTQ,Ag}} = 18,05 \text{ \AA}$  sind ebenfalls identisch. Der Wert der Gitterkonstante eines Me-TBTQ-Einkristalls ist mit  $a_{\text{TBTQ,Me}} = 14,957 \text{ \AA}$  sogar noch etwas kleiner als der von H-TBTQ. Dennoch bleibt die TBTQ-Struktur an die Oberflächenstruktur des Substrats gebunden. Auch hier kann wohl von dem gleichen Modell, wie es in Abbildung 4.31 gezeigt wird, ausgegangen werden.

Ein auffälliger Unterschied ist in Form von deutlich erhöhten Punkten im Zentrum der Moleküle gegeben. Es liegt die Vermutung nahe, dass diese Punkte auf die Methylgruppe im Zentrum des

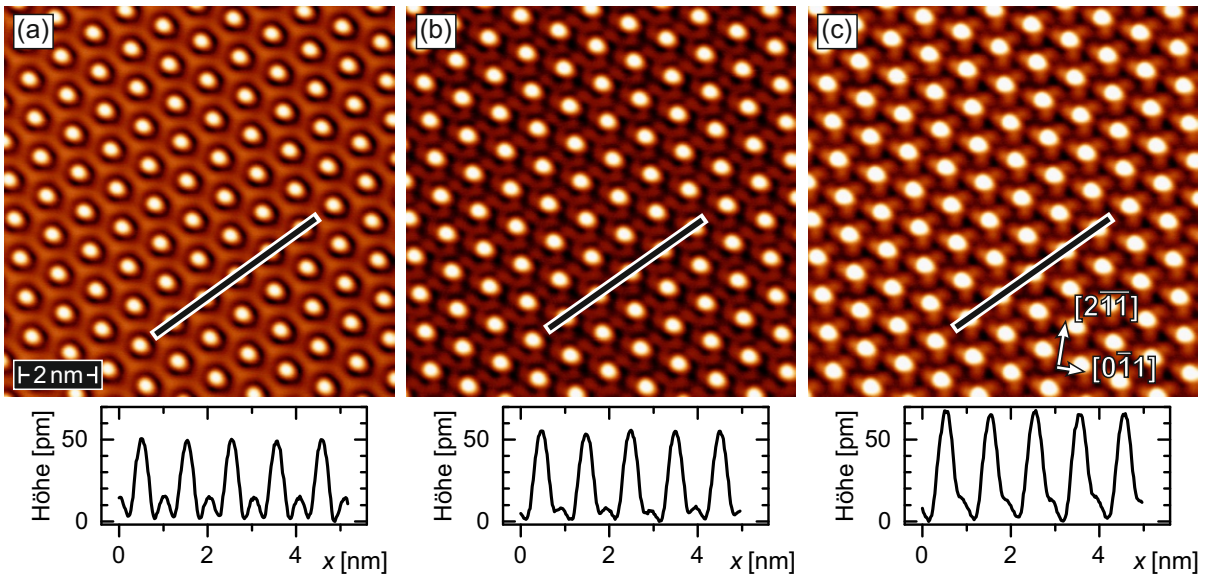


Moleküls, welches hier nach oben ragt, zurückzuführen sind. Zudem sind hier die drei einzelne Arme, die wohl auf die Benzolringe zurückzuführen sind, deutlicher zu erkennen. Der Unterschied im Erscheinungsbild könnte aber grundsätzlich auch mit der Orientierung der Moleküle zusammenhängen. Jaafar *et al.* haben per Rastertunnelmikroskop Sumanen, was eine Schalenförmige Gestalt hat, auf Ag(111) beobachtet [180]. Ist die Molekül-Schale dabei nach oben gerichtet, so erscheint das Molekül im RTM-Bild als gleichmäßiger runder Fleck (entsprechend der runden Form), was an die gleichmäßige Form der dreieckigen H-TBTQ-Moleküle erinnert. Ist die Schale dagegen mit der Öffnung nach unten ausgerichtet, so erscheint das Molekül insgesamt im RTM-Bild niedriger (passend hier zu den im Vergleich zu H-TBTQ-A etwas niedrigeren Me-TBTQ-A-Inseln) und ein erhöhter zentraler Punkt ist umgeben von drei Arm-artigen Features, ähnlich den bei Me-TBTQ beobachteten drei Armen. Dagegen spricht allerdings die an den Benzolringen erhöhte  $\pi$ -Elektronendichte, die für eine stärkere Adsorptionsaffinität sorgen sollte. Letztlich ist aufgrund der RTM-Messungen aber noch keine endgültige Aussage möglich. Weitere Messungen und Berechnungen wären hier nötig.

Die Gestalt der Moleküle ist stark spannungsabhängig. Abbildung 4.35 zeigt die Moleküloberfläche bei drei verschiedenen Spannungen. Die zentrale Methylgruppe steht in allen Fällen hervor, ihre Umgebung erscheint spannungsabhängig aber sehr unterschiedlich. Während bei einer Spannung von 30 mV sowie allen negativen Spannungen die schon aus Abbildung 4.34 bekannte dreiarmlige Form zu beobachten ist, sieht man bei 90 mV einen Übergangszustand, der schließlich bei 150 mV und allen beobachteten höheren Spannungen in eine andere Gestalt übergeht. Hier sind keine Molekül-Arme mehr zu sehen. Neben einem Ring minimaler Höhe um das Molekül-Zentrum herum ist ansonsten ein erhöhter Hintergrund zu sehen. Dies wird durch den geringen Höhenunterschied im Höhenprofil verdeutlicht. Er beträgt etwa 45 pm zwischen Zentrum und dem umgebenden Ring minimaler Höhe und etwa 35 pm zum sonstigen Hintergrund. Bei 30 mV beträgt dieser Unterschied zwischen 65 nm und 70 nm.

Für ein besseres Verständnis der elektronischen Eigenschaften habe ich Quasiteilcheninterferenz im Grenzgebiet zwischen einer Me-TBTQ-Insel und dem Ag(111)Substrat durchgeführt. Die Abbildungen 4.36a–c zeigen solche Messungen, bei denen Elektronen durch Reflexion an der Stufenkante stehende Wellen bilden, deren Wellenfronten parallel zu der Stufe ausgerichtet sind. In den Abbildungen 4.36a–b sind bei Spannungen von 300 mV und 150 mV sowohl auf dem Ag(111)-Substrat als auch auf der Insel Wellen zu sehen, wobei diejenigen auf der Insel eine größere Wellenlänge haben. Zur Verdeutlichung sind die Wellen auch im Höhenprofil senkrecht zu den Wellenfronten von Abbildung 4.36d aufgetragen. Bei einer Spannung von 50 mV sind hingegen auf der Insel keine Wellen mehr zu sehen, während sie auf dem Substrat immer noch deutlich erkennbar sind.

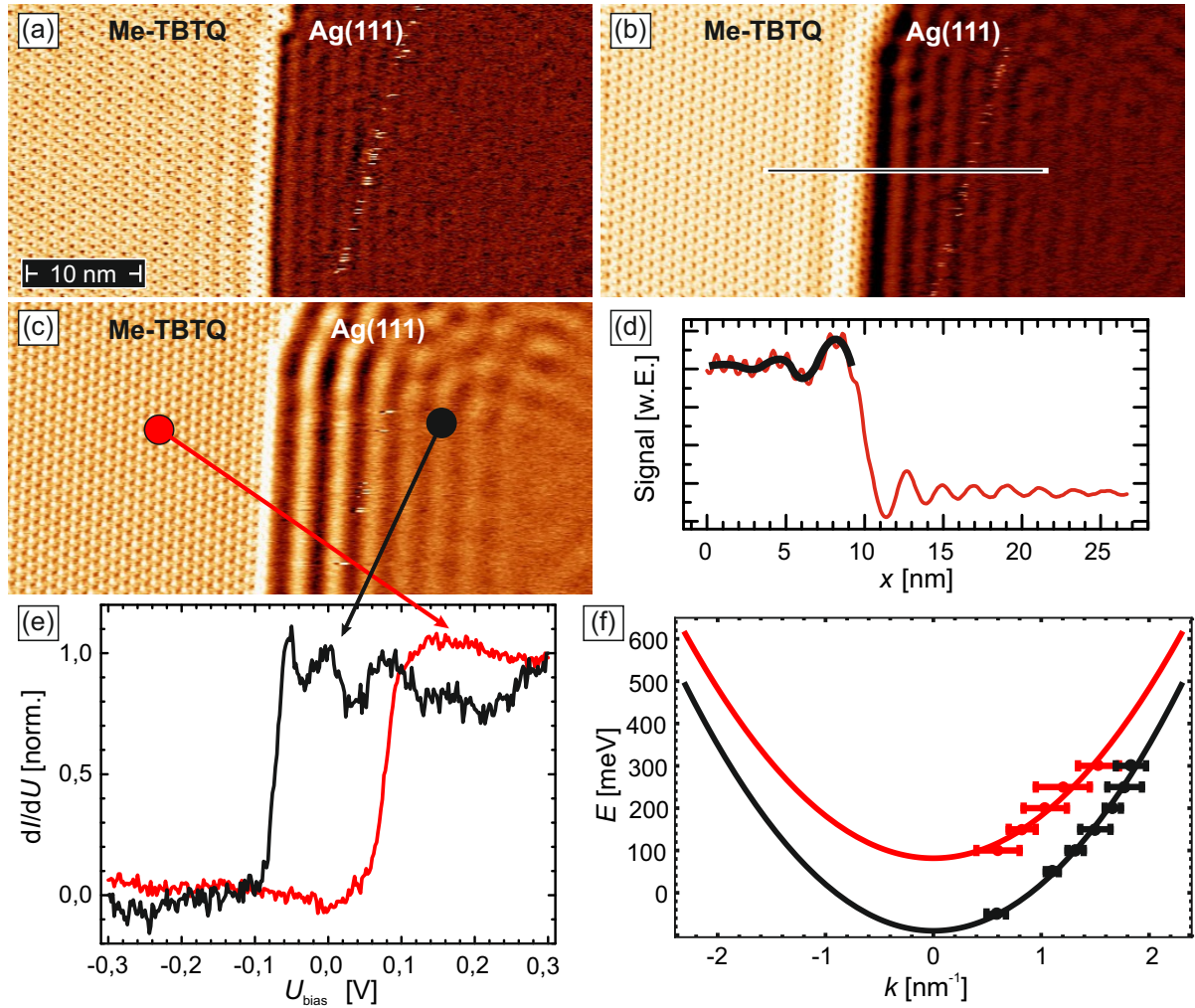
Zur weiteren Aufschlüsselung dieser Beobachtung habe ich Tunnelspektren sowohl auf der Insel



**Abbildung 4.35** Spannungsabhängige RTM-Bilder von Me-TBTQ auf Ag(111) (a):  $U = 150$  mV, (b):  $U = 90$  mV und (c):  $U = 30$  mV. Unten sind jeweils Höhenprofile entlang der eingezeichneten Linien zu sehen. In allen Bildern:  $I_T = 50$  pA

als auch auf dem Substrat aufgenommen, die in Abbildung 4.36e gezeigt werden. Beide Spektren ähneln sich grundsätzlich und enthalten einen sprunghaften Anstieg, der allerdings für die Me-TBTQ-Inseln nach rechts zu höheren Spannungen hin verschoben ist. Die Gestalt des Ag(111)-Spektrums ist wohlbekannt und auf einen Shockley-artigen Oberflächenzustand mit einer parabelförmigen Dispersion, welche ein Minimum bei  $E_1 = eU = -65$  mV hat, und einer effektiven Elektronenmasse von  $m^* = 0,397m_e$  zurückzuführen [181]. Die Maxima und Minima im Verlauf des Spektrums nach Einsatz des Shockley-artigen Zustandes sind mit der Energieabhängigkeit der Wellenlänge erklärbar. Die lokalen Positionen der Interferenzmaxima, die durch Überlagerung der einlaufenden und der von der Stufenkante zurückgestreuten Welle verursacht werden, hängen von der Wellenlänge  $\lambda(E)$  ab. Je nach Tunnelspannung (und damit je nach Energie  $E = eU$ ) befindet sich an einem Ort mal ein Wellenberg und mal ein Wellental oder ein entsprechender Zwischenzustand.

Durch Auftragen der über die QPI-Messung bestimmten Wellenvektoren ergibt sich der in Abbildung 4.36f zu sehende Verlauf. Die Messwerte habe ich mit der parabolischen Funktion  $E = (\hbar k)^2/2m^* + E_{1,2}$  gefittet. Die effektive Masse, die beim Fitten ein freier Parameter war, bleibt mit einem Wert von  $m^* = (0,38 \pm 0,05)m_e$  für beide Kurven gleich. Der Scheitelpunkt der parabolischen Dispersionsrelation für die Messung auf der TBTQ-Insel verschiebt sich aber aufgrund der größeren Wellenlänge im Realraum und damit einer kleineren Wellenzahl im reziproken Raum von  $E_2 = (-63 \pm 6)$  mV auf einen Wert von  $E_2 = (82 \pm 8)$  mV nach oben, was etwa auch der Verschiebung im Tunnelspektrum entspricht. Eine Erklärung für diese Verschiebung könnte ein Ladungstransfer vom Ag(111)-Substrat auf die TBTQ-Moleküle sein. Dadurch wird



**Abbildung 4.36** Quasiteilcheninterferenz an Me-TBTQ-Inselstufenkanten QPI ( $U_{\text{mod}} = 10 \text{ mV}$ ) bei (a)  $U = 300 \text{ mV}$ , (b)  $U = 150 \text{ mV}$  und (c)  $U = 50 \text{ mV}$ . In (a) und (b) sind stehende Wellen sowohl auf dem Ag(111)-Substrat als auch auf der Molekül-Insel zu sehen. In (c) existieren die stehenden Wellen nur auf dem Substrat. (d) Über 50 Zeilen gemittelt Höhenprofil entlang der eingezeichneten Linie in (b) (rote Linie). Die schwarze Linie verdeutlicht den Verlauf der stehende Welle. (e) Tunnelspektroskopie auf dem Ag(111)-Substrat (schwarz) und auf der Me-TBTQ-Insel (rot). (f) Dispersionsrelation, die aus den QPI-Karten von Ag(111) (schwarz) und Me-TBTQ-Inseln (rot) gewonnen wurde mit zusätzlich eingezeichneten Fit-Kurven.

das Fermi-Niveau des Silber abgesenkt und der Oberflächenzustand geleert. Unter der Annahme eines 2D-Eletronengases und der damit verbundenen Energie-unabhängigen Zustandsdichte  $D(E) = m^*/(\hbar^2\pi)$  wird für eine Energiedifferenz  $E_2 - E_1 = 145 \text{ meV}$  ein Elektronentransfer von etwa 0,23 Elektronen pro Me-TBTQ-Molekül benötigt. Entsprechende Messungen auf H-TBTQ ergaben im Rahmen der Genauigkeit das gleiche Ergebnis.

#### 4.6.4 Schlussfolgerungen

Eine RTM-Untersuchung des Aufbaus von Einzellagen H-TBTQ und Me-TBTQ auf Ag(111) ergab geordnete Strukturen ähnlicher Gestalt, die sich aber gerade bei größerer Bedeckung

wahrscheinlich aufgrund des Einflusses der zusätzlichen Methyl-Gruppe von Me-TBTQ auch durchaus unterscheiden. So weist Me-TBTQ nicht die bei H-TBTQ beobachtete Windmühlenartige Struktur auf, bildet aber, anders als H-TBTQ, bei größerer Bedeckung auch breitere Inselnetzwerke, die schließlich fast komplette Ag(111)-Terrassen bedecken und auch zu Doppellagen verwachsen können. Auf den Inselnetzwerken beider Moleküle konnte eine Verschiebung des Ag(111)-Oberflächenzustandes beobachtet werden, was möglicherweise auf einen Ladungstransfer zwischen dem Silber und den Molekülen und damit einem Absenken des Ag-Fermi-Niveaus zurückgeführt werden kann. Von hier an könnten weiterführende Schritte, das Untersuchen größerer Bedeckungen oder das Aufdampfen auf andere Oberflächen sein. Insbesondere Cu(111) könnte eine interessante Möglichkeit sein um TBTQ-Moleküle, deren Wasserstoffatome durch Iod-Atome ersetzt wurden, zu untersuchen und möglicherweise per Ullmann-Reaktion zu manipulieren und zusammenzuführen. Dies wäre ein nächster Schritt hin zu einer Defekt-behafteten Graphen-artigen Oberfläche. Während Ullmann-Kupplung prinzipiell auch durch Erhitzen der mit Molekülen bedeckten Oberfläche denkbar wäre, ist dies für TBTQ-Moleküle wahrscheinlich keine Option, da sie teilweise schon bei Raumtemperatur nach einigen Stunden desorbieren.

# Anhang

## Abbildungsverzeichnis

3.1	Das Graphen-Gitter . . . . .	13
3.2	Dispersionsrelation des Graphen-Wabengitters . . . . .	14
3.3	Modell der Bandstruktur mit Rashba-Aufspaltung . . . . .	19
3.4	Modell der Moiré-Struktur des Graphen auf Ir(111) . . . . .	23
3.5	Interkalation von Pb und Ni unter Graphen . . . . .	27
3.6	Literatur: RTM-Messung gr/Bi/Ir(111)-Oberfläche . . . . .	32
3.7	Modell der Bi-Interkalation . . . . .	33
4.1	Rutter <i>et al.</i> : Quasiteilcheninterferenz einer Doppellage Graphen auf SiC . . . . .	37
4.2	Kristallstruktur von 4H-SiC . . . . .	39
4.3	RTM-Messung der SiC-Oberfläche . . . . .	40
4.4	Beobachtung der Entstehung von Graphen auf SiC mit LEED . . . . .	42
4.5	RTM-Messung der gr/SiC-Oberfläche . . . . .	44
4.6	Quasiteilcheninterferenz auf gr/SiC . . . . .	46
4.7	RTM-Bilder der reinen und der mit Graphen bedeckten Ir(111)-Oberfläche . . . . .	49
4.8	Atomare Auflösung und LEED-Bild der gr/Ir(111)-Oberfläche . . . . .	51
4.9	Rastertunnelspektroskopie auf Ir(111) und gr/Ir(111) . . . . .	53
4.10	Versuch der QPI-Messung auf gr/Ir(111) . . . . .	54
4.11	RTM-Bilder der interkalierten gr/Bi/Ir(111)-Oberfläche . . . . .	57
4.12	RTM-Bild der Grenze zwischen interkalierter gr/Bi/Ir(111)-Oberfläche und gr/Ir(111) bei $T = 40$ K . . . . .	59
4.13	Temperaturabhängigkeit der Versetzungslinien auf gr/Bi/Ir(111) . . . . .	60
4.14	Abhängigkeit der Versetzungslinien auf gr/Bi/Ir(111) vom Tunnelstrom . . . . .	61
4.15	Versuch der QPI-Messung auf gr/Bi/Ir(111) . . . . .	62
4.16	Wachstum von Gadolinium auf W(110) (RTM-Bilder) . . . . .	68
4.17	$dI/dU$ -Karte und RTS . . . . .	70
4.18	Temperaturabhängige RTS auf Gd/W(110) . . . . .	71
4.19	RTM-Topographien und SP- $dI/dU$ -Karten auf Gd/W(110) bei unterschiedlicher Gd-Bedeckung . . . . .	72
4.20	Sechs Kontraststufen bei SP-RTM auf Gd/W(110) . . . . .	74
4.21	Gd/W(110): Streifen auf der $dI/dU$ -Karte . . . . .	75
4.22	Gd/W(110): Messung mit magnetischer und mit nichtmagnetischer Spitze . . . . .	76
4.23	Modulationsamplitude aufgetragen gegen die zugeordnete Orientierung der jeweiligen magnetischen Domäne . . . . .	76
4.24	Überblick Gd:gr/Ir(111) . . . . .	79

4.25	Grenze zwischen Gd:gr/Ir(111) und gr/Ir(111)	80
4.26	Rastertunnelspektroskopie auf Gd:gr/Ir(111)	81
4.27	Versuch der QPI-Messung auf Gd:gr/Ir(111)	82
4.28	TBTQ-Struktur	87
4.29	Großflächige Topographie-Scans der (teilweise) mit H-TBTQ bedeckten Ag(111)- Oberfläche	90
4.30	RTM-Topographie von H-TBTQ-A	92
4.31	Modell der relativen Positionierung der TBTQ-Moleküle auf Ag(111)	93
4.32	Detailaufnahmen der mit H-TBTQ-B bedeckten Oberfläche	94
4.33	Großflächige Topographie-Scans der mit verschiedenen Mengen von Me-TBTQ bedeckten Ag(111)-Oberfläche	95
4.34	RTM-Topographie von Me-TBTQ	96
4.35	Spannungsabhängige RTM-Bilder von Me-TBTQ auf Ag(111)	98
4.36	Quasiteilcheninterferenz an Me-TBTQ-Inselstufenkanten	99

## Abkürzungsverzeichnis

<b>AL</b>	atom layers	Atomlagen
<b>ARPES</b>	angle-resolved photoemission spectroscopy	winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie
<b>BIA</b>	bulk inversion asymmetry	gitterbedingte Asymmetrie
<b>CVD</b>	chemical vapor deposition	chemische Gasphasenabscheidung
<b>DFT</b>	density functional theory	Dichtefunktionaltheorie
<b>fcc</b>	face-centered cubic	kubisch flächenzentriertes Gitter
<b>gr</b>	graphene	Graphen
<b>hcp</b>	hexagonal close-packed	hexagonal dichteste Kugelpackung
<b>HREELS</b>	high-resolution electron-energy-loss spectroscopy	Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie
<b>IIA</b>	interface inversion asymmetry	grenzflächenbedingte Asymmetrie
<b>LEED</b>	low-energy electron diffraction	Beugung niederenergetischer Elektronen
<b>LEEM</b>	low-energy electron microscopy	niederenergetische Elektronenmikroskopie
<b>Me</b>	methyl	Methyl
<b>PEEM</b>	photoemission electron microscopy	Photoemissionselektronenmikroskopie
<b>QPI</b>	quasiparticle interference	Quasiteilchen-Interferenz
<b>SIA</b>	structure inversion asymmetry	strukturelle Inversionsasymmetrie
<b>SOC</b>	spin-orbit coupling	Spin-Bahn-Kopplung
<b>STM/RTM</b>	scanning tunneling microscope/microscopy	Rastertunnelmikroskop(ie)
<b>STS/RTS</b>	scanning tunneling spectroscopy	Rastertunnelspektroskopie
<b>TBTQ</b>	Tribenzotriquinacene	Tribenzotriquinacen
<b>TPG</b>	temperature programmed growth	Temperaturprogrammiertes Wachstum
<b>UHV</b>	ultra-high vacuum	Ultrahochvakuum



## Verzeichnis eigener Publikationen

- P.-J. Hsu, T. Maurerer, M. Vogt, J.J. Wang, J.S. Oh, S.-W. Cheong, M. Bode, und W. Wu: „Hysteretic melting transition of a soliton lattice in a commensurate charge modulation“. *Phys. Rev. Lett.* **111**, 266401 (2013).
- P.-J. Hsu, J. Kügel, J. Kemmer, F. Parisen Toldin, T. Maurerer, M. Vogt, F. Assaad, und M. Bode: „Coexistence of charge and ferromagnetic order in fcc Fe“. *Nature Comm.* **7**, 10949 (2016).
- T. Maurerer, M. Vogt, P.-J. Hsu, G.L. Pascut, K. Haule, V. Kiryukhin, J. Yang, S.-W. Cheong, W. Wu, und M. Bode: „Visualizing anisotropic propagation of stripe domain walls in staircase-like transitions of IrTe<sub>2</sub>“. *Phys. Rev. B* **94**, 014106 (2016).
- A. Krönlein, M. Schmitt, M. Hoffmann, J. Kemmer, N. Seubert, M. Vogt, J. Küspert, M. Böhme, B. Alonazi, J. Kügel, H.A. Albrithen, und M. Bode: „Magnetic Ground State Stabilized by Three-Site Interactions: Fe/Rh(111)“. *Phys. Rev. Lett.* **120**, 207202 (2018).
- S. Schreyeck, K. Brunner, L.W. Molenkamp, G. Karczewski, M. Schmitt, P. Sessi, M. Vogt, S. Wilfert, A.B. Odobesko, und M. Bode: „Breaking crystalline symmetry of epitaxial SnTe films by strain“. *Phys. Rev. Mat.* **3**, 024203 (2019).
- M. Vogt, R. Buschmann, S. Toksabay, M. Schmitt, M. Schwab, M. Bode, und A. Krueger: „Self-Assembly and Electronic Structure of Tribenzotriquinacenes on Ag (111)“. *Journal of Physical Chemistry C* **123**, 5469 (2019).
- A. B. Odobesko, S. Haldar, S. Wilfert, J. Hagen, J. Jung, N. Schmidt, P. Sessi, M. Vogt, S. Heinze, und M. Bode: „On the preparation and electronic properties of clean superconducting Nb(110) surfaces“. *Phys. Rev. B* **99**, 115437 (2019).
- M. Schmitt, P. Moras, G. Bihlmayer, R. Côtakis, M. Vogt, J. Kemmer, A. Belabbes, P.M. Sheverdyeva, A.K. Kundu, C. Carbone, S. Blügel, und M. Bode: „Indirect Chiral Magnetic Exchange through Dzyaloshinskii-Moriya-Enhanced RKKY Interactions in Manganese Oxide Chains on Ir(100)“. *Nature Comm.* **10**, 2610 (2019).
- M. Schmitt, C. H. Park, P. Weber, A. Jäger, J. Kemmer, M. Vogt, und M. Bode: „Structural and magnetic properties of 3d transition metal oxide chains on the (001) surfaces of Ir and Pt“. *Phys. Rev. B* (eingereicht).



## Literatur

- [1] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang et al.: „Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene“. *Science* **315**.5817, 1379 (2007) (siehe S. 1).
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al.: „Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene“. *Nature* **438**.7065, 197–200 (Nov. 2005) (siehe S. 1).
- [3] Nathaniel M. Gabor, Justin C. W. Song, Qiong Ma et al.: „Hot Carrier–Assisted Intrinsic Photoresponse in Graphene“. *Science* **334**.6056, 648–652 (2011) (siehe S. 1).
- [4] P. R. Wallace: „The Band Theory of Graphite“. *Phys. Rev.* **71**, 622–634 (Mai 1947) (siehe S. 1, 12).
- [5] C. L. Kane und E. J. Mele: „Quantum Spin Hall Effect in Graphene“. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 226801 (Nov. 2005) (siehe S. 1, 19, 28).
- [6] Emmanuel I. Rashba: „Graphene with structure-induced spin-orbit coupling: Spin-polarized states, spin zero modes, and quantum Hall effect“. *Phys. Rev. B* **79**, 161409 (Apr. 2009) (siehe S. 1, 19, 20).
- [7] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber et al.: „Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy“. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57–61 (Juli 1982) (siehe S. 3).
- [8] Gerd Binnig und Heinrich Rohrer: „Scanning tunneling microscopy—from birth to adolescence“. *Rev. Mod. Phys.* **59**, 615–625 (Juli 1987) (siehe S. 3).
- [9] G. Binnig und H. Rohrer: „Scanning Tunneling Microscopy - From Birth to Adolescence“. *Nobel Lectures, Physics.* (1986), S. 389–409 (siehe S. 3).
- [10] R. Wiesendanger: „Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy“. Cambridge University Press (1998) (siehe S. 3, 6).
- [11] C. Hamann und M. Hietschold: „Raster-Tunnel-Mikroskopie“. Berlin, Deutschland: Akademie Verlag (1991) (siehe S. 4).
- [12] J. Bardeen: „Tunneling from a many-particle point of view“. *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57–59 (1961) (siehe S. 4).
- [13] C. Julian Chen: „Introduction to Scanning Tunneling Microscopy“. Oxford University Press (2008) (siehe S. 4–6, 8).

- [14] J. Tersoff und D. R. Hamann: „Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope“. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998–2001 (Juni 1983) (siehe S. 5).
- [15] J. Tersoff und D. R. Hamann: „Theory of the scanning tunneling microscope“. *Phys. Rev. B* **31**, 805–813 (Jan. 1985) (siehe S. 5).
- [16] V. M. Hallmark, S. Chiang, J. F. Rabolt et al.: „Observation of Atomic Corrugation on Au(111) by Scanning Tunneling Microscopy“. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2879–2882 (Dez. 1987) (siehe S. 5).
- [17] C. J. Chen: „Origin of atomic resolution on metal surfaces in scanning tunneling microscopy“. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 448–451 (Juli 1990) (siehe S. 5).
- [18] Shuhei Ohnishi und Masaru Tsukada: „Molecular orbital theory for the scanning tunneling microscopy“. *Solid State Communications* **71.5**, 391–394 (1989) (siehe S. 5).
- [19] Pierre Mallet, Iván Brihuega, Vladimir Cherkez et al.: „Friedel oscillations in graphene-based systems probed by Scanning Tunneling Microscopy“. *Comptes Rendus Physique* **17.3**. Physique de la matière condensée au XXIe siècle: l’héritage de Jacques Friedel, 294–301 (2016) (siehe S. 7).
- [20] J. Friedel: „Metallic alloys“. *Il Nuovo Cimento (1955-1965)* **7.2**, 287–311 (Sep. 1958) (siehe S. 7).
- [21] M. F. Crommie, C. P. Lutz und D. M. Eigler: „Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas“. *Nature* **363**, 524–527 (1993) (siehe S. 7).
- [22] M Bode: „Spin-polarized scanning tunnelling microscopy“. *Reports on Progress in Physics* **66.4**, 523–582 (März 2003) (siehe S. 7, 8).
- [23] Christian Krammel: „Entwicklung, Aufbau und Charakterisierung eines Rastertunnelmikroskops“. Masterarbeit. Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2013) (siehe S. 9).
- [24] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres et al.: „The electronic properties of graphene“. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109–162 (Jan. 2009) (siehe S. 12–14).
- [25] Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W. Kysar et al.: „Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene“. *Science* **321.5887**, 385–388 (2008) (siehe S. 12).
- [26] Alexander Grüneis: „Synthesis and electronic properties of chemically functionalized graphene on metal surfaces“. *Journal of Physics: Condensed Matter* **25.4**, 043001 (2013) (siehe S. 13, 21).
- [27] Hermann Haken und Hans Christoph Wolf: „Atom- und Quantenphysik“. Springer-Verlag (2004) (siehe S. 15, 86).

- [28] Rudolph Gross und Achim Marx: „Festkörperphysik“. De Gruyter (2018) (siehe S. 15, 17, 18, 86).
- [29] Torsten Fließbach: „Elektrodynamik - Lehrbuch zur Theoretischen Physik II“. Spektrum Akademischer Verlag (2008) (siehe S. 15).
- [30] L. H. Thomas: „The Motion of the Spinning Electron“. *Nature* **117**, 514 (Apr. 1926) (siehe S. 16, 17).
- [31] Thomas L. H.: „The kinematics of an electron with an axis“. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **3.13**, 1–22 (1927) (siehe S. 16).
- [32] John David Jackson: „Classical Electrodynamics“. John Wiley & Sons (1962) (siehe S. 16).
- [33] Andrzej Dragan und Tomasz Odrzygóźdź: „Half-page derivation of the Thomas precession“. *ArXiv e-prints*, arXiv:1211.1854, arXiv:1211.1854 (Nov. 2012) (siehe S. 16).
- [34] „The quantum theory of the electron“. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **117.778**, 610–624 (1928) (siehe S. 17).
- [35] Roland Winkler: „Spin-Orbit Coupling Effects in Two-Dimensional Electron and Hole Systems“. Springer-Verlag (2003) (siehe S. 17, 18).
- [36] 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) (siehe S. 18).
- [37] 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 (Okt. 1996) (siehe S. 18).
- [38] G. Dresselhaus: „Spin-Orbit Coupling Effects in Zinc Blende Structures“. *Phys. Rev.* **100**, 580–586 (Okt. 1955) (siehe S. 18).
- [39] Th. Schäpers, J. Knobbe und V. A. Guzenko: „Effect of Rashba spin-orbit coupling on magnetotransport in InGaAs/InP quantum wire structures“. *Phys. Rev. B* **69**, 235323 (Juni 2004) (siehe S. 18).
- [40] U. Rössler und J. Kainz: „Microscopic interface asymmetry and spin-splitting of electron subbands in semiconductor quantum structures“. *Solid State Communications* **121.6**, 313–316 (2002) (siehe S. 18).
- [41] Marcus Heide: „Magnetic domain walls in ultrathin films: Contribution of the Dzyaloshinsky-Moriya interaction“. Diss. RWTH Aachen (2006) (siehe S. 18, 73).

- [42] J. C. Boettger und S. B. Trickey: „First-principles calculation of the spin-orbit splitting in graphene“. *Phys. Rev. B* **75**, 121402 (März 2007) (siehe S. 20).
- [43] M. Gmitra, S. Konschuh, C. Ertler et al.: „Band-structure topologies of graphene: Spin-orbit coupling effects from first principles“. *Phys. Rev. B* **80**, 235431 (Dez. 2009) (siehe S. 20).
- [44] Samir Abdelouahed, A. Ernst, J. Henk et al.: „Spin-split electronic states in graphene: Effects due to lattice deformation, Rashba effect, and adatoms by first principles“. *Phys. Rev. B* **82**, 125424 (Sep. 2010) (siehe S. 20).
- [45] D. Marchenko, A. Varykhalov, M.R. Scholz et al.: „Giant Rashba splitting in graphene due to hybridization with gold“. *Nat Commun* **3**, 1232 (Nov. 2012) (siehe S. 20, 28–30).
- [46] D. Marchenko, J. Sánchez-Barriga, M. R. Scholz et al.: „Spin splitting of Dirac fermions in aligned and rotated graphene on Ir(111)“. *Phys. Rev. B* **87**, 115426 (März 2013) (siehe S. 20, 21, 52).
- [47] A. Varykhalov, J. Sánchez-Barriga, A. M. Shikin et al.: „Electronic and Magnetic Properties of Quasifreestanding Graphene on Ni“. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 157601 (Okt. 2008) (siehe S. 20, 21, 29).
- [48] J.C. Shelton, H.R. Patil und J.M. Blakely: „Equilibrium segregation of carbon to a nickel (111) surface: A surface phase transition“. *Surface Science* **43.2**, 493–520 (1974) (siehe S. 21).
- [49] M. Eizenberg und J.M. Blakely: „Carbon monolayer phase condensation on Ni(111)“. *Surface Science* **82.1**, 228–236 (1979) (siehe S. 21).
- [50] Jiaming Song, Matthias Bernien, Chii-Bin Wu et al.: „Tuning the Electronic Properties of Rotated Graphene on Ni(111) by Nickel Carbide Intercalation“. *J. Phys. Chem. C* **120.3**, 1546–1555 (Jan. 2016) (siehe S. 21).
- [51] Y. Gamo, A. Nagashima, M. Wakabayashi et al.: „Atomic structure of monolayer graphite formed on Ni(111)“. *Surface Science* **374.1**, 61–64 (1997) (siehe S. 21).
- [52] A. Nagashima, N. Tejima und C. Oshima: „Electronic states of the pristine and alkali-metal-intercalated monolayer graphite/Ni(111) systems“. *Phys. Rev. B* **50**, 17487–17495 (Dez. 1994) (siehe S. 21).
- [53] Yu. S. Dedkov, A. M. Shikin, V. K. Adamchuk et al.: „Intercalation of copper underneath a monolayer of graphite on Ni(111)“. *Phys. Rev. B* **64**, 035405 (Juni 2001) (siehe S. 21, 28).
- [54] Yu. S. Dedkov, M. Fonin, U. Rüdiger et al.: „Rashba Effect in the Graphene/Ni(111) System“. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 107602 (März 2008) (siehe S. 21).

- [55] Yu. S. Dedkov, M. Fonin, U. Rüdiger et al.: „Graphene-protected iron layer on Ni(111)“. *Applied Physics Letters* **93.2**, 022509 (2008) (siehe S. 21).
- [56] Li Gao, Jeffrey R. Guest und Nathan P. Guisinger: „Epitaxial Graphene on Cu(111)“. *Nano Letters* **10.9**. PMID: 20677798, 3512–3516 (2010) (siehe S. 21).
- [57] Minbok Jung, So-Dam Sohn, Jonghyun Park et al.: „Fingerprints of Multiple Electron Scatterings in Single-Layer Graphene“. *Scientific Reports* **6**, 22570– (Feb. 2016) (siehe S. 21, 38).
- [58] A. Varykhalov und O. Rader: „Graphene grown on Co(0001) films and islands: Electronic structure and its precise magnetization dependence“. *Phys. Rev. B* **80**, 035437 (Juli 2009) (siehe S. 21).
- [59] N. A. Vinogradov, A. A. Zakharov, V. Kocovski et al.: „Formation and Structure of Graphene Waves on Fe(110)“. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 026101 (Juli 2012) (siehe S. 21).
- [60] Soon-Yong Kwon, Cristian V. Ciobanu, Vania Petrova et al.: „Growth of Semiconducting Graphene on Palladium“. *Nano Letters* **9.12**. PMID: 19995079, 3985–3990 (2009) (siehe S. 21).
- [61] E. N. Voloshina, Yu. S. Dedkov, S. Torbrügge et al.: „Graphene on Rh(111): Scanning tunneling and atomic force microscopies studies“. *Applied Physics Letters* **100.24**, 241606 (2012) (siehe S. 21).
- [62] D. Martoccia, P. R. Willmott, T. Brugger et al.: „Graphene on Ru(0001): A  $25 \times 25$  Supercell“. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 126102 (Sep. 2008) (siehe S. 21).
- [63] Peter W. Sutter, Jan-Ingo Flege und Eli A. Sutter: „Epitaxial graphene on ruthenium“. *Nature Materials* **7**, 406 (Apr. 2008) (siehe S. 21, 25).
- [64] C Enderlein, Y S Kim, A Bostwick et al.: „The formation of an energy gap in graphene on ruthenium by controlling the interface“. *New Journal of Physics* **12.3**, 033014 (März 2010) (siehe S. 21).
- [65] Li Jin, Qiang Fu, Yang Yang et al.: „A comparative study of intercalation mechanism at graphene/Ru(0001) interface“. *Surface Science* **617**, 81–86 (2013) (siehe S. 21, 25, 27, 28).
- [66] Elena Voloshina, Nikolai Berdunov und Yuriy Dedkov: „Restoring a nearly free-standing character of graphene on Ru(0001) by oxygen intercalation“. *Scientific Reports* **6**, 20285– (Dez. 2015) (siehe S. 21).
- [67] S. Marchini, S. Günther und J. Wintterlin: „Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru(0001)“. *Phys. Rev. B* **76**, 075429 (Aug. 2007) (siehe S. 21).

- [68] A. L. Vázquez de Parga, F. Calleja, B. Borca et al.: „Periodically Rippled Graphene: Growth and Spatially Resolved Electronic Structure“. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 056807 (Feb. 2008) (siehe S. 21).
- [69] Johann Coraux, Alpha T. N'Diaye, Carsten Busse et al.: „Structural Coherency of Graphene on Ir(111)“. *Nano Letters* **8.2**, 565–570 (2008) (siehe S. 21, 22, 24).
- [70] Alpha T. N'Diaye, Sebastian Bleikamp, Peter J. Feibelman et al.: „Two-Dimensional Ir Cluster Lattice on a Graphene Moiré on Ir(111)“. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 215501 (Nov. 2006) (siehe S. 21).
- [71] Alpha T N'Diaye, Johann Coraux, Tim N Plasa et al.: „Structure of epitaxial graphene on Ir(111)“. *New Journal of Physics* **10.4**, 043033 (2008) (siehe S. 21, 23, 24, 43, 48, 50, 52, 53, 56, 58, 59).
- [72] Carsten Busse, Predrag Lazić, Rabie Djemour et al.: „Graphene on Ir(111): Physisorption with Chemical Modulation“. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 036101 (Juli 2011) (siehe S. 21).
- [73] H. Hattab, A. T. N'Diaye, D. Wall et al.: „Growth temperature dependent graphene alignment on Ir(111)“. *Applied Physics Letters* **98.14**, 141903 (2011) (siehe S. 21, 24, 52).
- [74] S. J. Altenburg, J. Kröger, T. O. Wehling et al.: „Local Gating of an Ir(111) Surface Resonance by Graphene Islands“. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 206805 (Mai 2012) (siehe S. 21, 53, 55).
- [75] Peter Sutter, Jerzy T. Sadowski und Eli Sutter: „Graphene on Pt(111): Growth and substrate interaction“. *Phys. Rev. B* **80**, 245411 (Dez. 2009) (siehe S. 21).
- [76] M. Gao, Y. Pan, L. Huang et al.: „Epitaxial growth and structural property of graphene on Pt(111)“. *Applied Physics Letters* **98.3**, 033101, 033101 (2011) (siehe S. 21).
- [77] T.A. Land, T. Michely, R.J. Behm et al.: „STM investigation of single layer graphite structures produced on Pt(111) by hydrocarbon decomposition“. *Surface Science* **264.3**, 261–270 (1992) (siehe S. 21).
- [78] Hirokazu Ueta, Morihiko Saida, Chikara Nakai et al.: „Highly oriented monolayer graphite formation on Pt(111) by a supersonic methane beam“. *Surface Science* **560.1**, 183–190 (2004) (siehe S. 21).
- [79] Muriel Sicot, Philipp Leicht, Andreas Zusan et al.: „Size-Selected Epitaxial Nanoislands Underneath Graphene Moiré on Rh(111)“. *ACS Nano* **6.1**. PMID: 22214768, 151–158 (2012) (siehe S. 21, 26).



- [80] A. M. Shikin, G. V. Prudnikova, V. K. Adamchuk et al.: „Surface intercalation of gold underneath a graphite monolayer on Ni(111) studied by angle-resolved photoemission and high-resolution electron-energy-loss spectroscopy“. *Phys. Rev. B* **62**, 13202–13208 (Nov. 2000) (siehe S. 21, 28, 29).
- [81] Johann Coraux, Alpha T N’Diaye, Martin Engler et al.: „Growth of graphene on Ir(111)“. *New Journal of Physics* **11.2**, 023006 (2009) (siehe S. 22, 24, 25).
- [82] B.E Nieuwenhuys, D.I Hagen, G Rovida et al.: „LEED, AES and thermal desorption studies of chemisorbed Hydrogen and hydrocarbons (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) on the (111) and stepped [6(111) × (100)] iridium crystal surfaces; comparison with platinum“. *Surface Science* **59.1**, 155–176 (1976) (siehe S. 22).
- [83] Martin Schmitt: „Studien der Interkalation von Gd auf Graphen/Ir(111)“. Masterarbeit. Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2015) (siehe S. 22, 78, 80).
- [84] Matthias Batzill: „The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects“. *Surface Science Reports* **67.3**, 83–115 (2012) (siehe S. 24).
- [85] Lei Meng, Rongting Wu, Lizhi Zhang et al.: „Multi-oriented moiré superstructures of graphene on Ir(111): experimental observations and theoretical models“. *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 314214 (Juli 2012) (siehe S. 24, 52).
- [86] I. Pletikosić, M. Kralj, P. Pervan et al.: „Dirac Cones and Minigaps for Graphene on Ir(111)“. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 056808 (Feb. 2009) (siehe S. 24, 25, 52, 84).
- [87] Peter J. Feibelman: „Pinning of graphene to Ir(111) by flat Ir dots“. *Phys. Rev. B* **77**, 165419 (Apr. 2008) (siehe S. 24).
- [88] Stig Helveg, Carlos López-Cartes, Jens Sehested et al.: „Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth“. *Nature* **427**, 426 (Jan. 2004) (siehe S. 25).
- [89] Yi Cui, Junfeng Gao, Li Jin et al.: „An exchange intercalation mechanism for the formation of a two-dimensional Si structure underneath graphene“. *Nano Research* **5.5**, 352–360 (Mai 2012) (siehe S. 26, 28).
- [90] Jayeeta Lahiri und Matthias Batzill: „Graphene destruction by metal-carbide formation: An approach for patterning of metal-supported graphene“. *Applied Physics Letters* **97.2**, 023102 (2010) (siehe S. 26).
- [91] Xiaojie Liu, C. Z. Wang, M. Hupalo et al.: „Metals on graphene: correlation between adatom adsorption behavior and growth morphology“. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 9157–9166 (2012) (siehe S. 26).

- [92] D. W. Boukhvalov und M. I. Katsnelson: „Destruction of graphene by metal adatoms“. *Applied Physics Letters* **95.2**, 023109 (2009) (siehe S. 27).
- [93] M. Petrović, I. Šrut Rakić, S. Runte et al.: „The mechanism of caesium intercalation of graphene“. *Nature Communications* **4**, 2772– (Nov. 2013) (siehe S. 27).
- [94] S. Vlais, A. Kimouche, J. Coraux et al.: „Cobalt intercalation at the graphene/iridium(111) interface: Influence of rotational domains, wrinkles, and atomic steps“. *Applied Physics Letters* **104.10**, 101602, 101602 (2014) (siehe S. 27).
- [95] C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki et al.: „Quasi-Free-Standing Epitaxial Graphene on SiC Obtained by Hydrogen Intercalation“. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 246804 (Dez. 2009) (siehe S. 28).
- [96] Régis Decker, Jens Brede, Nicolae Atodiressei et al.: „Atomic-scale magnetism of cobalt-intercalated graphene“. *Phys. Rev. B* **87**, 041403 (Jan. 2013) (siehe S. 28).
- [97] M. Weser, E. N. Voloshina, K. Horn et al.: „Electronic structure and magnetic properties of the graphene/Fe/Ni(111) intercalation-like system“. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 7534–7539 (2011) (siehe S. 28).
- [98] Jens Brede, Jagoda Sławińska, Mikel Abadia et al.: „Tuning the Graphene on Ir(111) adsorption regime by Fe/Ir surface-alloying“. *2D Materials* **4.1**, 015016 (Nov. 2016) (siehe S. 28).
- [99] Luis Brey: „Spin-orbit coupling in graphene induced by adatoms with outer-shell  $p$  orbitals“. *Phys. Rev. B* **92**, 235444 (Dez. 2015) (siehe S. 28).
- [100] Jonas Warmuth, Albert Bruix, Matteo Michiardi et al.: „Band-gap engineering by Bi intercalation of graphene on Ir(111)“. *Phys. Rev. B* **93**, 165437 (Apr. 2016) (siehe S. 28, 32, 33, 48, 56, 58, 59, 84).
- [101] Alexander M Shikin, Artem G Rybkin, Dmitry Marchenko et al.: „Induced spin-orbit splitting in graphene: the role of atomic number of the intercalated metal and  $\pi$ -d hybridization“. *New Journal of Physics* **15.1**, 013016 (Jan. 2013) (siehe S. 28).
- [102] I. I. Klimovskikh, O. Vilkov, D. Yu. Usachov et al.: „Variation of the character of spin-orbit interaction by Pt intercalation underneath graphene on Ir(111)“. *Phys. Rev. B* **92**, 165402 (Okt. 2015) (siehe S. 28).
- [103] Fabian Calleja, Hector Ochoa, Manuela Garnica et al.: „Spatial variation of a giant spin-orbit effect induces electron confinement in graphene on Pb islands“. *Nat Phys* **11.1**, 43–47 (Jan. 2015) (siehe S. 28, 31).

- [104] Ilya I. Klimovskikh, Mikhail M. Otrokov, Vladimir Yu. Voroshnin et al.: „Spin–Orbit Coupling Induced Gap in Graphene on Pt(111) with Intercalated Pb Monolayer“. *ACS Nano* **11.1**. PMID: 28005333, 368–374 (2017) (siehe S. 28, 31).
- [105] S. Y. Zhou, G.-H. Gweon, A. V. Fedorov et al.: „Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene“. *Nature Materials* **6**, 770 (Juni 2007) (siehe S. 28).
- [106] A A Rybkina, A G Rybkin, V K Adamchuk et al.: „The graphene/Au/Ni interface and its application in the construction of a graphene spin filter“. *Nanotechnology* **24.29**, 295201 (Juni 2013) (siehe S. 28).
- [107] Philipp Leicht, Lukas Zielke, Samuel Bouvron et al.: „In situ Fabrication Of Quasi-Free-Standing Epitaxial Graphene Nanoflakes On Gold“. *ACS Nano* **8**, 3735–3742 (Apr. 2014) (siehe S. 30).
- [108] Philipp Leicht, Julia Tesch, Samuel Bouvron et al.: „Rashba splitting of graphene-covered Au(111) revealed by quasiparticle interference mapping“. *Phys. Rev. B* **90**, 241406 (Dez. 2014) (siehe S. 30, 38).
- [109] E.V. Zhizhin, A. Varykhalov, A.G. Rybkin et al.: „Spin splitting of Dirac fermions in graphene on Ni intercalated with alloy of Bi and Au“. *Carbon* **93**, 984–996 (Juni 2015) (siehe S. 30).
- [110] Elena Voloshina und Yuriy Dedkov: „Realistic Large-Scale Modeling of Rashba and Induced Spin-Orbit Effects in Graphene/High-Z-Metal Systems“. *Advanced Theory and Simulations* **1.10**, 1800063 (2018) (siehe S. 30, 32).
- [111] Yuriy Dedkov und Elena Voloshina: „Comment on “Spin–Orbit Coupling Induced Gap in Graphene on Pt(111) with Intercalated Pb Monolayer”“. *ACS Nano* **11.11**. PMID: 29099574, 10627–10629 (2017) (siehe S. 31).
- [112] Ilya I. Klimovskikh, Mikhail M. Otrokov, Vladimir Yu. Voroshnin et al.: „Reply to “Comment on ‘Spin–Orbit Coupling Induced Gap in Graphene on Pt(111) with Intercalated Pb Monolayer’”“. *ACS Nano* **11.11**. PMID: 29099573, 10630–10632 (2017) (siehe S. 31).
- [113] D. A. Estyunin, I. I. Klimovskikh, V. Yu. Voroshnin et al.: „Formation of a quasi-free-standing graphene with a band gap at the dirac point by Pb atoms intercalation under graphene on Re(0001)“. *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **125.5**, 762–767 (Nov. 2017) (siehe S. 31).
- [114] M M Otrokov, I I Klimovskikh, F Calleja et al.: „Evidence of large spin-orbit coupling effects in quasi-free-standing graphene on Pb/Ir(1 1 1)“. *2D Materials* **5.3**, 035029 (Juni 2018) (siehe S. 32, 38, 84).

- [115] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez et al.: „WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology“. *Review of Scientific Instruments* **78.1**, 013705, 013705 (2007) (siehe S. 35).
- [116] G. M. Rutter, J. N. Crain, N. P. Guisinger et al.: „Scattering and Interference in Epitaxial Graphene“. *Science* **317.5835**, 219–222 (2007) (siehe S. 36–38, 44, 84).
- [117] I. Brihuega, P. Mallet, C. Bena et al.: „Quasiparticle Chirality in Epitaxial Graphene Probed at the Nanometer Scale“. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 206802 (Nov. 2008) (siehe S. 38, 46, 84).
- [118] P. Mallet, I. Brihuega, S. Bose et al.: „Role of pseudospin in quasiparticle interferences in epitaxial graphene probed by high-resolution scanning tunneling microscopy“. *Phys. Rev. B* **86**, 045444 (Juli 2012) (siehe S. 38, 46, 84).
- [119] Daniela Dombrowski, Wouter Jolie, Marin Petrović et al.: „Energy-Dependent Chirality Effects in Quasifree-Standing Graphene“. *Phys. Rev. Lett.* **118**, 116401 (März 2017) (siehe S. 38).
- [120] P.T.B. Shaffer: „A Review of the Structure of Silicon Carbide“. *Acta Crystallographica* **B25.477** (1969) (siehe S. 38, 39, 41, 43).
- [121] J. Fan und P.K. Chu: „Silicon Carbide Nanostructures“. Springer International Publishing Switzerland, Engineering Materials und Processes (2014) (siehe S. 38, 39).
- [122] K. Momma und F. Izumi: „VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data“. *Journal of Applied Crystallography* **44**, 1272–1276 (2011) (siehe S. 39).
- [123] Karl Brack: „X-Ray Method for the Determination of the Polarity of SiC Crystals“. *Journal of Applied Physics* **36.11**, 3560–3562 (1965) (siehe S. 39).
- [124] C Riedl, C Coletti und U Starke: „Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC(0001): a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation“. *Journal of Physics D: Applied Physics* **43.37**, 374009 (2010) (siehe S. 41).
- [125] C. Riedl, U. Starke, J. Bernhardt et al.: „Structural properties of the graphene-SiC(0001) interface as a key for the preparation of homogeneous large-terrace graphene surfaces“. *Phys. Rev. B* **76**, 245406 (Dez. 2007) (siehe S. 41, 44, 45).
- [126] Michiko Kusunoki, Wataru Norimatsu, Jianfeng Bao et al.: „Growth and Features of Epitaxial Graphene on SiC“. *Journal of the Physical Society of Japan* **84.12**, 121014 (2015) (siehe S. 41).

- [127] C. Riedl, A. A. Zakharov und U. Starke: „Precise in situ thickness analysis of epitaxial graphene layers on SiC(0001) using low-energy electron diffraction and angle resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy“. *Applied Physics Letters* **93.3**, 033106, 033106 (2008) (siehe S. 41).
- [128] P. J. Fisher, Luxmi, N. Srivastava et al.: „Thickness monitoring of graphene on SiC using low-energy electron diffraction“. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **28.4**, 958–962 (2010) (siehe S. 41–43).
- [129] P. Mallet, F. Varchon, C. Naud et al.: „Electron states of mono- and bilayer graphene on SiC probed by scanning-tunneling microscopy“. *Phys. Rev. B* **76**, 041403 (Juli 2007) (siehe S. 44, 45).
- [130] Victor W. Brar, Yuanbo Zhang, Yossi Yayon et al.: „Scanning tunneling spectroscopy of inhomogeneous electronic structure in monolayer and bilayer graphene on SiC“. *Applied Physics Letters* **91.12**, 122102 (2007) (siehe S. 45).
- [131] Chia-Hsiu Hsu, Vidvuds Ozolins und Feng-Chuan Chuang: „First-principles study of Bi and Sb intercalated graphene on SiC(0001) substrate“. *Surface Science* **616**, 149 (Juni 2013) (siehe S. 56).
- [132] R. Brugger, R. Bennion und T. Worlton: „The crystal structure of bismuth-II at 26 kbar“. *Physics Letters A* **24(13)**, 714 (1967) (siehe S. 56).
- [133] Mark Winter: „WebElements“. URL: <https://www.webelements.com> (zuletzt aufgerufen Juli 2019) (siehe S. 63, 67).
- [134] C. Rau und S. Eichner: „Evidence for ferromagnetic order at gadolinium surfaces above the bulk Curie temperature“. *Phys. Rev. B* **34**, 6347–6350 (Nov. 1986) (siehe S. 63, 65).
- [135] D. Weller, S. F. Alvarado, W. Gudat et al.: „Observation of Surface-Enhanced Magnetic Order and Magnetic Surface Reconstruction on Gd(0001)“. *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1555–1558 (Apr. 1985) (siehe S. 63, 65).
- [136] C. Rau und M. Robert: „Surface magnetization of Gd at the bulk Curie temperature“. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2714–2717 (Juni 1987) (siehe S. 63, 65).
- [137] H. Tang, D. Weller, T. G. Walker et al.: „Magnetic reconstruction of the Gd(0001) surface“. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 444–447 (Juli 1993) (siehe S. 63, 65).
- [138] M. Bode, M. Getzlaff und R. Wiesendanger: „Spin-Polarized Vacuum Tunneling into the Exchange-Split Surface State of Gd(0001)“. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4256–4259 (Nov. 1998) (siehe S. 63, 65, 66, 70).

- [139] L. Berbil-Bautista, S. Krause, M. Bode et al.: „Spin-polarized scanning tunneling microscopy and spectroscopy of ferromagnetic Dy(0001)/W(110) films“. *Phys. Rev. B* **76**, 064411 (Aug. 2007) (siehe S. 63, 65, 66, 71, 73, 74).
- [140] R. Pascal, Ch. Zarnitz, M. Bode et al.: „Surface electronic structure of Gd(0001) films on W(110)“. *Appl. Phys. A* **65**, 603–606 (1997) (siehe S. 63, 65, 66).
- [141] Ruqian Wu, Chun Li, A. J. Freeman et al.: „Structural, electronic, and magnetic properties of rare-earth metal surfaces: hcp Gd(0001)“. *Phys. Rev. B* **44**, 9400–9409 (Nov. 1991) (siehe S. 63, 65).
- [142] M. Bode, S. Krause, L. Berbil-Bautista et al.: „On the preparation and electronic properties of clean W(110) surfaces“. *Surface Science* **601**, 3308–3314 (Juni 2007) (siehe S. 63, 64, 67).
- [143] Kh. Zakeri, T.R.F. Peixoto, Y. Zhang et al.: „On the preparation of clean tungsten single crystals“. *Surface Science* **604.2**, L1–L3 (2010) (siehe S. 64).
- [144] J. Kołaczkiwicz und E. Bauer: „The Adsorption of Eu, Gd and Tb on the W(110) Surface“. *Surface Science* **175**, 487–507 (Apr. 1986) (siehe S. 64).
- [145] E. D. Tober, R. X. Ynzunza, C. Westphal et al.: „Relationship between morphology and magnetic behavior for Gd thin films on W(110)“. *Phys. Rev. B* **53**, 5444–5448 (März 1996) (siehe S. 64, 66, 68).
- [146] S.A. Nepijko, M. Getzlaff, R. Pascal et al.: „Lattice relaxation of Gd on W(110)“. *Surface Science* **466**, 89–96 (2000) (siehe S. 65).
- [147] E. Weschke, C. Schüssler-Langeheine, R. Meier et al.: „Temperature Dependence of the Exchange Splitting of the Surface State on Gd(0001): Evidence against Spin-Mixing Behavior“. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3415–3418 (Okt. 1996) (siehe S. 65).
- [148] Dongqi Li, J. Pearson, S. D. Bader et al.: „Spin-polarized photoemission studies of the exchange splitting of the Gd 5d electrons near the Curie temperature“. *Phys. Rev. B* **51**, 13895–13898 (Mai 1995) (siehe S. 65).
- [149] M. Donath, B. Gubanka und F. Passek: „Temperature-Dependent Spin Polarization of Magnetic Surface State at Gd(0001)“. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 5138–5141 (Dez. 1996) (siehe S. 65).
- [150] M. Bode, M. Getzlaff, S. Heinze et al.: „Magnetic exchange splitting of the Gd(0001) surface state studied by variable-temperature scanning tunneling spectroscopy“. *Appl. Phys. A* **66**, 121–124 (1998) (siehe S. 65, 69, 70).

- [151] M. Getzlaff, B. Bode, S. Heinze et al.: „Temperature-dependent exchange splitting of the magnetic Gd(0 0 0 1) surface state“. *Journal of Magnetism* **184**, 155–165 (1998) (siehe S. 65, 70).
- [152] S. Krause, L. Berbil-Bautista, T. Hänke et al.: „Consequences of line defects on the magnetic structure of high anisotropy films: Pinning centers on Dy/W(110)“. *EPL (Europhysics Letters)* **76.4**, 637 (2006) (siehe S. 66, 72).
- [153] Mathias Getzlaff, Matthias Bode und Roland Wiesendanger: „Hydrogen adsorption on Gd(0001)“. *Surface Science* **410.2**, 189–199 (1998) (siehe S. 68).
- [154] A. Pundt, M. Getzlaff, M. Bode et al.: „H-induced plastic deformation of Gd thin films studied by STM“. *Phys. Rev. B* **61**, 9964–9967 (Apr. 2000) (siehe S. 68).
- [155] J. M. D. Coey: „Elektrodynamik - Lehrbuch zur Theoretischen Physik II“. Cambridge University Press (2011) (siehe S. 72).
- [156] M. Colarieti-Tosti, S. I. Simak, R. Ahuja et al.: „Origin of Magnetic Anisotropy of Gd Metal“. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 157201 (Okt. 2003) (siehe S. 72).
- [157] P. Bruno: „Geometrically Constrained Magnetic Wall“. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2425–2428 (Sep. 1999) (siehe S. 73).
- [158] Y. Yoshida, S. Schröder, P. Ferriani et al.: „Conical Spin-Spiral State in an Ultrathin Film Driven by Higher-Order Spin Interactions“. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 087205 (Feb. 2012) (siehe S. 75).
- [159] Yuanbo Zhang, Victor W. Brar, Feng Wang et al.: „Origin of spatial charge inhomogeneity in graphene“. *Nat Phys* **4.10**, 627–630 (Juli 2008) (siehe S. 81, 82).
- [160] Matthias Vogt, Rachel Buschmann, Sinem Toksabay et al.: „Self-Assembly and Electronic Structure of Tribenzotriquinacenes on Ag(111)“. *J. Phys. Chem. C* **123.9**, 5469–5478 (März 2019) (siehe S. 86, 94).
- [161] Jan Gerit Brandenburg, Stefan Grimme, Peter G. Jones et al.: „Unidirectional Molecular Stacking of Tribenzotriquinacenes in the Solid State: A Combined X-ray and Theoretical Study“. *Chemistry – A European Journal* **19.30**, 9930–9938 (2013) (siehe S. 86, 91).
- [162] K. Lonsdale: „The Structure of the Benzene Ring“. *Nature* **122.3082**, 810–810 (Nov. 1928) (siehe S. 86).
- [163] Björn Bredenkötter, Stefan Henne und Dirk Volkmer: „Nanosized Ball Joints Constructed from C60 and Tribenzotriquinacene Sockets: Synthesis, Component Self-Assembly and Structural Investigations“. *Chemistry – A European Journal* **13.35**, 9931–9938 (2007) (siehe S. 87).

- [164] Paris E. Georghiou, Louise N. Dawe, Huu-Anh Tran et al.: „C<sub>3v</sub>-Symmetrical Tribenzotriquinacenes as Hosts for C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> in Solution and in the Solid State“. *The Journal of Organic Chemistry* **73.22**, 9040–9047 (2008) (siehe S. 87).
- [165] Stefanie Klotzbach, Thorsten Scherpf und Florian Beuerle: „Dynamic covalent assembly of tribenzotriquinacenes into molecular cubes“. *Chem. Commun.* **50**, 12454–12457 (2014) (siehe S. 87).
- [166] Ayan Dhara und Florian Beuerle: „Reversible Assembly of a Supramolecular Cage Linked by Boron–Nitrogen Dative Bonds“. *Chemistry – A European Journal* **21.48**, 17391–17396 (2015) (siehe S. 87).
- [167] Chun-Fai Ng, Hak-Fun Chow, Dietmar Kuck et al.: „Host–Guest Complexes of a Tribenzotriquinacene-Based Tris(catechol) with Quaternary Ammonium Salts: Variation of H-Bonding Pattern and Cationic Size on Supramolecular Architecture“. *Crystal Growth & Design* **17.5**, 2822–2827 (2017) (siehe S. 87).
- [168] Ehsan Ullah Mughal und Dietmar Kuck: „Merging tribenzotriquinacene with hexa-peri-hexabenzocoronene: a cycloheptatriene unit generated by Scholl reaction“. *Chem. Commun.* **48**, 8880–8882 (2012) (siehe S. 87).
- [169] Ho-Wang Ip, Chun-Fai Ng, Hak-Fun Chow et al.: „Three-Fold Scholl-Type Cycloheptatriene Ring Formation around a Tribenzotriquinacene Core: Toward Warped Graphenes“. *Journal of the American Chemical Society* **138.42**. PMID: 27478989, 13778–13781 (2016) (siehe S. 87).
- [170] Ho-Wang Ip, Hak-Fun Chow und Dietmar Kuck: „Electronic and steric effects on the three-fold Scholl-type cycloheptatriene ring formation around a tribenzotriquinacene core“. *Org. Chem. Front.* **4**, 817–822 (2017) (siehe S. 87).
- [171] A Nilsson und L.G.M Pettersson: „Chemical Bonding on Metal Surfaces“. *Model Systems in Catalysis*. Hrsg. von R. Rioux. NY: Springer, New York (2010) (siehe S. 87, 88).
- [172] M. J. S. Dewar: „A review of  $\pi$  Complex Theory“. *Bull. Soc. Chim. Fr.* C71–79 (1951) (siehe S. 87).
- [173] J. Chatt und L. A. Duncanson: „586. Olefin co-ordination compounds. Part III. Infra-red spectra and structure: attempted preparation of acetylene complexes“. *J. Chem. Soc.* 2939–2947 (1953) (siehe S. 87).
- [174] Saw-Wai Hla, Ludwig Bartels, Gerhard Meyer et al.: „Inducing All Steps of a Chemical Reaction with the Scanning Tunneling Microscope Tip: Towards Single Molecule Engineering“. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2777–2780 (Sep. 2000) (siehe S. 88).



- [175] David Peyrot, Mathieu G. Silly und Fabien Silly: „Temperature-Triggered Sequential On-Surface Synthesis of One and Two Covalently Bonded Porous Organic Nanoarchitectures on Au(111)“. *The Journal of Physical Chemistry C* **121**.48, 26815–26821 (2017) (siehe S. 88).
- [176] Stefan Henne, Björn Bredenkötter und Dirk Volkmer: „Mixed SAMs of backbone-functionalized tribenzotriquinacenes and alkanethiols: Synthesis, preparation and STM-investigations“. *Appl. Surf. Sci.* **356**.Supplement C, 645–650 (2015) (siehe S. 89).
- [177] Quirin S. Stöckl, Ya-Chu Hsieh, Anaïs Mairena et al.: „Aggregation of C70-Fragment Buckybowls on Surfaces:  $\pi$ -H and  $\pi$ - $\pi$  Bonding in Bowl Up-Side-Down Ensembles“. *Journal of the American Chemical Society* **138**.19. PMID: 27139340, 6111–6114 (2016) (siehe S. 89).
- [178] Jukka-Pekka Jalkanen und Francesco Zerbetto: „Interaction Model for the Adsorption of Organic Molecules on the Silver Surface“. *J. Phys. Chem. B* **110**.11, 5595–5601 (März 2006) (siehe S. 93).
- [179] Lin-Lin Wang und Hai-Ping Cheng: „Density functional study of the adsorption of a C<sub>60</sub> monolayer on Ag(111) and Au(111) surfaces“. *Phys. Rev. B* **69**, 165417 (Apr. 2004) (siehe S. 93).
- [180] Rached Jaafar, Carlo A. Pignedoli, Giovanni Bussi et al.: „Bowl Inversion of Surface-Adsorbed Sumanene“. *J. Am. Chem. Soc.* **136**.39, 13666–13671 (Okt. 2014) (siehe S. 97).
- [181] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt et al.: „Direct measurements of the L-gap surface states on the (111) face of noble metals by photoelectron spectroscopy“. *Phys. Rev. B* **63**, 115415 (März 2001) (siehe S. 98).



# Danksagung

Abschließend möchte ich allen danken, die mich auf dem Weg meiner Promotion unterstützt und begleitet haben und damit zu einem Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

- *Prof. Dr. Matthias Bode* danke ich für die Möglichkeit, meine Dissertation an seinem Lehrstuhl anzufertigen, die stete Hilfsbereitschaft bei Fragen oder Problemen und das erfolgreiche Bemühen um ein gutes Arbeitsklima für alle Mitarbeiter.
- *Prof. Dr. Jens Pflaum und Prof. Dr. Bernd Engels* danke ich für die Bereitschaft, die Aufgabe als Gutachter bzw. Prüfer meiner Dissertation zu übernehmen, und für die angenehmen und hilfreichen Treffen zur Besprechung des Fortschritts meiner Arbeit.
- *Martin Schmitt und Jeannette Kemmer* danke ich für die gute Zusammenarbeit im Labor und viele ertragreiche Diskussionen.
- *Anita Gebhardt* danke ich für die freundliche Hilfsbereitschaft und Unterstützung in technischen und organisatorischen Fragen.
- Allen Mitarbeitern des Lehrstuhls danke ich für die sehr angenehme und kollegiale Arbeitssphäre.
- Den Mitarbeitern der Mechanik- und Elektronikwerkstatt sowie der Heliumaufbereitungsanlage danke ich für die bei Bedarf auch sofortige und schnelle Hilfsbereitschaft.
- Meinen Eltern danke ich für die Unterstützung während meines gesamten Studiums.



## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation eigenständig, d.h. insbesondere selbstständig und ohne Hilfe einer kommerziellen Promotionsberatung angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Ich erkläre außerdem, dass ich die Dissertation weder in gleicher noch in ähnlicher Form bereits in einem anderen Prüfungsfach vorgelegen habe.

Würzburg, den 09.10.2019

.....

Vogt, Matthias

## Affidavit

I hereby confirm that this thesis is the result of my own work. I did not receive any help or support from commercial consultants. All sources and materials applied are listed and specified in this thesis.

Furthermore, I confirm that this thesis has not yet been submitted as part of another examination subject neither in identical nor in similar form.

Würzburg, den 09.10.2019

.....

Vogt, Matthias