

**Strukturuntersuchungen von auf
Festkörperoberflächen adsorbierten
 $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$ Einzelmolekülmagneten mittels
Raster-Kraftmikroskopie und
Kelvin-Sonden-Kraftmikroskopie im
Ultrahochvakuum**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Physik der
der Universität Bielefeld

vorgelegt von
Aaron Gryzia
aus Herford

April 2014

Für Sandra

Gutachter: Prof. Dr. DrSc. h.c. Ulrich Heinzmann
Prof. Dr. Thorsten Glaser

Teile dieser Arbeit sind veröffentlicht in:

Preparation of monolayers of $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$ single-molecule magnets on HOPG, mica and silicon surfaces and characterization by means of non-contact AFM. A. Gryzia, H. Predatsch, A. Brechling, V. Hoeke, E. Krickemeyer, C. Derks, M. Neumann, T. Glaser und U. Heinzmann. *Nanoscale Research Letters*, **6**, 486 (2011)

Spin resolved photoelectron spectroscopy of $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$ single-molecule magnets and of manganese compounds as reference layers. A. Helmstedt, N. Müller, A. Gryzia, N. Dohmeier, A. Brechling, M. D. Sacher, U. Heinzmann, V. Hoeke, E. Krickemeyer, T. Glaser, S. Bouvron, M. Fonin und M. Neumann. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **23**, 266001 (2011)

Exposure of $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$ single-molecule magnets to soft X-rays: The effect of the counterions on radiation stability. A. Helmstedt, M. D. Sacher, A. Gryzia, A. Harder, A. Brechling, N. Müller, U. Heinzmann, V. Hoeke, E. Krickemeyer, T. Glaser, S. Bouvron, und M. Fonin. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **184**, 583 (2012)

Crystallographic order and decomposition of $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$ single-molecule magnets deposited in submonolayers and monolayers on HOPG studied by means of molecular resolved atomic force microscopy (AFM) and Kelvin probe force microscopy in UHV. A. Gryzia, T. Volkmann, A. Brechling, V. Hoeke, L. Schneider, K. Kuepper, T. Glaser, und U. Heinzmann. *Nanoscale Research Letters*, **9**, 60 (2014)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Theoretische Grundlagen der/des	13
2.1	$[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$ – Einzelmolekülmagnete	13
2.2	XPS	13
2.3	STM	15
2.4	AFM	16
2.5	Phased Locked Loop	20
2.6	Kelvin-Sonden-Kraftmikroskopie	21
2.7	Fouriertransformation	24
2.8	Substrate	25
2.8.1	HOPG	25
2.8.2	Glimmer	28
2.8.3	SiO_2 und Si_3N_4	28
3	Aufbau und Modifikation des UHV AFM/STM	29
3.1	Erweiterung	31
3.1.1	Diodenlaser	31
3.1.2	Phased Locked Loop	31
3.1.3	Kelvin Probe Force Microscopy	32
4	Präparation der adsorbierten Einzelmolekülmagneten auf Festkörpern	33
4.1	Substrate	33
4.2	Lösungen	34
4.3	Droplet Technik	34
5	Ergebnisse und Fehlerdiskussion	37
5.1	Fehlerabschätzung	37
5.2	Superstrukturen auf HOPG	38
5.3	Stöchiometriemessungen von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ nach Adsorption auf HOPG mit Hilfe von XPS	39
5.4	STM-Messungen	42
5.5	Einfluss des Substrates und der Anionen auf die lateralen und vertikalen Strukturen	47
5.5.1	HOPG	47
5.5.2	SiO_2 und Si_3N_4	58
5.5.3	Adsorption und Adsorptionsgradienten auf Glimmer	58
5.6	Unterschiedliche Molekülhöhen auf HOPG	62
5.6.1	Messungen halber Molekülhöhen mittels AFM	62

Inhaltsverzeichnis

5.6.2	Messungen mittels KPFM	62
5.6.3	Modell einer 'Dekomposition'	66
5.7	Geordnete Strukturen von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ -Monolagen auf HOPG . . .	69
5.7.1	1D-periodische Strukturen	69
5.7.2	2D-Gitter	72
5.7.3	Modell der Gitterstrukturen	81
5.7.4	Anwenden des Modells auf die experimentellen Daten	82
6	Zusammenfassung und Ausblick	85
	Literaturverzeichnis	87
	Danksagung	105
	Eidesstattliche Erklärung	107

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$.	14
2.2	Schematische Darstellung des Tunneleffektes.	16
2.3	Schema der AFM Messeinheit.	17
2.4	Plot des Lennard-Jones-Potentials.	18
2.5	Schema eines NC-AFM mit PLL.	21
2.6	Schema eines NC-AFM mit FM-KPFM.	23
2.7	Beispiel einer 2D-Fouriertransformation.	24
2.8	Modell von HOPG.	26
2.9	Vereinfachtes Modell einer hexagonalen 2D-Superstruktur auf HOPG.	27
2.10	Modell von Glimmer.	27
3.1	Schematische Darstellung des Vakuum-Rezipienten mit Omicron UHV AFM/STM.	30
4.1	Präparation eines HOPG-Schichtkristalls mittels Droplet-Technik.	35
5.1	Fouriertransformation des Gitters von HOPG.	38
5.2	STM Daten einer HOPG Superstruktur.	40
5.3	XPS Signal des Mangans aus $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ auf HOPG.	41
5.4	AFM und STM Daten von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ auf HOPG (selbe Probe).	43
5.5	AFM und STM Daten von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ auf HOPG (selbe Position).	44
5.6	STM an $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auf HOPG bei 77 K.	46
5.7	STM an $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ auf Flammgold bei 77 K.	46
5.8	Hypothetische Ausrichtungen des SMM auf HOPG.	47
5.9	Runde Inseln von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ auf HOPG.	48
5.10	Molekulare Auflösung von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ auf HOPG.	49
5.11	Nahezu vollständige Schicht mit teilweiser zweiter Lage $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ auf HOPG.	50
5.12	Nahezu vollständige Schicht $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ auf HOPG über Stufenkanten hinweg.	50
5.13	$[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3$ auf HOPG.	52
5.14	Mehrlagige Inseln von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3$ auf HOPG.	53
5.15	Vollständige $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3$ -Schicht mit teilw. zweiter Lage auf HOPG.	54
5.16	$[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3$ in Lösung auf ein TEM-Netz aufgetropft.	54
5.17	Inseln von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auf HOPG.	55
5.18	Modell der verschiedenen, durch den SMM gebildeten, Inseltypen.	56
5.19	Cluster von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ auf Si_3N_4 .	58
5.20	Model von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$ mit Anionen auf SiO_2 oder Si_3N_4 .	59
5.21	Fast vollständig mit $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3$ bedeckte HOPG-Oberfläche.	60

5.22	Lateraler Gradient der Inselgrößen von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ auf Glimmer. . .	61
5.23	Halbhohe Inseln von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auf HOPG.	63
5.24	Topographie innerhalb halbhoher Inseln von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auf HOPG.	64
5.25	Adsorbate auf halbhohen Inseln von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auf HOPG.	65
5.26	LCPD-Daten von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auf HOPG.	65
5.27	Modell der Dekomposition von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$ in seine Hauptbestandteile. . .	66
5.28	Model der Bindung von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$ auf HOPG.	67
5.29	Erweiterung des Modells der Adsorption des Einzelmolekülmagneten auf HOPG.	68
5.30	Übersichtsbild von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auf HOPG.	70
5.31	Versatz der Kanten einer Insel von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auf HOPG.	71
5.32	Eindimensionale Strukturierung von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auf HOPG (Bereich 2).	71
5.33	Eindimensionale Strukturierung von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auf HOPG (Bereich 3).	72
5.34	Zweidimensionales Gitter von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auf HOPG.	73
5.35	Modellierung des 2D-Gitters der Moleküle aus Abb. 5.34.	74
5.36	Zweidimensionales Gitter von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auf HOPG.	75
5.37	Löcher innerhalb des 2D-Gitters von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auf HOPG (Bereich 6).	76
5.38	Löcher innerhalb des 2D-Gitters von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auf HOPG (Bereich 7).	77
5.39	Multiple Gitterorientierungen von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auf HOPG.	79
5.40	Ein Modell des Gitters von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auf HOPG.	81
5.41	Ein Modell des Gitters von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auf HOPG (Detailansicht).	82

Tabellenverzeichnis

5.1	XPS Analyse von auf HOPG präpariertem $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$	41
5.2	Auffistung der Höhen der SMM-Strukturen auf HOPG.	56
5.3	Winkel der Gitternetzlinien.	79
5.4	Gemessene Perioden mit zugehörigen Winkeln.	80

1 Einleitung

„Wissen ist macht.“ schrieb 1832 Charles Babbage in Anlehnung an Sir Francis Bacon [1, S. 316]. Babbage, der den Vorläufer des ersten modernen Computers entwickelte, konnte nicht, wie auch sonst niemand, absehen, in welchem Maße sich das Wissen der Menschheit vermehren wird. „Vom Anbeginn der Menschheit bis 2003 wurden 5 Exabyte (5.000.000.000 Gigabyte) an Informationen geschaffen,“ sagte Eric Schmidt, damals Geschäftsführer von Google auf der Techonomy 2010 (vgl. [2]), „für dieselbe Menge braucht es jetzt nur noch zwei Tage . . .“ Seitdem ist das Wissen weiter exponentiell angewachsen. Die aktuelle jährliche Wachstumsrate liegt bei 23% [3], was einer Verdoppelung alle vier Jahre entspricht, wobei andere Quellen sogar von einer Verneunfachung alle fünf Jahre ausgehen [4]. Das Wachstum ist gigantisch, egal, welche dieser Angaben näher an der Wahrheit ist. Allein hieraus ergeben sich ganz neue Fragestellungen. Zum einen nach der Verarbeitung dieser Informationsmengen mit Algorithmen und Techniken wie z. B. *MapReduce* und *Apache Hadoop* [5, 6] und zum anderen nach der Speicherung dieses Wissens.

Die erste Festplatte, nach deren grundlegenden Prinzipien auch noch heutige arbeiten, wurde 1956 von IBM mit dem *IBM 305 RAMAC* vorgestellt [7]. Die Daten wurden binär als Magnetisierung auf einer magnetisch beschichteten Aluminiumscheibe mit 61 cm Durchmesser abgespeichert. Ein Schreiblesekopf fährt eine Position auf der Platte an und kann dort die Daten auslesen oder neue Daten schreiben. Die Speicherdichte des IBM 305 RAMAC lag bei 2 kBit/inch² mit einer Speicherkapazität von ca. 5 MB. Mit dieser Entwicklung wurde der Grundstein der Festplattentechnologie gelegt. Durch die Entdeckung des Riesenmagnetowiderstandes (engl. Giant Magneto Resistance, GMR) durch Albert Fert und Peter Grünberg konnte die Datendichte von Festplatten weiter erhöht werden [8, 9]. Jede auf dem Markt erhältliche Festplatte basiert mittlerweile auf dem GMR, weswegen 2007 beide für diese Entdeckung mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet wurden [10, 11]. *Perpendicular Recording* begann 2005 als Verbesserung der Technik auf den Markt zu drängen [12–16] und ermöglichte die heute üblichen Datendichten von 750 GBit/inch² [17]. Dichten von mehr als 1 TBit/inch² lassen sich mit der derzeitigen Technik voraussichtlich nicht realisieren [16]. Die Herausforderungen nehmen immer weiter zu und Maßnahmen wie *Shingled Magnetic Recording* (SMR) [18–21], *Patterned Media Recording* [22–25] oder mit Helium gefüllte Festplatten [26] führen nicht um das superparamagnetische Limit herum.

Wird der Bereich, in dem ein einzelnes Bit abgespeichert ist, immer kleiner, so sorgt das superparamagnetische Limit bei aktuellen Festplatten ab einer Domänengröße von 10 nm dafür, dass die Energie der Raumtemperatur hoch genug ist, um die Magnetisierung der Domänen zu zerstören [27–29]. Eine Lösung für dieses Problem will *Heat-Assisted Magnetic Recording* (HAMR) bieten [30, 31]. Dabei auftretende Schwierigkeiten mit Schmierstoffen konnten beseitigt [32, 33] und die Funktionalität 2008 gezeigt werden [34]. Der Verkauf von Festplatten mit dieser Technologie ist ab 2016 geplant [35].

1 Einleitung

Es zeigen sich immer deutlicher die Schwierigkeiten um noch höhere Speicherdichten bei Festplatten zu erreichen. Viele mögliche Nachfolger gibt es mit IBMs Millipede Projekt [36, 37], Racetrack Memory [38], MRAM [39], Phase Change Memory [40], FjG Memory [41], ReRAM [42], SONOS Memory [43], PMC Memory [44], Fe-RAM [45] und NVRAM [46], nur ist keinem bisher der Durchbruch gelungen. Das Hauptproblem der bisherigen Festplattentechnologie ist es den räumlichen Platzbedarf eines Bits zu verringern. Gelingt es, die Bits auf kleinerem Raum besser vor Informationsverlust zu schützen, so bieten sich neue Möglichkeiten die Speicherdichte zu erhöhen.

Moleküle aus der Familie der Einzelmolekülmagnete (engl. Single-Molecule Magnet, SMM) bieten vielfältige potentielle Einsatzmöglichkeiten. Zur Zeit werden sie als Speichermedium erforscht, bei dem ein einzelner SMM die Information von einem Bit trägt [47–49]. Sie sind außerdem ein interessantes Feld für magnetisches Kühlen [50, 51], Quanten Computing [52–54] und Spintronics [55–58]. Als Präparationsmethoden stehen Langmuir-Blodgett [59], lithographische Verfahren [60], Elektro-Spray [61] und z. B. auch die in dieser Arbeit verwendete Droplet Technik zur Verfügung [62, 63].

Um Einzelmolekülmagnete als Speichermedium verwenden zu können, müssen folgende Herausforderungen bewältigt werden:

- Sicherstellen einer hohen Blocking-Temperatur des SMM
- Präparation der SMMs in einem geordnetem Array auf der Oberfläche
- Adressieren von einzelnen SMMs auf der Oberfläche zum Lesen und Schreiben

Einzelne SMMs sind bereits jetzt mittels Spin-Polarisierter Rastertunnelmikroskopie (engl. Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy, SP-STM) adressierbar [64, 65]. Auch hohe Spingrundzustände und Blocking-Temperaturen knapp über der Temperatur von flüssigem Stickstoff können bereits seit längerem realisiert werden [66, 67]. Bevor aber auf Substraten geordnete Schichten erzeugt werden, müssen die jeweiligen Substrate im Zusammenspiel mit Einzelmolekülmagneten verstanden werden. Die ungeordnete Präparation von SMMs ist bereits auf Gold-Nanopartikeln [68], Titandioxid [61], polymerischen Filmen [69], Silizium [70] wie auch auf Gold [49, 61, 71–73] gelungen. Die Ausprägung von geordneten Schichten bedarf noch weiterer Forschung. Geordnete Adsorption konnte bisher bei nur wenigen Systemen beobachtet werden [62, 71], die allermeisten zeigen keine langreichweitige Ordnung [49, 61, 72, 73].

Die in der Gruppe Glaser der Fakultät für Chemie an der Universität Bielefeld designte und synthetisierte Familie der Einzelmolekülmagnete $[\text{Mn}_6^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$ [74, 75] werden in dieser Arbeit in Bezug auf ihre Adsorptionseigenschaften hin untersucht. Im Rahmen der DFG Forschergruppe FOR 945 wird diese Gruppe an Molekülen in der Gruppe Heinzmann von zwei parallel laufenden Teilprojekten 7A und 7B untersucht. Andreas Helmstedt befasst sich mit Untersuchungen mittels XAS, XMCD und Mottspektroskopie, um sowohl Aussagen über die magnetischen Eigenschaften als auch über die Stabilität unter anderen gegenüber Strahlung zu gewinnen. In dem Teilprojekt, dem diese Arbeit gewidmet ist, ist es das Ziel die Adsorption des Moleküls auf Oberflächen zu verstehen und zu manipulieren. Dafür soll ein Modell der Adsorption entwickelt und Voraussetzungen geschaffen werden, die die selbstorganisierte, geordnete Adsorption des SMM zur Folge haben.

Das Hauptwerkzeug hierfür ist das Rasterkraftmikroskop [76]. Durch seine Fähigkeit Moleküle auf den verschiedensten Oberflächen abbilden zu können, ist es sehr gut dafür geeignet die Topographie von Substraten abzubilden, die mit dem Einzelmolekülmagneten präpariert sind. Weiterhin ist ein wichtiges Werkzeug dieser Arbeit die Kelvin-Sonden-Kraftmikroskopie, mit deren Hilfe lokale Kontaktpotentialdifferenzen auf den Oberflächen vermessen werden können. In Kapitel 2 werden die Grundlagen der Moleküle und die verwendeten Methoden erklärt, gefolgt von der Beschreibung der genutzten Geräte sowie Erläuterungen der durchgeführten Modifikationen. Nach der Vorstellung der Präparationsmethoden in Kapitel 4, folgt in Kapitel 5 die Darstellung der Ergebnisse und die Modellierung des SMM auf Oberflächen. Abschließend wird in Kapitel 6 eine Zusammenfassung der Ergebnisse mit einem Ausblick auf die nächsten Ziele gegeben.

2 Theoretische Grundlagen der/des

2.1 $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$ – Einzelmolekülmagnete

Bei dem in der Gruppe Glaser designten und synthetisierten Einzelmolekülmagneten (engl. Single-Molecule Magnet, SMM) $\{[(\text{talen}^{t\text{-Bu}_2})\text{Mn}^{\text{III}}_3]_2\{\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}\}^{3+}$ ($[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$) mit $\text{H}_6\text{talen}^{t\text{-Bu}_2} = 2,4,6\text{-tris}(1\text{-}(2\text{-}(3,5\text{-di-tert-butylsalicylaldimino})\text{-2-methylpropylimino})\text{-ethyl})\text{-1,3,5-trihydroxybenzene}$ handelt es sich um ein metallorganisches Molekül mit einem Spingrundzustand $S_t = 21/2$ und einer magnetischen Anisotropie mit einer leichten Achse (*easy Axis*) [74, 75]. Der siebenkernige Komplex besteht aus zwei identischen Tripelsalen-Liganden, in denen jeweils drei Manganionen koordiniert sind [77, 78]. Die Liganden liegen in einer schüsselförmigen Anordnung vor [79] und sind durch ein Hexacyanidometallat mit einem koordinierten Chromion miteinander verknüpft [80]. Aufgrund der antiferromagnetischen Wechselwirkung des Mangans mit dem Chrom und der ausgeprägten magnetischen Anisotropie des Ligandenfeldes in der basalen Ebene, bildet sich der genannte Spingrundzustand heraus. Bei tiefen Temperaturen weist es eine Energiebarriere für die Spinumkehr auf, die zu einer langsamen Relaxation der Magnetisierung führt und besitzt darauf basierend eine Hysterese in der Magnetisierung [81]. Die Blocking-Temperatur liegt für typische Messungen bei 2 K [74, 75]. Das eine C_3 -Symmetrie aufweisende Molekül zeigt in seiner *Hochachse* eine Höhe von 1,22 nm auf und senkrecht dazu 2,13 nm [82, S. 136]. Der Komplex ist ein Triktion [74, 75], weswegen mittels drei einfach geladenen Gegenionen Ladungsneutralität hergestellt wird. Hierfür stehen drei verschiedene Gegenionen zur Verfügung, die zu den SMMs

- $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$
- $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3$
- $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$

führen, bei denen jeweils Tetrphenylborat, Lactat bzw. Perchlorat als Gegenion verwendet wird. Der SMM mit Tetrphenylborat als Gegenion ist in Abb. 2.1 dargestellt.

2.2 XPS

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) wurde in den 1960er Jahren von Kai M. B. Siegbahn unter dem Namen ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) entwickelt, für die er 1981 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet wurde [83]. Unter Zuhilfenahme dieser Methode ist es möglich Probenoberflächen element- wie auch bindungsspezifisch zu betrachten. Die zu untersuchende Probe wird Röntgenstrahlung, meist im Mg $K\alpha$ - oder Al $K\alpha$ -Bereich, ausgesetzt. Die Photonen

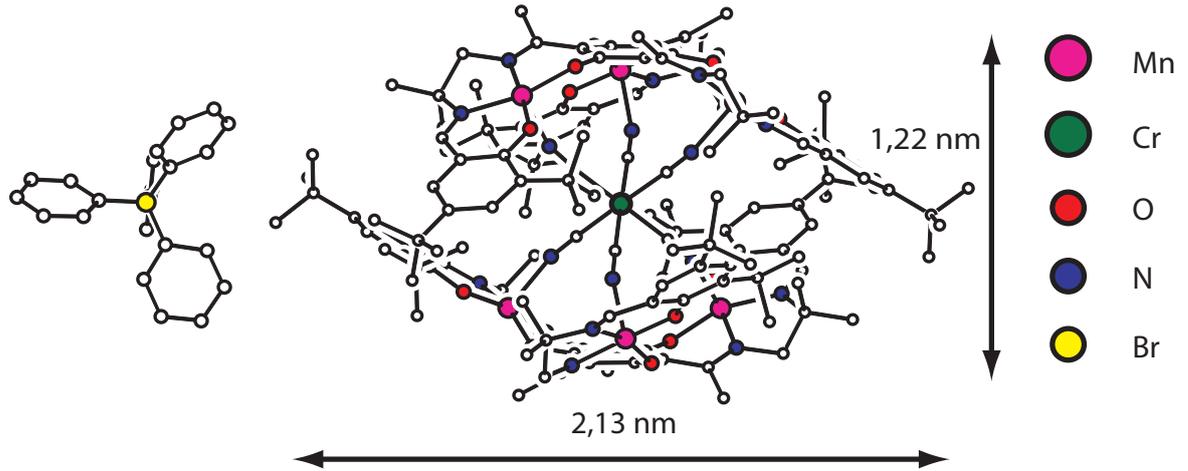


Abb. 2.1: Schematische Darstellung von $[\text{Mn}_8^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$, $(\text{C}_{239}\text{H}_{302}\text{B}_3\text{CrMn}_6\text{N}_{24}\text{O}_{17})$ mit Gegenionen. Es besteht aus zwei Halbschalen, in denen jeweils drei Manganionen koordiniert sind und einem zentralen Hexacyanidometallat. Der dreifach positiv geladene Komplex ist von drei einfach geladenen Anionen umgeben. In dieser Grafik ist zur Übersichtlichkeit nur ein einzelnes Anion dargestellt.

wechselwirken mit der Probe bis zu einer Tiefe von $10\ \mu\text{m}$ und lösen aufgrund des Photoeffekts Elektronen aus dieser heraus [84]. Im Unterschied zu den einfallenden Röntgenphotonen können die austretenden Elektronen aufgrund ihrer mittleren freien Weglänge nur aus einer maximalen Tiefe von ca. $1\ \text{nm}$ die Probe verlassen [85]. Hierin liegt der Grund für die große Oberflächensensitivität der Methode. Die kinetische Energie der Elektronen beträgt

$$E_{\text{kinetisch}} = E_{\text{Photon}} - E_{\text{Bindung}} - \phi \quad (2.1)$$

mit E_{Photon} als der Energie $h\nu$, der Bindungsenergie des Elektrons im Atom E_{Bindung} und ϕ der Austrittsarbeit [86, S. 10]. Die Anzahl an Atomen pro cm^3 n für einen bestimmten Peak ist nach [87] mit

$$n = I / f\sigma\theta y\lambda AT \quad (2.2)$$

zu beschreiben, wobei I die Anzahl an Photoelektronen pro Sekunde für den betreffenden Peak ist, f der Röntgenstrahlenfluss in Photonen pro cm^2 pro Sekunde, σ der Wirkungsquerschnitt des jeweiligen Atomorbitals in cm^2 , θ die Winkeffizienz für den Aufbau, y die Effizienz des photoelektrischen Effektes, bei der Erzeugung von Photoelektronen, λ die mittlere freie Weglänge der Elektronen in der Probe, A die Größe der Probenfläche, aus der die Photoelektronen detektiert werden und T die Detektionseffizienz der Photoelektronen. Wird der Nenner der rechten Seite von Gleichung 2.2 mit S bezeichnet, so lässt sich für das Verhältnis von zwei Peaks zueinander

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1/S_1}{I_2/S_2} \quad (2.3)$$

schreiben und für den Anteil des Elements C_x , welches einem Peak zugeordnet wird, relativ zur Gesamtzahl an Peaks

$$C_x = \frac{n_x}{\sum n_i} = \frac{I_x/S_x}{\sum I_i/S_i}. \quad (2.4)$$

2.3 STM

Das Rastertunnelmikroskop (engl. Scanning Tunneling Microscope, STM) ist der Vater der Rastersondenmikroskope, mit dem AFM als bekanntester weiterer Methode. Es beruht auf dem 1897 entdeckten Tunneleffekt [88], mit dem bereits vor der Entwicklung des STM viele Effekte beschrieben werden konnten [89–95]. Das Tunneln von Elektronen konnte später auch in p - n [96, 97] und Metall-Oxid-Metall Übergängen beobachtet werden [98–104]. Der 1971/1972 entwickelte *Topographiner* von Russell Young, John Ward und Fredric Scire [105, 106] lieferte schließlich die letzten Vorarbeiten, bevor das STM 1981 von Gerd Binnig, Heinrich Rohrer, Christoph Gerber und Edmund Weibel am heutigen *IBM Research - Zurich* realisiert wurde [107–111]. Bereits 1986 wurden Binnig und Rohrer zusammen mit Ernst Ruska für diese Entwicklung mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet [112, 113].

Fundamental für das Verständnis des STM ist der quantenmechanische Tunneleffekt, der auch namensgebend für diese Methode ist. Aus diesem Grund sollen nun die Grundlagen dieses Effektes erläutert werden.

Klassisch betrachtet gilt für ein Objekt mit der Masse m am Ort z in einem Potential $U(z)$:

$$E = \frac{p(z)^2}{2m} + U(z). \quad (2.5)$$

Ist die durch den Impuls bestimmte Energie E des Objektes größer als $U(z)$, so kann sich das Objekt vollständig durch das Potential bewegen. Im Fall jedoch, dass E an einem Ort z kleiner als $U(z)$ ist, so ist es nicht möglich diesen Potentialwall zu durchschreiten, weswegen es auch keine Aufenthaltswahrscheinlichkeit innerhalb des Potentials für das Objekt gibt. Trifft das Objekt auf einen solchen Potentialwall, so wird es an diesem elastisch reflektiert. Allerdings brachten Experimente gegen Ende des 19. und verstärkt Anfang des 20. Jahrhunderts Ergebnisse [88], bei denen keine vollständige Reflexion, sondern auch Transmission beobachtet wurde. Klassisch konnte dies nicht beschrieben werden und eine Beschreibung mit Hilfe der Quantenmechanik wurde erforderlich [114, 115].

Im Falle des STM handelt es sich bei dem zuvor klassisch beschriebenen Objekt um ein Elektron mit der Masse m_e . Quantenmechanisch wird es als Wellenfunktion $\Psi(z)$ ausgedrückt. Diese muss der Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \Psi(z) + U(z)\Psi(z) = E\Psi(z) \quad (2.6)$$

genügen. Erfüllt wird dies nach [116, S. 3f.] für die Bereiche $E > U$ und $E < U$ von

$$\Psi(z) = \begin{cases} \Psi(0) e^{\pm \frac{i}{\hbar} z \sqrt{2m_e(E-U)}}, & \text{falls } E > U \text{ (oszillierend)} \\ \Psi(0) e^{-\frac{1}{\hbar} z \sqrt{2m_e(U-E)}}, & \text{falls } E < U \text{ (exponentiell abfallend)}. \end{cases} \quad (2.7)$$

Im letzteren Fall nimmt die Wellenfunktion exponentiell ab und es ergibt sich bei einem Potentialwall der Dicke z ein Verlauf, wie er schematisch in Abb. 2.2 gezeigt ist.

Das STM basiert nun darauf, dass eine elektrisch leitfähige Sonde aus Wolfram [117] oder Platin/Iridium [118], im weiteren *Spitze* genannt, sehr nahe an die zu untersuchende Probenoberfläche geführt wird. Typische Abstände liegen meist bei $10^{-10} - 10^{-9}$ m [119, S. 6f.].

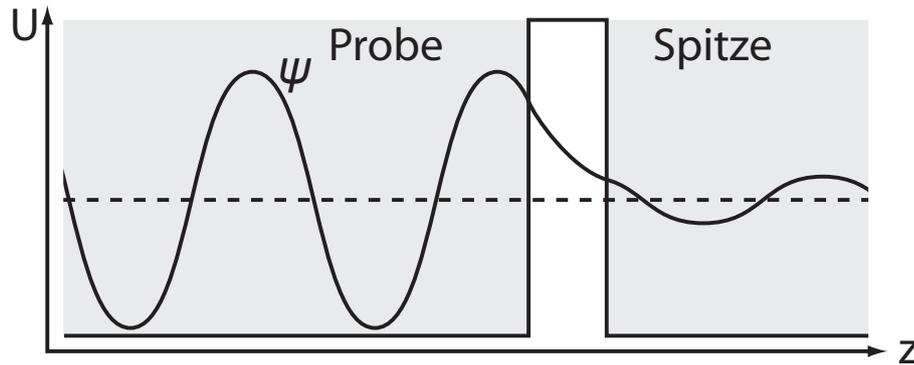


Abb. 2.2: Schematische Darstellung des Tunneleffektes. Die Wellenfunktion ψ fällt innerhalb des Potentials der Höhe U exponentiell ab. Nach klassischer Betrachtung würde ψ vollständig an dem Potentialwall reflektiert werden.

Eine angelegte konstante Spannung U_T zwischen Spitze und Probe führt nach Gleichung 2.7 zu einem Tunnelstrom

$$I_T \propto U_T e^{-\frac{2}{\hbar} z \sqrt{2m_e \Phi}} \quad (2.8)$$

mit Φ als Austrittsarbeit [120, S. 55]. Es ist der exponentielle Zusammenhang zwischen dem Abstand von Spitze und Probe zueinander und dem fließenden Strom, der dem STM seine hohe Empfindlichkeit verleiht.

Ein Piezo bewegt die Spitze rasterartig – deswegen *Rastertunnelmikroskop* – über die Probe. Für den in dieser Arbeit ausschließlich genutzten *Constant Current Mode* wird ein Tunnelstrom als Soll-Wert eingestellt, der meist im Bereich zwischen wenigen Picoampere und einigen Nanoampere liegt. Ein Regelkreis überwacht nun den fließenden Strom I_T und hält diesen durch Ändern des Abstandes z konstant auf dem zuvor eingestellten Wert. Nachdem der gewünschte Ausschnitt abgefahren wurde, liegt ein Datensatz vor, der jeder xy Position der Spitze über der Probe einen Abstand z zuordnet. Allgemein wird dies als die *Oberfläche* der Probe bezeichnet, wobei es sich in Wirklichkeit um einen Konturplot der Fläche gleichen Tunnelstroms handelt [119, S. 2].

2.4 AFM

Das Rasterkraftmikroskop (engl. Atomic Force Microscope, AFM) wurde 1986 auf dem STM aufbauend von Binnig, Quate und Gerber entwickelt [76] und gehört ebenfalls zur Familie der Rastersondenmikroskope. Folglich scannt auch in diesem Verfahren eine Sonde in einem Raster die Oberfläche einer Probe ab und erlangt so die zu messenden Informationen. Dies kann bei hohen (40°C) [121] und niedrigen Temperaturen ($< 1\text{ K}$) [122] geschehen, sowie auch in verschiedenen Umgebungen, darunter Flüssigkeiten [123], Luft [124] und dem UHV [125]. Als Regelgröße wird nicht wie beim STM ein Tunnelstrom betrachtet, sondern die Kräfte zwischen dem Messkopf und der Probe.

Die eigentliche Messspitze befindet sich am Ende des *Cantilever* genannten Messkopfes. Der Cantilever ist eine Biegefeder von $100 - 300\ \mu\text{m}$ Länge. Üblicherweise wird der Cantilever aus

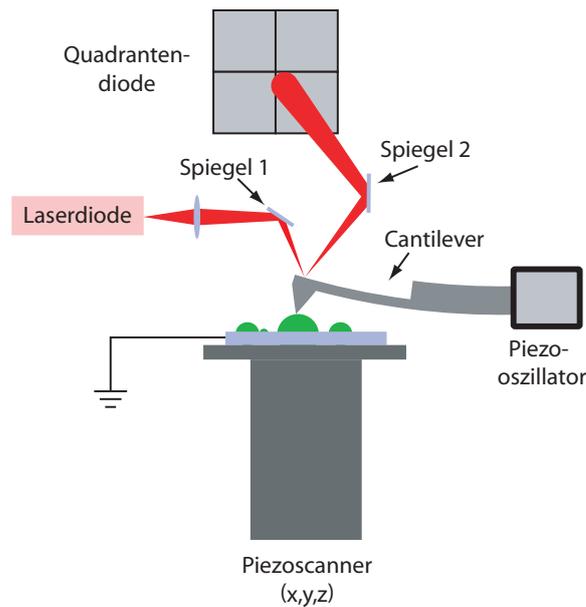


Abb. 2.3: Schema der AFM Messeinheit. Der Cantilever erfährt durch Wechselwirkung mit der Probe eine Verbiegung. Diese wird mit Hilfe eines Lasers detektiert, dessen Strahl auf die Rückseite des Cantilevers gelenkt ist. Der reflektierte Strahl trifft auf die Quadrantendiode und ermöglicht es so, die Auslenkung des Cantilevers zu bestimmen, aus der sich dann abhängig vom jeweiligen Messmodus die Kraft, Frequenz, etc. bestimmen lässt. Auf dieses Signal hin wird der Abstand zwischen Cantilever und Probe verfahren. Dieser Prozess wird kontinuierlich während des zeilenweisen Abfahrens der Probe durchgeführt.

Silizium oder aus dem noch härteren Siliziumnitrit mittels Ätztechnik hergestellt [126, S. 605]. Wenngleich manche Messspitzen ein Kohlenstoffnanoröhrchen an ihrer Spitze besitzen um die Auflösung zu verbessern [127], so besteht der Großteil aus quadratischen, hexagonalen, usw. geätzten Pyramiden sowie Mischformen daraus [128, 129]. Die Form eines Cantilevers wird entsprechend der zu leistenden Aufgabe gewählt. Hierfür stehen besonders spitze [130] oder stumpfe [131] sowie mit diversen Stoffen, darunter Metalle [132] und Diamant [133] beschichtete, und mit z. B. Antikörpern, Proteinen [134], etc. funktionalisierte Cantilever zur Verfügung.

Im Betrieb wird der Cantilever aufgrund der Wechselwirkung mit der Probe ausgelenkt. Diese Auslenkung kann wie im ursprünglichen Aufbau mittels eines STM [135] oder auch kapazitiv [136], interferometrisch [137] oder aus der Reflexion eines Lasers [138] bestimmt werden. Letzteres Verfahren hat sich als robust und exakt erwiesen, weswegen es mittlerweile hauptsächlich eingesetzt wird und auch in dieser Arbeit Verwendung fand. Die Rückseite des Cantilevers wird mit einem fokussierten Laserstrahl beleuchtet (siehe Abb. 2.5). In Abhängigkeit von der Verbiegung des Cantilevers bewegt sich die Position des reflektierten Strahlspots auf einer Quadrantendiode. Eine solche Diode ermöglicht es der Elektronik die xy Position eines einzelnen Lichtspots auf ihr zu bestimmen, woraufhin dann der Abstand zwischen Cantilever und Probe anhand dieses Signals angepasst wird.

Das Potential, das die Wechselwirkung zwischen der Messspitze und der Probe beschreibt, weist einen attraktiven und einen repulsiven Teil auf. Diese entsprechen der van-der-Waals-

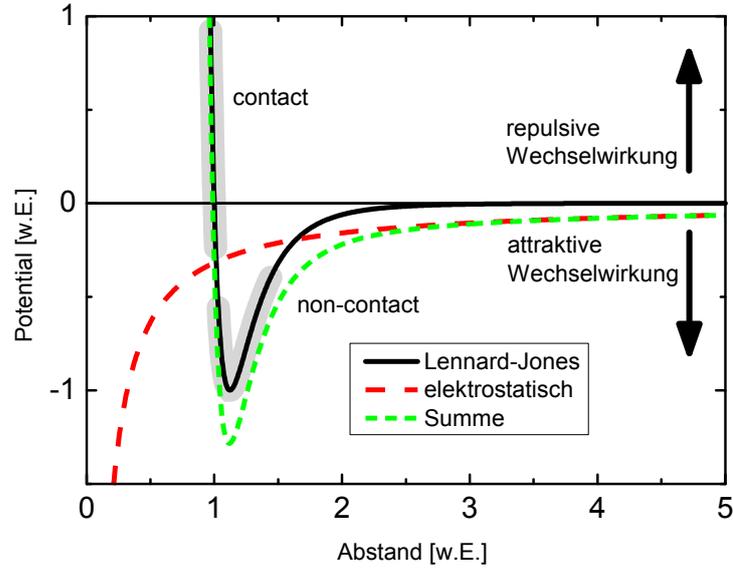


Abb. 2.4: Plot des Lennard-Jones- (Gleichung 2.11) und des elektrostatischen-Potentials sowie der Summe daraus ($\epsilon = 1$, $\sigma_0 = 1$). Der Contact und der Non-Contact Mode finden an unterschiedlichen Bereichen entlang der Abszisse des Lennard-Jones-Potentials statt.

Kraft [139] bzw. der Pauli-Abstoßung [140], wobei letztere nur bei Abständen kleiner 5 \AA relevant auftritt [141]. Das durch die van-der-Waals-Kraft erzeugte Potential kann für den Fall zweier Atome oder Moleküle mit dem Koeffizienten C , die sich im Abstand z zueinander befinden durch

$$U_{\text{vdW}} = -\frac{C}{z^6} \quad (2.9)$$

beschrieben werden [142, S. 254]. Die noch zu berücksichtigende elektrostatische Kraft ist besonders für KPFM wichtig und wird in Kapitel 2.6 gesondert behandelt. Wenngleich die Pauli-Abstoßung durch einen exponentiellen Verlauf der Form

$$U_{\text{rep}} = \left(\frac{\sigma_0}{z}\right)^n \quad (2.10)$$

beschrieben wird, so wird der Exponent gewöhnlich $n = 12$ gesetzt [143, S. 9]. Diese beiden wirkenden Potentiale werden zu einem Lennard-Jones-Potential der Form

$$U_{\text{LJ}} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_0}{z}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0}{z}\right)^6 \right] \quad (2.11)$$

mit ϵ als *Tiefe* der Potentialmulde und σ_0 als x -Wert der Nullstelle des Lennard-Jones-Potentials zusammen gefasst, dessen Verlauf in Abb. 2.4 gezeigt ist [142, 144, S. 137].

Das Lennard-Jones-Potential erlaubt es nun das AFM in verschiedenen Bereichen entlang der Abszisse des Potentials zu betreiben. Hieraus ergeben sich die Grundmodi des AFM:

- Contact Mode – Pauli-Abstoßung

- Non-Contact Mode – van-der-Waals
- Intermittent Mode (tapping modeTM) – Pauli-Abstoßung und van-der-Waals treten beide signifikant auf. Geeignet für Messungen in Flüssigkeiten

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich der Non-Contact Mode genutzt. Messungen im Contact Mode können die Oberfläche der Probe und die Moleküle selbst beschädigen [145], weswegen das Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf dem Non-Contact Mode liegt.

Contact Mode

Im Contact Mode *berührt* der Cantilever die zu vermessende Oberfläche. Die dominierende Wechselwirkung ist hierbei die Pauli-Abstoßung. Im Lennard-Jones-Potential befindet sich der zugehörige Bereich links des Minimums. Es handelt sich dabei um den ältesten AFM-Modus, da dieser regelungstechnisch am einfachsten zu beherrschen ist. Der Cantilever wird der Probe so lange angenähert, bis eine als *Set Point* eingestellte Anpresskraft ausgeübt wird. Während des Scanvorganges wird diese Kraft konstant gehalten, indem der Abstand zwischen Cantilever und Probe topographieabhängig variiert wird.

Non-Contact Mode

Im Non-Contact Mode macht die van-der-Waals-Kraft den Großteil des wirkenden Lennard-Jones-Potentials aus. Der Cantilever wird für den Non Contact Mode vom steuernden Piezo zum Oszillieren nahe oder direkt mit seiner Resonanzfrequenz angeregt [146]. Die Oszillation des Cantilevers kann, bei Betrachtung der Feder als Punktmasse, mit k als Federkonstante, Q als Q-Faktor, F_{SP} als Spitze-Probe-Wechselwirkung, F_0 als Amplitude der Schwingung und ω_d als zugehörige Frequenz nach [147] durch

$$m\ddot{z} + \frac{m\omega_0}{Q}\dot{z} + kz = F_{SP} + F_0 \cos(\omega_d t) \quad (2.12)$$

beschrieben werden. Nähert sich der Cantilever weiter der Oberfläche an, so führt die Wechselwirkung zwischen den beiden zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz. Bei kleinen Kraftgradienten ergibt sich für attraktive Kräfte eine Verschiebung hin zu niedrigeren Frequenzen und umgekehrt bei repulsiven Kräften in der Form:

$$\Delta f_0 = -\frac{f_0}{2k} \frac{\partial F_{SP}(z)}{\partial z}. \quad (2.13)$$

Werden größere Amplituden der Schwingung genutzt, so ist diese einfache Beschreibung nicht mehr gültig. Stattdessen ist es notwendig mittels Störungstheorie [144, 148–153] 1. Ordnung zu arbeiten, wodurch man mit Hilfe des Hamiltonschen Prinzips zu

$$\Delta f_0 = -\frac{f_0}{kA_0^2 T_0} \int_0^{T_0} F_{SP}(z + A_0 + A_0 \cos(2\pi f_0 t)) A_0 \cos(2\pi f_0 t) dt \quad (2.14)$$

mit dem Spitze-Probe Abstand z , der Oszillationsamplitude A_0 und T_0 als dem ersten Term der sich nach [147] entwickelnden Polynome gelangt.

Das Regelsignal ist im Non-Contact Mode nicht eine Kraft, wie im Contact Mode, sondern eben jene Frequenzverschiebung Δf_0 . Typische, in dieser Arbeit verwendete, Frequenzverschiebungen liegen im Bereich von 20 bis 70 Hz, wenngleich auch Verschiebungen von mehreren hundert Hz in Spezialfällen auftreten können. Grundsätzlich gilt, dass die Auflösung und der Kontrast der AFM Bilder sich verbessert, wenn eine möglichst hohe Frequenzverschiebung gewählt wurde. Dem gegenüber steht jedoch die damit steigende Instabilität der Oszillation und der Gefahr des destruktiven Kontakts des Cantilevers mit der Oberfläche.

Die Frequenzverschiebung kann direkt mit einer PLL (siehe Kapitel 2.5), oder auch indirekt über die Amplitude der Cantileveroszillation, bestimmt werden. Im älteren und einfacheren indirekten Modus, oder auch AM-Modus, wird die Amplitude der Schwingung gemessen, die sich zwangsläufig ändert sobald sich die Resonanzfrequenz aufgrund eines sich verringernenden Cantilever-Probe Abstandes ändert. Für diesen Modus darf der Q-Faktor des Cantilevers nicht zu hoch sein. Typische Werte an Luft liegen bei $1 - 10^2$ [154]. Im Vakuum jedoch verbessert sich der Q-Faktor aufgrund der geringeren Dämpfung um mehrere Größenordnungen auf 10^5 und mehr [155, S.954]. Im Ergebnis arbeitet der AM-Modus dann zu langsam, um ein sinnvolles Messen im UHV zu ermöglichen [154,156]. Dies wurde erst mit dem FM-Modus möglich, der die Resonanzfrequenz direkt bestimmt. Im einfachsten Fall, dem *Self Oscillating Mode*, wird der Cantilever zur Eigenschwingung angeregt und das gemessene Signal zu einem *Automatic Gain Control* (AGC) und Phasenverschieber geleitet, die über den Aktuator wieder den Cantilever anregen [157]. Die Phasenverschiebung zwischen dem Aktuator und der Cantileveroszillation wird auf $+\pi/2$ eingestellt.

Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass die Schwingung des Cantilevers als Eingangssignal für den Verstärkerkreis genutzt wird. Beginnt der Cantilever bspw. aufgrund höherer Ordnungen von der gewünschten Sinusschwingung hin zu einer Dreiecksschwingung abzuweichen, so wird diese ebenfalls verstärkt. Lösen lässt sich diese Problematik mit einer *Phased Locked Loop*.

2.5 Phased Locked Loop

Eine Phasenregelschleife (engl. Phased Locked Loop, PLL) dient im Non-Contact AFM der stabilen Anregung und Erhaltung der Oszillationsfrequenz und Phase, und ersetzt den obig beschriebenen *Self Oscillating Mode*. Eine PLL beinhaltet u. a. einen spannungsgesteuerten Oszillator (engl. Voltage-Controlled Oscillator, VCO), der den Cantilever anregt [158]. Hierfür benötigt die PLL die Phase zwischen der Referenzschwingung des VCO und der Cantileverschwingung. Ein Phasenkomparator [159] vergleicht die Phasen miteinander und führt das Ergebnis nach dem Durchlaufen der Übertragungsfunktion, welche u. a. die Zeitverzögerung berücksichtigt, dem VCO zu, der nun den Cantilever weiter anregt.

Störungen in der Schwingung des Cantilevers können in diesem Aufbau nur in extremen Fällen die Anregung verschlechtern, was in diesem Fall dazu führt, dass sich die PLL außerhalb ihres *Lock-ranges* befindet [160,161]. Berücksichtigt wird nur die Phase der Cantileverschwingung. Die Anregung durch die PLL erfolgt, im Unterschied zum Self Oscillating Mode, dementsprechend immer durch eine Sinusschwingung, die vom VCO erzeugt wird.

Zusammen mit einer PLL ergibt sich nun das in Abb. 2.5 gezeigte Schema.

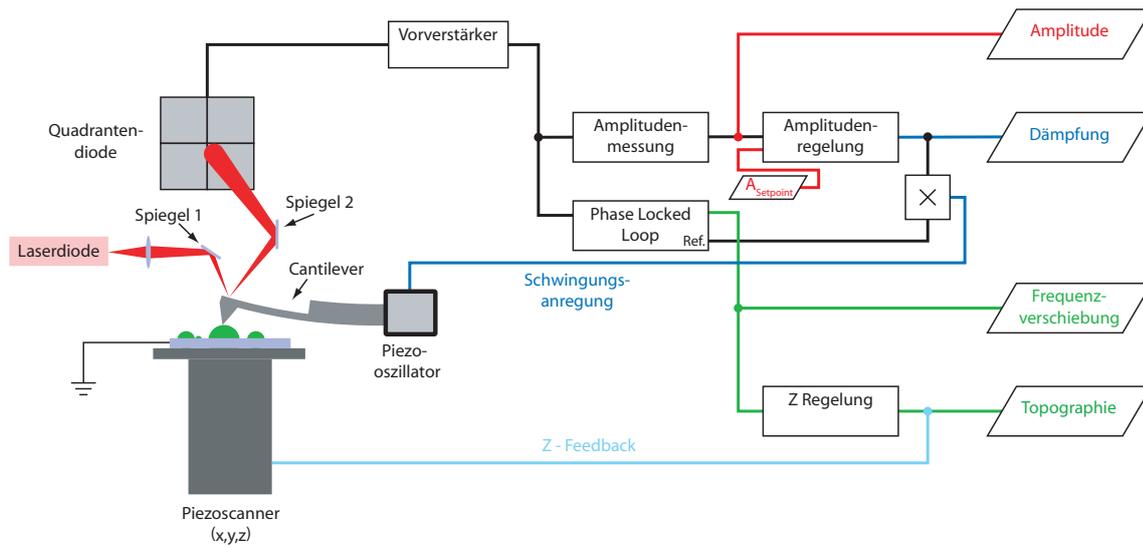


Abb. 2.5: Schema eines NC-AFM mit PLL. Jeder rechteckige Kasten steht für ein physikalisches Bauteil. Eingänge befinden sich bei dem \boxtimes Operator oben und unten, bei Bauteilen immer links. Ausgänge sind immer rechts. In Rauten befinden sich Ein- oder Ausgabewerte.

2.6 Kelvin-Sonden-Kraftmikroskopie

Die Kelvin-Sonden-Kraftmikroskopie (engl. Kelvin Probe Force Microscopy, KPFM) ist die konsequente Umsetzung des 1898 von Lord Kelvin entwickelten Kelvin-Probe-Verfahrens [162]. Grundlage ist ein Plattenkondensator, dessen Platten aus zwei unterschiedlichen Metallen – Kelvin beginnt mit Kupfer und Zink – im Abstand z zueinander mit der Frequenz ω vibrieren und rückseitig elektrisch miteinander verbunden sind. Die Kapazität C des Kondensators variiert mit

$$C \approx \epsilon \frac{A}{z} \quad (2.15)$$

mit ϵ als dem Produkt aus der elektrischen Feldkonstante des Vakuums ϵ_0 und der relativen Permittivität des Dielektrikums ϵ_r und der Plattenfläche A . Aufgrund der sich unterscheidenden Austrittsarbeiten der Kondensatorplatten fließt ein Wechselstrom zwischen den Platten durch das Kabel. Dieser Strom kann, mit einer zwischen den Platten angelegten Gleichspannung U_{dc} , auf Null erniedrigt werden. Die hierfür notwendige Spannung entspricht der *Kontakt Potential Differenz* (engl. Contact Potential Difference, CPD). Letztendlich wird dieses Verfahren leicht abgewandelt orts aufgelöst im KPFM knapp einhundert Jahre später – zu Beginn noch unter dem Namen AFM-Potentiometry – verwendet [163].

Beim KPFM sind der Cantilever und die Probe die beiden *Kondensatorplatten*. Da nun diese in ihrem Abstand zueinander vibrieren müssen, ist offensichtlich, dass das Verfahren mit dem AFM nur im Non-Contact Mode durchgeführt werden kann. Ferner wird nicht der Strom betrachtet, sondern die Kraftwirkung des elektrischen Potentials von

$$F_{es}(z, t) = -\frac{1}{2} \frac{\partial C_{SP}(z)}{\partial z} U^2. \quad (2.16)$$

Im Non-Contact Mode weist der Cantilever bereits eine mechanische Schwingung auf, die durch den Piezo hervorgerufen wird. Zusätzlich wird nun noch eine elektrische Schwingung

2 Theoretische Grundlagen der/des

der Form $U_{ac} \sin(\omega_{ac}t)$ zwischen Cantilever und Probe angelegt. Eingesetzt in Gleichung 2.16 führt dies zu der Kraft

$$F_{es}(z, t) = -\frac{1}{2} \frac{\partial C_{SP}(z)}{\partial z} [(U_{dc} \pm U_{CPD}) + U_{ac} \sin(\omega_{ac}t)]^2 \quad (2.17)$$

auf den Cantilever. Das Vorzeichen vor U_{CPD} ist positiv (+) falls der Cantilever auf Masse liegt, und negativ (−) falls die Probe auf Masse liegt [164]. Dieser Ausdruck lässt sich nach seinen Teilkräften zu

$$F_{dc}(z) = -\frac{\partial C_{SP}(z)}{\partial z} \left[\frac{1}{2} (U_{dc} \pm U_{CPD})^2 + \frac{U_{ac}^2}{4} \right] \quad (2.18)$$

$$F_{\omega_{ac}}(z) = -\frac{\partial C_{SP}(z)}{\partial z} (U_{dc} \pm U_{CPD}) U_{ac} \sin(\omega t) \quad (2.19)$$

$$F_{2\omega_{ac}}(z) = +\frac{\partial C_{SP}(z)}{\partial z} \frac{1}{4} U_{ac}^2 [\cos(2\omega t) - 1] \quad (2.20)$$

aufspalten. F_{dc} ist eine statische, auf den Cantilever wirkende Kraft und trägt zum Topographiesignal bei. $F_{\omega_{ac}}$ wird genutzt um U_{CPD} zu messen (exakt gilt dies allerdings nur für metallische Cantilever-Probe Systeme [165, S. 117]) und $F_{2\omega_{ac}}$ für Kapazitätsmikroskopie [156, 166].

AM-KPFM

Die Regelung von U_{dc} erfolgt in diesem Modus anhand der Amplitude des Cantilevers bei der Wechselspannungsfrequenz ω_{ac} . Nach Gleichung 2.19 wird U_{dc} so gewählt, dass $F_{\omega_{ac}}$ minimal ist, da dann der Wert von U_{dc} dem von U_{CPD} entspricht (im Falle des positiven Vorzeichens vor U_{CPD} , dem Betrag). Die Detektion findet idealerweise bei der zweiten Resonanzfrequenz des Cantilevers statt, da in diesem Fall eine Amplitude in der Größenordnung von 100 mV ausreicht [167–169], im Vergleich zu den sonst üblichen 1–3 V [164, 170]. Bei der praktischen Umsetzung einer Messung bei f_2 müssen entweder Cantilever mit einer niedrigen Resonanzfrequenz herangezogen werden, oder es wird ein sehr leistungsfähiger Lock-In zur Detektion benötigt. Da f_2 typischerweise beim sechsfachen von f_1 liegt, benötigt folglich ein Cantilever mit einer Resonanzfrequenz von 300 kHz einen Lock-In, der bis 2 MHz arbeiten kann [143, S. 15].

FM-KPFM

Der Frequenzverschiebung Δf_0 im FM-KPFM Modus liegen die Gleichungen 2.13 und 2.19 zugrunde, aus denen

$$\Delta f_0(\omega_{ac}) \propto \frac{\partial F_{\omega_{ac}}}{\partial z} = \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} (U_{dc} \pm U_{CPD}) U_{ac} \sin(\omega_{ac}t) \quad (2.21)$$

folgt. ω_{ac} darf nicht zu niedrig gewählt werden, da sonst eine Wechselwirkung mit dem Topographieregelkreis erfolgen kann, und auch nicht zu hoch aufgrund des Frequenzdemodulators der PLL. Im direkten Vergleich mit AM-KPFM zeigt sich die höhere laterale Auflösung von FM-KPFM [171, 172].

In Abb. 2.6 ist das um FM-KPFM erweiterte Schema aus Abb. 2.5 dargestellt.

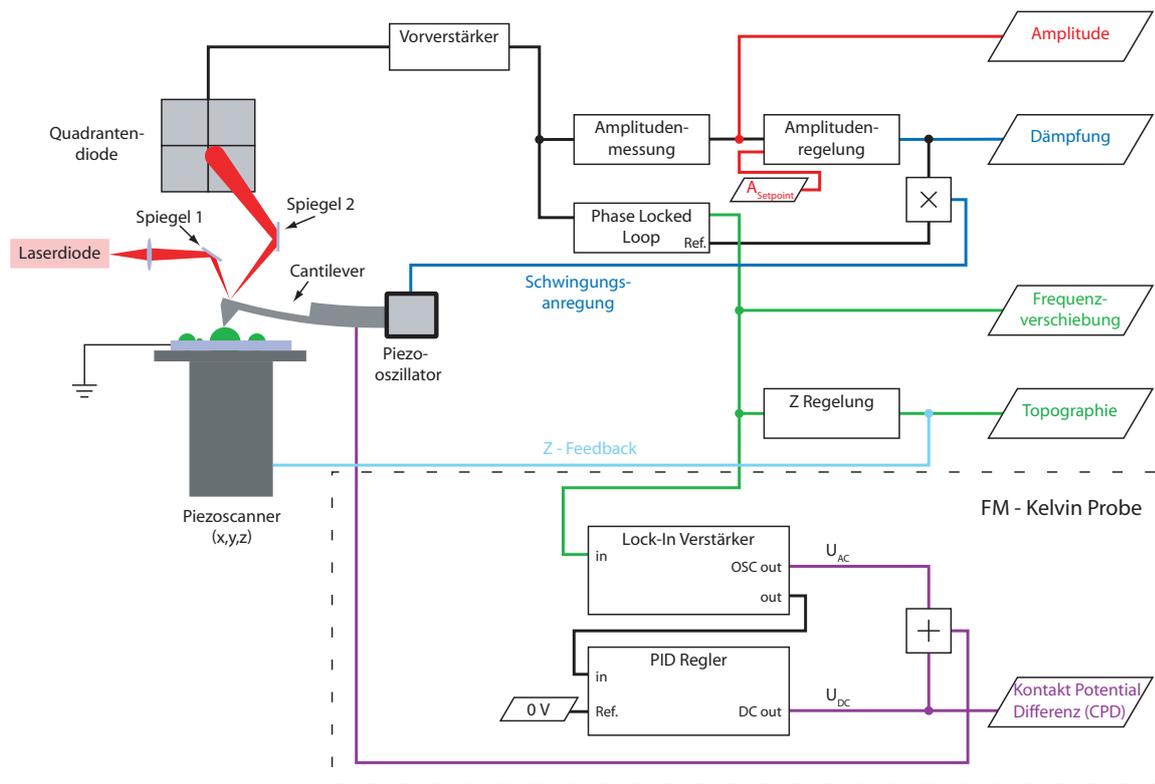


Abb. 2.6: Schema eines NC-AFM mit FM-KPFM. Jeder rechteckige Kasten steht für ein physikalisches Bauteil. Eingänge befinden sich bei den Operatoren \boxtimes und \boxplus oben und unten, bei Bauteilen immer links. Ausgänge sind immer rechts. In Rauten befinden sich Ein- oder Ausgabewerte.

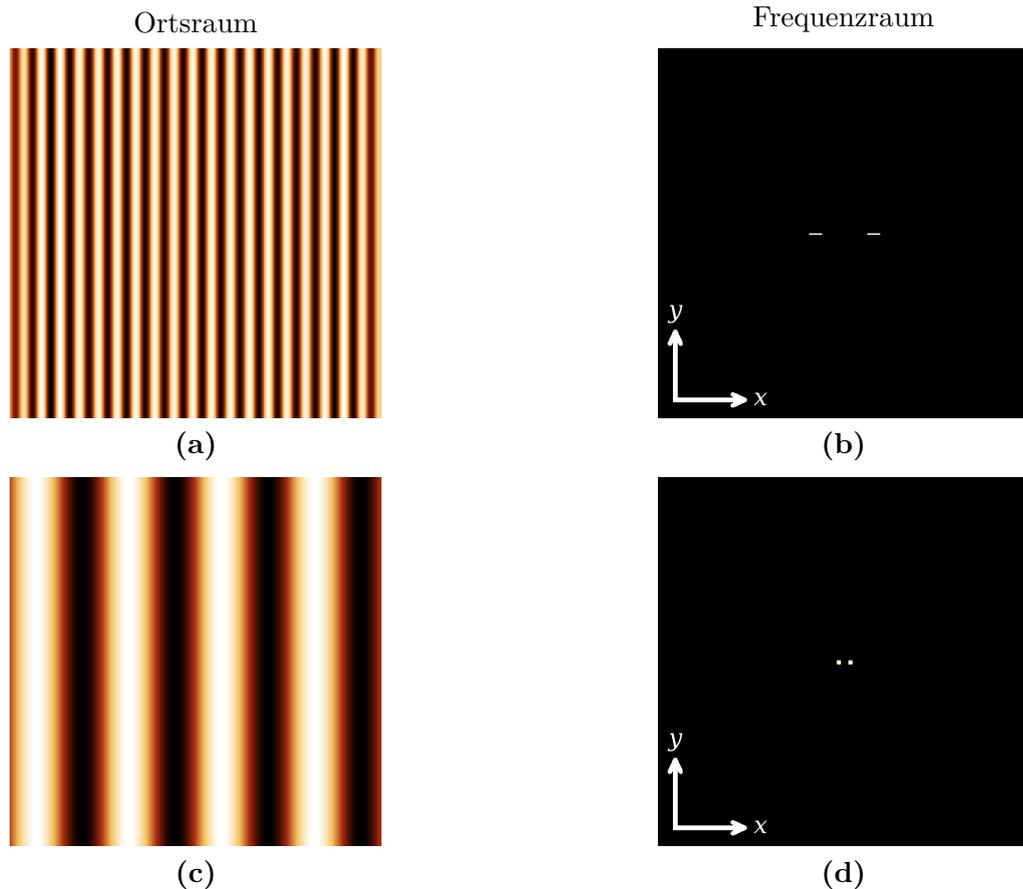


Abb. 2.7: Beispiel einer 2D-Fouriertransformation. Ein Streifenmuster im Ortsraum in a) und c) mit dem zugehörigen Bild im Frequenzraum in b) bzw. d). Die Periode des Streifenmusters in a) entspricht dem inversen halben Abstand der beiden hellen Spots in b). Kleine Ausdehnungen in x im Ortsraum (Streifenbreite) führen zu größeren Ausdehnungen der einzelnen Spots im Frequenzraum, und große Ausdehnungen in y im Ortsraum (Streifenhöhe) führen zu kleineren Ausdehnungen im Frequenzraum. Ein Muster aus hohen und schmalen Streifen im Ortsraum entspricht flachen und breiten Spots im Frequenzraum. Die Streifen in c) weisen einen größeren Abstand als in a) zueinander auf, weswegen die beiden Spots in d) enger als die in b) aneinander liegen. Da gleichzeitig die Streifen breiter sind, sind die Spots in d) schmäler als in b).

2.7 Fouriertransformation

Für die Auswertung von periodischen Strukturen ist es essenziell, die zugehörigen Perioden und Höhen in beiden Dimensionen (x u. y) der Ausdehnung von Proben zu bestimmen. Bei der Durchführung mittels Linescans wird stets nur die Periode und Amplitude entlang exakt dieses eindimensionalen Pfades gemessen. Die Erfassung eines ganzen Bildes erfordert es folglich, die Probe mit einem Linescanraaster zu überziehen, welches so dicht ist wie das Bild Datenpunkte pro Zeile besitzt (in dieser Arbeit 300) und dies für den Winkelbereich von 0° bis 180° durchgängig zu wiederholen.

Bei jeglichem Muster auf einer Probe handelt es sich mathematisch betrachtet um eine Überlagerung von verschiedenen Ortswellenlängen. Die Frequenzen entsprechen dabei den jeweiligen Perioden. Um nun eben diese Frequenzen einzeln fassbar zu machen, ist es notwendig

sich vom Ortsraum, in dem sich das Bild der Probenoberfläche befindet, in den Frequenzraum zu bewegen. Dies geschieht mit Hilfe der von Jean Baptiste Joseph Fourier eingeführten Fourier-Funktion [173, S. 475 ff.]

$$\mathcal{F}(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{-i\pi\nu x} dx, \quad (2.22)$$

wobei x in dieser Arbeit eine Länge und somit ν eine inverse Länge ist.

Um Gleichung 2.22 anwenden zu können, muss $f(x)$ kontinuierlich [174, S. 36] und periodisch [174, S. 117] sein. Die in dieser Arbeit gewonnenen Daten sind weder kontinuierlich, da eine unendliche Messpunktdichte physikalisch nicht möglich ist, noch periodisch, da nicht unendlich weit gemessen werden kann. Als Konsequenz ist es notwendig zur diskreten Fouriertransformation der Form

$$\mathcal{F}(l) = \sum_{k=0}^{N-1} f(k) e^{-i\frac{\pi lk}{N}} \quad (2.23)$$

zu wechseln [174, S. 17] und Fensterfunktionen – Hann-Fenster – zu nutzen [174, S. 119]. Eine effiziente Implementierung ist durch die schnelle Fouriertransformation (engl. fast Fourier transform, FFT) gegeben [175, S. 181]. Zur Veranschaulichung sind in Abb. 2.7 zwei Streifenmuster im Ortsraum mit ihrer Entsprechung im Frequenzraum gezeigt, die mit Hilfe der schnellen Fouriertransformation errechnet wurden.

2.8 Substrate

2.8.1 HOPG

Hoch geordneter pyrolytischer Graphit (engl. Highly Ordered Pyrolytic Graphite, HOPG) ist neben Diamant und weiteren eine Strukturform des Kohlenstoffs [176, S. 1-17, 4-124, 5-1, 12-46, 12-220] [177]. Es handelt sich hierbei um einen Schichtkristall, dessen Lagen aus Hexagons sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome mit Kantenlängen von 0,142 nm bestehen [177]. σ -Bindungen zwischen den nächsten Nachbarn okkupieren drei der vier zur Verfügung stehenden Valenzelektronen. Das vierte befindet sich in einer delokalisierten π -Bindung. Untereinander sind die Lagen über van-der-Waals-Kräfte in einem Abstand von 0,3354 nm zueinander gebunden [177], was zusammen mit den kovalenten Bindungen innerhalb einer Ebene für die starken anisotropischen Eigenschaften verantwortlich ist. Entlang der Ebenen ist HOPG elektrisch mit einem Widerstand in der Größenordnung von $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ und einer thermischen Leitfähigkeit von $1,95 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ fast metallisch leitfähig, senkrecht dazu hingegen mit $0,15 \Omega \cdot \text{cm}$ bzw. $0,057 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ deutlich schlechter leitfähig [176, S. 12-46, 12-220]. Der Kristall lässt sich leicht entlang der Ebenen spalten und ermöglicht so eine sehr einfache und auch schnelle Präparation von hochreinen Oberflächen. Die Streuung der Verkipfung der Lagen im Kristall wird über den Begriff der Mosaizität erfasst.

HOPG besitzt aufgrund seiner ABAB-Lagenstruktur zwei Umgebungen, in denen sich die Kohlenstoffatome abwechselnd befinden. Diese werden α - und β -sites bezeichnet. Um eine α -site handelt es sich, wenn sich unter dem Atom in Lage A ein Atom in der darunterliegenden Lage B befindet. Ist hingegen unter dem Atom aus Lage A in Lage B die Mitte eines

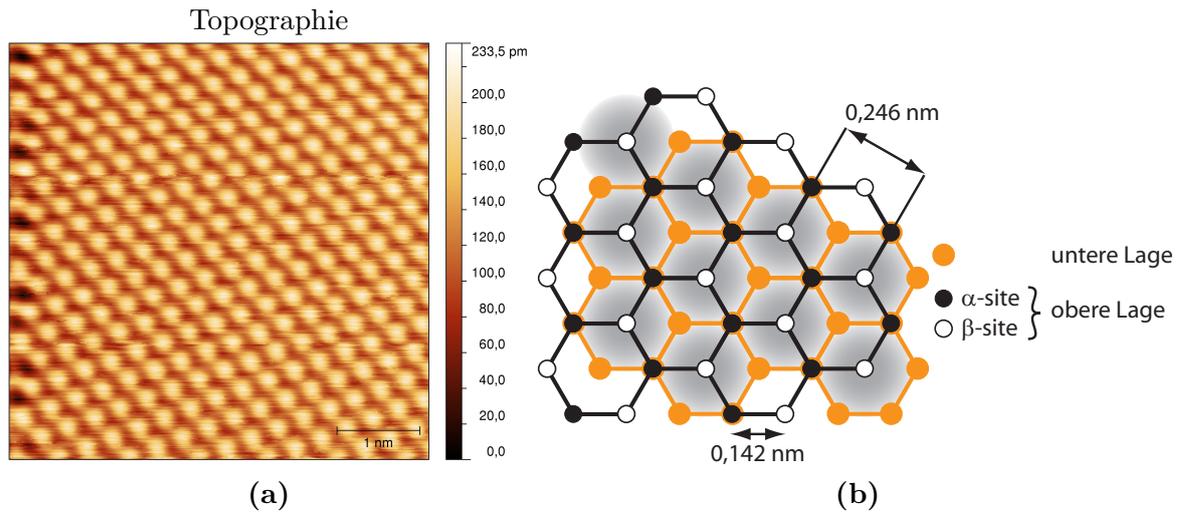


Abb. 2.8: HOPG im a) STM abgebildet und das zugehörige Modell b). Zwei zueinander versetzte Lagen sind dargestellt. Obwohl es sich um ein hexagonales Gitter handelt, ist aufgrund der unterschiedlichen Zustandsdichten durch die darunter liegende Schicht nur jedes zweite Atom (β -site) der oberen Schicht sichtbar. Das im STM resultierende Bild ist durch die großen grauen Kreise dargestellt.

Kohlenstoffringes (siehe Abb. 2.8), so handelt es sich um eine β -site. Dabei zeigt sich, dass alle α -site-Atome vollständig von allen β -site-Atomen entkoppelt sind [178]. Sowohl die Wellenfunktion von α - als auch β -site-Atomen sind bei Energien um E_F jeweils lokalisiert, bei ersteren entstammt diese Funktion aber einem dispersiven Band. Das in einem Bereich um E_F arbeitende STM kann folglich die β -sites gut abbilden, α -sites hingegen nur schwach.

Als Konsequenz hieraus ist im STM nicht die hexagonale Gitterstruktur, sondern stattdessen eine trigonale Bernal oder auch rhomboedrische Ordnung sichtbar [179]. In Abb. 2.8 ist anhand einer AB-Schicht die Änderung der Zustandsdichten von α - und β -Sites gezeigt.

Der Unterschied zwischen einer Bernal und rhomboedrischen Anordnung liegt in einer Translation der Schichten zueinander. Zusätzlich können Rotationen der Lagen auftreten. Diese äußern sich in Superstrukturen [180, 181], die einem Moiré-Effekt zugeordnet und vielfach beobachtet [182–185] sowie berechnet wurden [186–189].

Das Modell in Abb. 2.9 beschreibt den Ursprung des Phänomens mit Hilfe eines Winkels α zwischen zwei (zur exakteren Beschreibung drei [190]) übereinander liegenden Lagen. Es sind Winkel von 0° bis 15° möglich [191], wobei mit größer werdendem Winkel die Periode der Superstruktur abnimmt.

Der Rotationswinkel α und die Periodenlänge D der resultierenden Superstruktur sind nach [192] über

$$\alpha = 2 \arcsin \frac{a}{2D}. \quad (2.24)$$

mit $a = 0,246$ nm verknüpft.

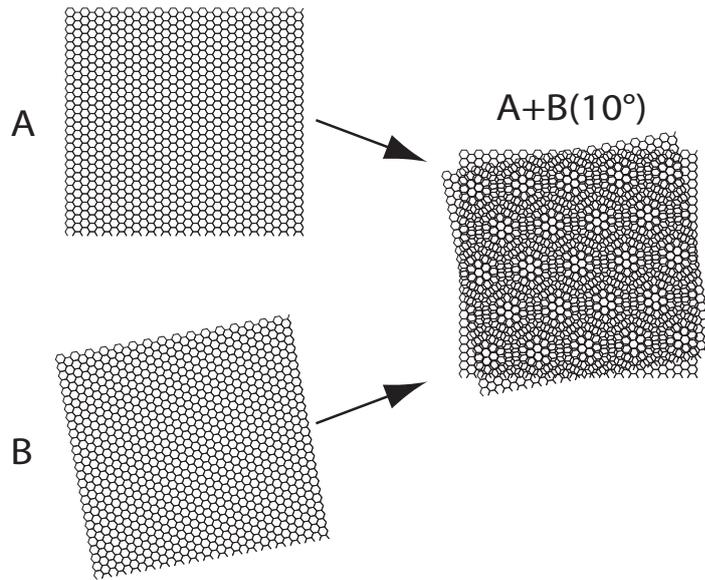


Abb. 2.9: Vereinfachtes Modell einer hexagonalen 2D-Superstruktur auf HOPG. Entstanden durch zwei um $\alpha = 10^\circ$ zueinander verdreht aufeinander liegenden Graphitlagen mit daraus resultierendem $D = 1,41$ nm.

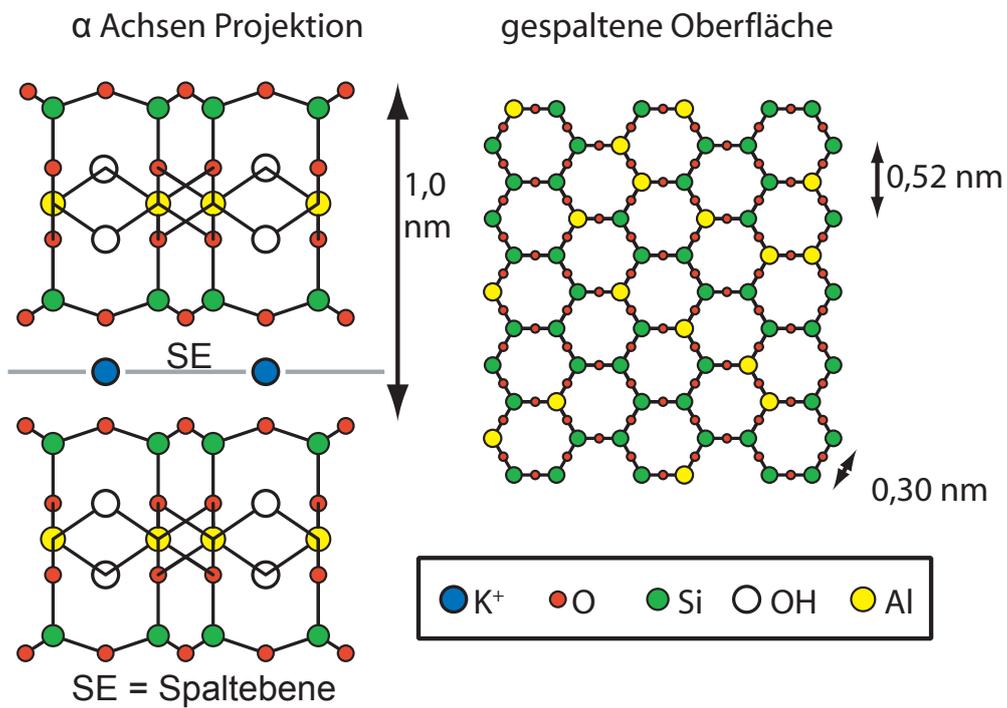


Abb. 2.10: Modell von Glimmer nach [193]. Die Kaliumionen sorgen an den Grenzflächen der Lagen für Ladungsneutralität, solange dieser nicht gespalten ist.

2.8.2 Glimmer

Die Bezeichnung Glimmer (engl. Mica) beschreibt die Glimmergruppe, eine Gruppe von Schichtsilikaten. In dieser Arbeit wurde ausschließlich mit einem Mineral aus dieser Gruppe, Muskovit auch Tonerdeglimmer genannt, gearbeitet. Die chemische Zusammensetzung lautet $\text{KAl}_2(\text{OH})_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$ [193], die sich in übereinander befindlichen Lagen von Aluminiumsilikat kennzeichnet. Diese Lagen bestehen aus hexagonal angeordnetem Sauerstoff und Siliziumionen, wobei einige Siliziumionen durch Aluminium ersetzt sind. Wie viele Schichtsilikate, zeigt Glimmer eine sehr gute Spaltbarkeit aufgrund der nicht untereinander verknüpften Schichten [194]. Durch den Austausch von Si^{4+} Ionen durch Al^{3+} Ionen führen die Schichten eine negative Ladung. Diese wird durch die zwischen den Lagen befindlichen Kaliumionen kompensiert. Wird der Kristall gespalten, so geschieht dies in einer durch die Kaliumionen aufgespannten Ebene. In Abb. 2.10 entspricht dies der grauen Linie. Durch das Spalten brechen die schwachen Bindungen zwischen dem Kalium zur Aluminiumsilikatebene auf, wobei letztere intakt bleibt [195]. Die so gebildete Oberfläche besteht folglich aus Aluminiumsilikat mit darauf befindlichen Kaliumionen. Die Kaliumionen verteilen sich beim Spalten unregelmäßig auf die beiden Spaltflächen und führen hierüber zu elektrischen Potentialen an diesen Oberflächen, die im Regelfall -80 V aber auch bis zu -130 V betragen können [196]. In Atmosphäre adsorbieren innerhalb weniger Minuten Kontaminationen aus der Luft auf den Spaltflächen und erniedrigen diese Potentiale [197, 198].

Es ist möglich die Gitterstruktur von Glimmer mittels AFM an Luft [199–201] und auch in Wasser [193, 202–205] abzubilden, aufgrund der hohen Potentiale jedoch nicht im UHV.

2.8.3 SiO_2 und Si_3N_4

Silizium tritt sowohl amorph als auch kristallin in Erscheinung. Die jeweiligen elektronischen Eigenschaften unterscheiden sich dabei voneinander [206]. In dieser Arbeit wurde ausschließlich Silizium in Form von Wafern genutzt, die auch in der Halbleiterindustrie Verwendung finden [207, S. vii]. Es handelt sich dabei um hochreines Silizium in Diamantstruktur [176, S. 4–151], an dessen Oberfläche sich an Luft eine Schicht SiO_2 ausbildet. Sowohl SiO_2 als auch das genutzte Si_3N_4 wurden als Float-Zone-Wafern mit (100) Orientierung verwendet und konnten für die Präparation mit dem SMM ebenso wie Glimmer als Isolatoren betrachtet werden, wobei sie im Unterschied dazu keine Ladungen an ihrer Oberfläche bereit stellen.

3 Aufbau und Modifikation des UHV AFM/STM

In diesem Kapitel wird zuerst der Zustand des Messsystems zu Beginn dieser Arbeit vorgestellt und anschließend erläutert, auf welche Art und Weise Verbesserungen durchgeführt wurden. Hierbei handelt es sich um einen Prozess, der die eigentliche Messarbeit begleitete. Bei den Erweiterungen handelt es sich um den Einbau eines neuen Diodenlasers und eines Phased Locked Loop-Aufbaus, die Sputterpräparation der Cantilever sowie die Verifizierung von atomarer KPFM Auflösung auf Kaliumbromid. Teile dieser Arbeiten wurden im Rahmen von Bachelorarbeiten durchgeführt [208–210].

Omicron UHV AFM/STM

Das Omicron UHV AFM/STM [211] ist sowohl für alle AFM als auch STM Messungen verwendet worden (Abb. 3.1). Dies wird durch eine Sondenaufnahme realisiert, die wahlweise mit Contact/Non-Contact Cantilevern für den AFM-Modus oder mit einer elektrisch leitfähigen Spitze für den STM-Modus bestückt wird.

Im AFM-Modus erfolgt die Detektion der Auslenkung des Cantilevers optisch durch einen Laserreflex auf der Rückseite desselben. Hierfür steht eine Quadrantendiode zur Verfügung, auf welche die Reflexion von zwei Steuerspiegeln geführt wird. In Kapitel 3.1.1 erfolgt eine detaillierte Beschreibung. Für den STM-Modus wird ein DLCPA-200 Picoampereverstärker von Femto eingesetzt und mit einer Verstärkung von 10^9 bei einer Bandbreite von 1 kHz betrieben [212].

Bei dem verwendeten Röhrenpiezo ist eine Auslenkbarkeit in z -Richtung von $1\ \mu\text{m}$ und in x und y -Richtung von jeweils $5\ \mu\text{m}$ möglich. Es sollte jedoch vermieden werden sich diesen Grenzen zu weit zu nähern, da dort die Auslenkung des Piezos als Reaktion auf eine angelegte Spannung nicht mehr als linear betrachtet werden darf. Ein zusätzlicher großschritiger (Coarse-adjust) Stick-Slip-Antrieb ermöglicht es außerdem die Probe in x -Richtung um $\pm 4\ \text{mm}$ zu verfahren und auch zu kippen. Dies erlaubt es die Proben in ihrer gesamten Breite zu nutzen.

Der Messkopf ist auf einem Probenhalter fixiert und durch ein mehrstufiges Dämpfungssystem vor Schwingungen geschützt. Dieses besteht aus einer federnd gelagerten Aufhängung des Probenhalters, einer Wirbelstromdämpfung und mit Druckluft betriebenen Dämpf Füßen, die die gesamte Kammer tragen. Der Probenhalter kann, sofern keine Messung statt findet, in eine Parkposition gefahren werden, um die Federn zu entlasten. Im Messbetrieb greifen U-förmige Kupferbleche des Halters in eine ringförmige Anordnung von Permanentmagneten, die im Zusammenspiel miteinander die Wirbelstromdämpfung bilden. In der Messkammer

3 Aufbau und Modifikation des UHV AFM/STM

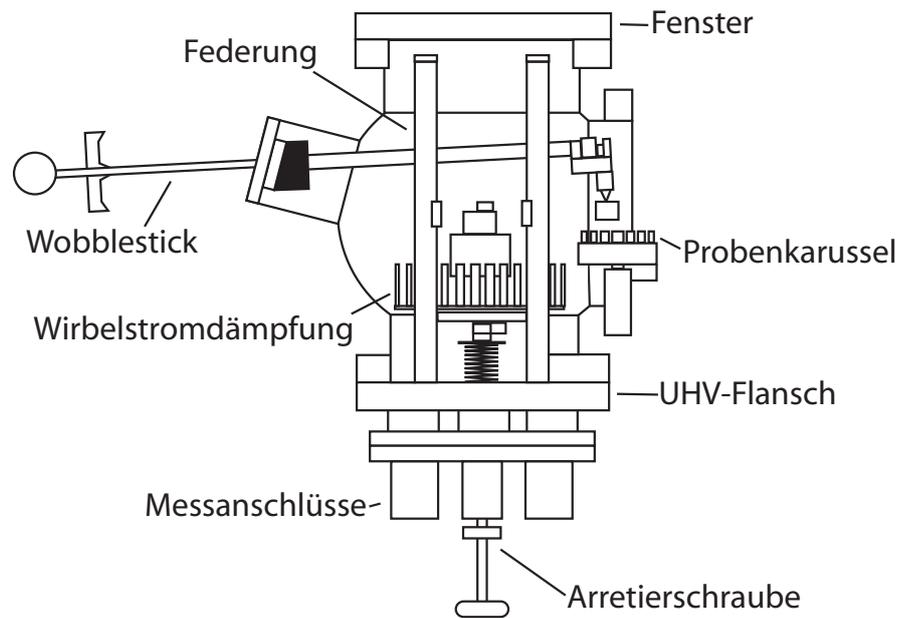


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Vakuumsystems mit Omicron UHV AFM/STM nach [211].

befindet sich auch ein Probenkarussell für acht Proben oder Messsonden, die mit Hilfe eines Wobblesticks getauscht werden können.

Eine Omicron MATRIX Einheit steuert den Messvorgang und kontrolliert sowohl die AFM als auch die STM Messungen [213]. Die Steuerung des KPFM-Modus erfolgt nicht durch MATRIX, sondern durch eine, in Kapitel 3.1.3 beschriebene, eigenständige Lösung.

Der Basisdruck der Hauptkammer liegt im Bereich von $2 \cdot 10^{-8}$ Pa ($2 \cdot 10^{-10}$ mBar) und wird von einer Ionen-Getter- und einer Titan-Sublimations-Pumpe aufrecht erhalten. Diese Pumpen sind permanent in Betrieb. Die an der Schleuse befindliche Turbomolekularpumpe wird im Messbetrieb, aufgrund der durch sie verursachten Vibrationen, heruntergefahren. Über die Schleuse können bis zu zehn Proben oder Cantilever/Spitzen gleichzeitig eingeschleust werden. Ferner ist es möglich mit Hilfe eines integrierten Kristallspalters hochreine Oberflächen von damit spaltbaren Substraten zu erzeugen.

Oberhalb der Messkammer befindet sich die Anlage zum Sputtern der Cantilever. Dies wird durch eine mit Argon versorgte Ionenkanone bei einem Druck von $2 \cdot 10^{-4}$ Pa ($2 \cdot 10^{-6}$ mBar) und einer Beschleunigungsspannung von 2 kV [209, S. 46] realisiert. Ein Sputtervorgang dauert zwischen 30 und 120 Sekunden an. Danach können die Cantilever sofort wieder verwendet werden, da der gesamte Vorgang in situ durchgeführt wird. Neue Cantilever werden vor ihrer ersten Nutzung gesputtert, um sie von Adsorbaten und ihrer Oxidschicht zu befreien. Bereits genutzte Cantilever können ebenfalls von aufgesammelten Verunreinigungen befreit werden.

Beim AFM erfolgen die Messungen der Topographie, der Frequenzverschiebung, der Dämpfung und des LCPD simultan. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden jedoch nur die jeweils relevanten Kanäle gezeigt. Die Auswertung der aufgenommenen AFM- und STM-Daten wurde mit der Software Gwyddion durchgeführt [214].

3.1 Erweiterung

3.1.1 Diodenlaser

Der Einbau des Diodenlasers ist angelehnt an [215] und fand im Rahmen einer Bachelorarbeit statt [208]. Es sollen nun die wesentlichen Modifikationen erläutert werden.

Ein wichtiges Kriterium für die Auflösung, die Empfindlichkeit und das Rauschen des AFM ist die Qualität der Erfassung der Auslenkung des Cantilevers. Da dies optisch geschieht, ist es entscheidend eine optimale Reflexion auf der Rückseite des Cantilevers bei gleichzeitig minimaler Reflexgröße zu gewährleisten. Um dies zu realisieren, wurde die bis zu diesem Zeitpunkt direkt auf dem Messkopf verbaute LED durch einen Diodenlaser der Wellenlänge 685 nm von Schäfter + Kirchhoff mit einer maximal gemessenen Ausgangsleistung von 27 mW ausgetauscht, deren Licht mittels Glasfaser eingekoppelt wird [216]. Die Faser ist an ihrem Ende an einem Übergabeelement zum Linsensystem mit Epoxitharz verklebt und wird durch eine in Swagelock gefasste Teflonhülse in das UHV geführt. Dies erlaubt es, den Druck, der vor dem Umbau in der Kammer erreicht wurde, beizubehalten. Die Stabilität gegenüber Ausheizen hat sich ebenfalls nicht geändert und liegt weiterhin bei ca. 130 °C. Temperaturen darüber würden erst den Piezo depolarisieren, bevor die Glasfaser oder ihre Durchführung Schaden nähmen.

Der alte Aufbau mit der LED wies einen Fokus auf, der größer als die reflektierende Rückseite des Cantilevers von $37 \times 100 \mu\text{m}^2$ war. Dies führt neben Intensitätsverlusten, und somit einem schlechteren Signal zu Rauschverhältnis, auch zu gestreutem Störlicht, welches in einem ungünstigen Fall abhängig von der Bewegung der beiden Steuerspiegel ist und deswegen nicht als konstanter Offset abgezogen werden kann. Auch hier zeigen die Ergebnisse, dass die Rekonstruktion dem Original deutlich überlegen ist, da der Strahldurchmesser des Lasers auf dem Cantilever mit $27 \mu\text{m}$, bezogen auf einen Abfall der Intensität auf I_0/e , deutlich kleiner als die Rückseite des Cantilevers mit einer Breite von ca. $37 \mu\text{m}$ ist. Weiterhin zeigt sich die Justage des Lasers gegenüber dem Cantilever aufgrund der langen Rayleighlänge von 1,1 mm fehlerresistenter. Ein Wechsel des Cantilevers, oder sogar des Typs, kann somit leichter erfolgen, ohne dass sich die Fokusgröße messbar ändert.

Mit dem Zweck die Leistungsfähigkeit des Systems weiter zu erhöhen, wurde die Vorverstärkerelektronik durch eine eigene ausgetauscht. Der Transimpedanzverstärker verstärkt das Summensignal weniger stark, um der leistungstärkeren Lichtquelle Rechnung zu tragen. Die Verstärkung ist bandpassgeregelt auf die Resonanzfrequenz der genutzten NSC15 Cantilever in einem Bereich um 310 kHz beschränkt.

3.1.2 Phased Locked Loop

Die Erweiterung des AFM um eine Phased Locked Loop (PLL) ersetzt den Self Oscillating Mode und hat die Auflösung, Scangeschwindigkeit und die Stabilität während eines Scans erhöht. Realisiert wurde dies mit einem easyPLL plus Controller sowie Detector von Nanosurf [217]. Dieser bietet unter anderem eine halbautomatische Suche der Resonanzfrequenz mit Hilfe eines PCs und wird neben dem weiterhin zur Verfügung stehenden Self Oscillating Mode im Constant Amplitude Mode betrieben. Da das Gerät interne Funktionen der MATRIX

Steuereinheit ersetzt, können einige Einstellungen, wie z. B. die Amplitude der Cantileveroszillation, nicht mehr automatisch gesetzt werden, sondern müssen manuell an der PLL eingestellt werden.

3.1.3 Kelvin Probe Force Microscopy

Für die Realisierung des Kelvin Probe Force Microscopy Modes wird die Lock-In Funktionalität durch einen 7280 DSP Lock-In-Amplifier von Signal Recovery [218] und die PI Regelung durch einen SIM960 Analog PID-Controller in einem SIM900 Mainframe der Firma Stanford Research Systems [219] gewährleistet. Die Messungen fanden aufgrund der in Kapitel 2.6 gezeigten höheren lateralen Auflösung des FM-KPFM-Modus ausschließlich in diesem statt.

Der digitale Dual-Phase Lock-In-Verstärker kann in einem Bereich von 0,5 – 2 MHz arbeiten. Für den FM-KPFM-Modus sollte die Modulationsfrequenz des U_{ac} Signales oberhalb der Bandbreite des Topographieregelkreises liegen. Eine Frequenz von 1,3 kHz bei einer Amplitude von 1 V hat sich als geeignet erwiesen. Das mit x bezeichnete Ausgangssignal des Lock-Ins, auf das der PID-Regler regelt, ergibt sich aus der Amplitude der Spannung und dem Winkel θ zwischen der Signalphase und der Phase des Referenzsignals zu $x = U_{ac} \cos \theta$ [220]. Analog gilt $y = U_{ac} \sin \theta$. Die Phase des Referenzsignals wurde so gewählt, dass der y Wert möglichst niedrig ist.

Die PID-Regelparameter wurden manuell optimiert, wobei sich erwartbar zeigte, dass der Differentialteil des Reglers aufgrund des Rauschens des Eingangssignals nicht zu nutzen ist und folglich der Regler nur im PI-Modus betrieben wurde. Die für einen PID-Regler hohe Bandbreite von 100 kHz ist notwendig, um keinen Flaschenhals zu bilden, der die Scangeschwindigkeit des gesamten Systems erniedrigen würde. Die Programmierung der Parameter erfolgt digital. Das resultierende Signal wird als Spannung mit der Wechselspannung U_{ac} , die dem Lock-In entstammt, und einem möglichen Offset addiert sowie an den Messkopf zurückgeführt. Die Leistungsfähigkeit des Aufbaus wurde im Rahmen einer Bachelorarbeit durch das atomare Abbilden der Oberfläche von Kaliumbromid in der Topographie und dem LCPD gezeigt [210].

4 Präparation der adsorbierten Einzelmolekülmagneten auf Festkörpern

4.1 Substrate

Die Präparation der SMMs auf Substrate zur Untersuchung im UHV verlangt bei der Herstellung der Proben hohe Ansprüche. Die zu präparierende Oberfläche wird substratabhängig vorbereitet und anschließend mit der jeweiligen Lösung der Moleküle präpariert. Für jede der verwendeten Substratarten HOPG, Glimmer, SiO_2 und Si_3N_4 wurde die Präparationsmethodik im Rahmen meiner Bachelor und Masterarbeit optimiert [221, 222].

HOPG

HOPG wurde von zwei Herstellern, Nanoworld [129] und NT-MDT [223], jeweils in *Grade-B*-Qualität bezogen. Die Mosaizität liegt in einem Bereich von $0,8^\circ - 1,4^\circ$. Einmalig muss das Substrat auf einen Omicron Probenhalter mittels leitfähigem Vakuumkleber [224] aufgeklebt werden. Nach dem Aushärten des Klebers für eine Stunde bei 120°C kann die Probe für die eigentliche Präparation genutzt werden.

Auf das nun aufgeklebte Substrat wird ein Streifen Tesafilm blasenfrei geklebt und anschließend zügig abgezogen (siehe Abb. 4.1a). Die van-der-Waals Kräfte, die die einzelnen Lagen des HOPG zusammenhalten, brechen auf, wodurch sich einige Lagen vom Kristall lösen. Ferner lösen sich aufgrund der Mosaizität manche Lagen nicht komplett. Dies führt dazu, dass diese in Teilen auf dem HOPG zurückbleiben können und es dadurch zu einer zu rauen Oberfläche kommt. In einem solchen Fall kann und muss der Prozess des Abziehens mittels Klebeband wiederholt werden. Analog zum Bruchspalten eines Kristalls besteht die nun neue Oberfläche aus reinem Graphit und ist frei von Verunreinigungen, und wenngleich sich an Luft sofort Adsorbate darauf absetzen, ermöglicht ein zügiges Einschleusen ins UHV sehr gute Ergebnisse.

Glimmer

Glimmer wird ähnlich präpariert wie HOPG. Nach dem analogen Aufkleben auf einen Omicron Probenhalter findet auch hier Abziehen mittels Klebeband statt. Bei Glimmer passiert es jedoch deutlich seltener, dass eine Schicht nicht ganz abgelöst wird. Bei der Präparation von HOPG ist es möglich, diese sowohl in einer Atmosphäre als auch unter UHV-Bedingungen durchzuführen. Bei Glimmer hingegen muss aufgrund der in Kapitel 2.8.2 erläuterten elek-

4 Präparation der adsorbierten Einzelmolekülmagneten auf Festkörpern

trischen Potentiale die Präparation in Atmosphäre erfolgen, da sich sonst die Oberflächenladungen nicht erniedrigen können und Messen auf der Probe nicht möglich ist.

SiO₂ und Si₃N₄

Die Präparation von SiO₂ und Si₃N₄ verhält sich identisch. Die Substrate werden in der gewünschten Größe aus einem Wafer mit einem Diamant- oder Wolframschneider freigelegt und anschließend im Ultraschallbad in entmineralisiertem Wasser gereinigt. Zuletzt folgt ein Ultraschallbad mit demselben Lösungsmitteltyp, welcher auch für die spätere Präparation verwendet wird.

4.2 Lösungen

Das Ansetzen der Lösungen mit den drei Einzelmolekülmagneten [Mn^{III}Cr^{III}](BPh₄)₃, [Mn^{III}Cr^{III}](C₃H₅O₃)₃ und [Mn^{III}Cr^{III}](ClO₄)₃ erfolgt nach demselben Schema. Die gewünschte Menge der Moleküle (Größenordnung ≈ 1 mg) wird mit einer vor Luftzug geschützten Feinwaage abgewogen und in einen Messkolben gegeben. Anschließend wird das gewünschte Lösungsmittel hinzugegeben. Hauptsächlich wurden zwei Lösungsmittel, Dichlormethan und Methanol, verwendet, in denen der SMM bis zu einer Konzentration von 10⁻⁵ Mol/l gelöst wurde. Bei einer aufgetragenen Menge von 10 μ l und einer Substratfläche von 10 \times 10 mm² entspricht dies genügend Molekülen für eine Monolage. Die Nanomagnete wurden entsprechend ihrer Lösbarkeit in das jeweilige Lösungsmittel gegeben, wodurch sich folgende Kombinationen abhängig vom Gegenion ergaben:

- (BPh₄)⁻ wird gelöst in Dichlormethan
- (C₃H₅O₃)⁻ wird gelöst in Dichlormethan
- (ClO₄)⁻ wird gelöst in Methanol

Dennoch lösen sich die SMMs unterschiedlich schnell in den Lösungsmitteln. So benötigt [Mn^{III}Cr^{III}](BPh₄)₃ nur wenige Sekunden um sich vollständig in Dichlormethan zu lösen, [Mn^{III}Cr^{III}](ClO₄)₃ hingegen bis zu eine Stunde bei regelmäßigen Schwenken des Messkolbens bis es sich in Methanol gelöst hat.

Der Richtwert für die Stabilität einer angesetzten Lösung liegt bei 24 Stunden. Danach wird die verbleibende Lösungsmenge archiviert, jedoch nicht mehr verwendet. Bereits mit der Lösung präparierte Proben, die sich im UHV befinden, unterliegen nicht dieser zeitlichen Begrenzung und können bisweilen auch noch nach Monaten vermessen werden. Einschränkend sind hierbei vielmehr die Adsorbate, die auch im UHV die Probe verunreinigen.

4.3 Droplet Technik

Bei der Droplet Technik handelt es sich um ein Auftropfverfahren [62,63]. Das Substrat wird unter einem Winkel von 56° fixiert und im nächsten Schritt mit einer Pipette weniger als ein

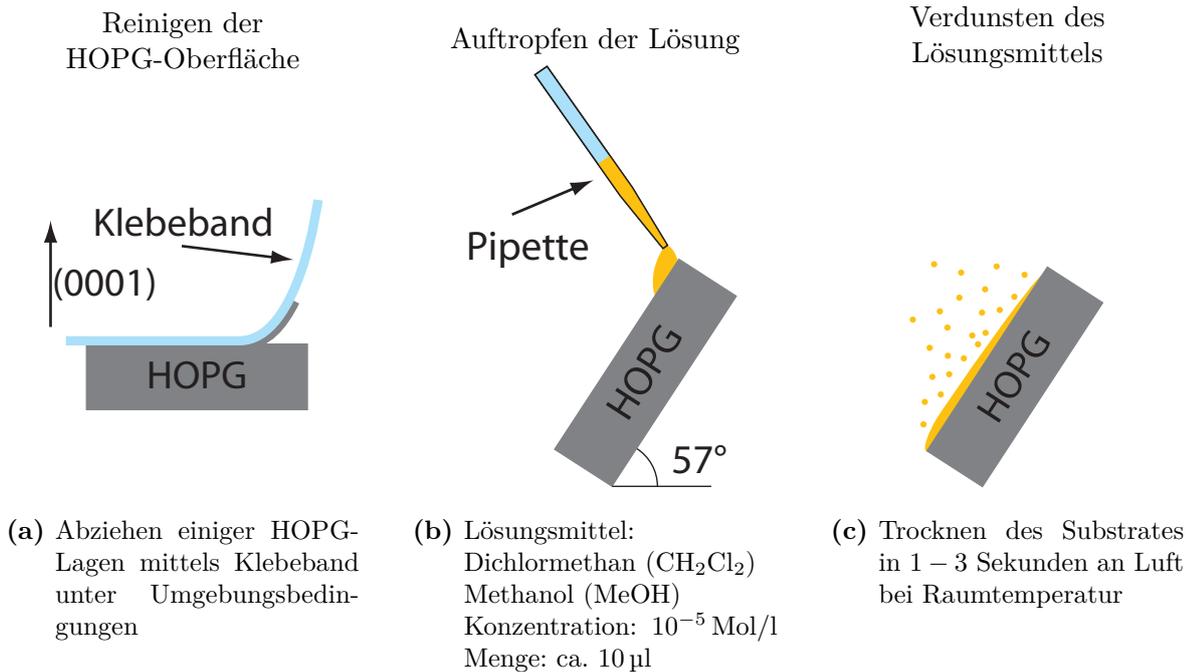


Abb. 4.1: Präparation eines HOPG-Schichtkristalls mittels Droplet-Technik.

Milliliter der zuvor angesetzten Lösung aufgenommen. Die Pipette muss so positioniert werden, dass ein heraustropfender Tropfen das Substrat möglichst weit oben in der Mitte trifft, ohne dabei den Omicron Probenhalter zu benetzen, da aus diesem sonst Verunreinigungen heraus gelöst werden könnten. Abb. 4.1 stellt die Präparation anhand von HOPG, beginnend mit dem Abziehen, dar.

Nachdem ein einzelner Tropfen am oberen Rand auf das Substrat aufgebracht wurde, läuft dieser Tropfen das Substrat hinunter und benetzt dabei im Idealfall die gesamte Probenoberfläche. Aufgrund der Oberflächenspannung des Lösungsmittels verbleibt der Tropfen auf dem Substrat während das Lösungsmittel verdunstet. Bei der Verdunstung des Lösungsmittels entstehende Flüsse sorgen hierbei sogar für ein teilweises *Hochlaufen* des Tropfens am schrägen Substrat, wodurch dieses noch besser benetzt wird [225]. Ein weiteres Betropfen sollte vermieden werden, da hierbei bereits adsorbierte Moleküle wieder gelöst werden und sich die Wahrscheinlichkeit für Trocknungsränder erhöht. In diesen Rändern ist das Messen aufgrund der hohen Rauigkeit und der generell viel zu hohen Strukturen nicht möglich.

5 Ergebnisse und Fehlerdiskussion

5.1 Fehlerabschätzung

Folgend soll eine Abschätzung für den Messfehler beim AFM, sowohl in lateraler als auch vertikaler Richtung, gegeben werden. Von besonderem Interesse sind die Höhen von molekularen Inseln. Solche Höhen können üblicherweise mittels *Normal Incidence X-ray Standing Wave* (NIXSW) bestimmt werden [226, 227]. Hier ist dieses Verfahren aber nicht anzuwenden, da einerseits die Inseln in ihrer lateralen Ausdehnung zu klein sind und andererseits der SMM nicht stabil gegenüber Röntgenstrahlung ist [228, 229].

Die gemessenen topographischen Daten entstammen dem AFM. Für diese gilt es die auftretenden Besonderheiten von quantitativen Messdaten zu beachten. Es gibt technische und physikalische Limitierungen. Erstere lassen sich eventuell in zukünftigen Anwendungen vermeiden, letztere hingegen beruhen auf der zugrundeliegenden Physik.

Die technischen Grenzen beruhen auf dem verwendeten Piezokristall, der den Cantilever relativ zur Probe bewegt. Es treten hauptsächlich drei Effekte auf:

- Kriechen (Creep)
- Hysterese
- Vibration

Kriechen bezeichnet ein Nachlaufen des Piezos nach dem Anlegen einer geänderten Spannung und verläuft zeitlich logarithmisch. Eine Modellierung des Creep-Effektes erfolgt durch eine Aufreihung von Sprungfedern und Dämpfungselementen [230].

Eine Beschreibung der Hysterese eines Piezos kann mit dem Preisach-Modell erfolgen [231]. Hierbei wird eine Hysteresekurve durch Schritte, ähnlich einem Riemannsches Integral, dargestellt. Weiterentwicklungen sind mittlerweile in der Lage das Kriechen und die Hysterese zusammen zu modellieren [232].

Vibrationen treten auf, wenn die Scanfrequenz in die Größenordnung der Resonanzfrequenz des Piezos gelangt, was im genutzten Aufbau nicht auftrat [230].

Zu diesen technischen Grenzen kommen zusätzlich physikalische hinzu. Auswirkungen auf die gemessenen Höhen haben die Funktionalisierung des Cantilevers, die sich durch Adsorbate an der Spitze von Cantilever zu Cantilever ändert [140], die chemische Wechselwirkung zwischen Cantilever und Probe [233] und die Geometrie des zu vermessenden Moleküls [234]. Aufgrund dessen ist es bisher nicht möglich, exakt quantifizierte Höhen von adsorbierten Molekülen direkt zu bestimmen [235].

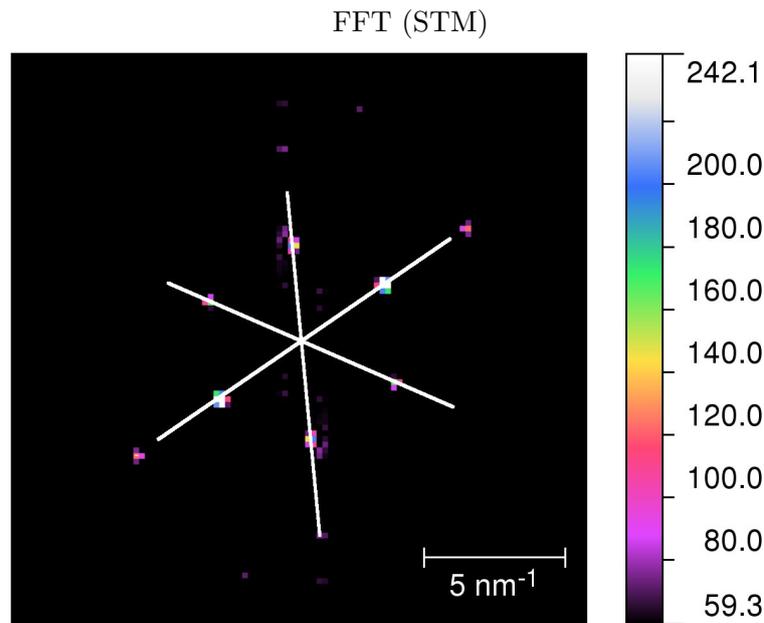


Abb. 5.1: Fouriertransformation des Gitters von HOPG. Die hexagonale Struktur ist deutlich zu erkennen und wird zur Rekalibrierung des Systems verwendet.

Zusätzlich zur Berücksichtigung dieser Eigenschaften wurden regelmäßige Referenzmessungen mit dem AFM und dem STM an frisch abgezogenem HOPG und anhand dessen Rekalibrierungen des Piezos, durchgeführt, sowie die zeitliche Änderung der Rekalibrierungsfaktoren betrachtet. Die Fouriertransformation einer solchen Rekalibrierungsmessung ist in Abb. 5.1 gezeigt und erlaubt es, die daraus gewonnenen Parameter nicht nur für das STM, sondern auch für das AFM zu verwenden, da es sich um denselben Piezo handelt.

Bei Messungen bspw. der Höhen von Strukturen mittels AFM wird von der Auswertesoftware Gwyddion ein Fehler angegeben, der dem mittleren Fehler des Mittelwerts $s_m = s/\sqrt{N}$, mit s als Standardabweichung und N als der Anzahl der Datenpunkte, entspricht [236]. Mittels Fehlerfortpflanzung werden dann die jeweiligen Segmente entlang eines Linescans berücksichtigt [236]. Aufgrund der Unsicherheiten bei Höhenbestimmungen von Molekülen wird weiterhin eine obere Grenze von 10% angenommen [237]. Bei allen angegebenen Fehlern sind diese Punkte berücksichtigt und gehen in die Fehler mit ein.

5.2 Superstrukturen auf HOPG

In diesem Abschnitt werden Strukturen auf HOPG ohne adsorbierte SMMs gezeigt, die auf HOPG-intrinsische Effekte zurückzuführen sind. Abb. 5.2 zeigt eine STM Aufnahme einer in Kapitel 2.8.1 beschriebenen Superstruktur. Die zugehörige FFT in Abb. 5.2 b) offenbart sehr gut die 6-zählige Symmetrie. Die Periode im schwarz umrandeten Bereich liegt bei 6,8 nm. Es wurden aber auch kürzere und längere Perioden bei Superstrukturen von 3, 7 – 12 nm beobachtet, ebenso wie lateral begrenzte Gradienten der Perioden. In diesem Fall ist die Periode nicht konstant, sondern ändert sich innerhalb derselben Superstruktur in Abhängigkeit vom

5.3 Stöchiometriemessungen von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ nach Adsorption auf HOPG mit Hilfe von XPS

jeweiligen Ort auf der Probe. Lokal begrenzte Störstellen im HOPG können zu Spannungen innerhalb einer Lage führen. Je weiter die Störstelle entfernt ist, desto schwächer wird der Einfluss derselben auf das lokale Gitter. Die Superstruktur kann folglich durch eine Störstelle eine Periodenänderung erfahren, die mit größer werdendem Abstand zur Störung kleiner wird. Je nach Art, Position und Ausrichtung der Störung können auch schraubenförmige Periodenverläufe auftreten [238–240]. Aufgrund ihrer Herkunft als HOPG-intrinsischer Effekt ist es für diese Superstrukturen nicht möglich über Stufenkanten hinweg zu laufen, was das abrupte Enden an diesen zur Folge hat.

Auch wenn es sich um echte 2D-Strukturen auf HOPG handelt, so haben sie ihren Ursprung nicht in einem aufgebrachtten Adsorbat. Die wesentlichen Merkmale lassen sich nun wie folgt zusammenfassen:

- 6-zählige Symmetrie
- Perioden von 3,7 – 12 nm (noch größere und kleinere Perioden wurden bereits beobachtet [238, 239, 241])
- Auf reinem HOPG zu finden (Präparation ohne Moleküle oder Lösungsmittel)
- Ausschließlich im STM-Modus beobachtet

Bei allen weiteren gezeigten Strukturen kann eindeutig ausgeschlossen werden, dass es sich um die hier gezeigten Superstrukturen handelt, da keines der in den Stichpunkten aufgelisteten Merkmale auf die folgenden Strukturen zutrifft.

5.3 Stöchiometriemessungen von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ nach Adsorption auf HOPG mit Hilfe von XPS

Um die in Kapitel 4.3 beschriebene Präparationsmethodik zu bestätigen, wurden die auf HOPG präparierten SMMs $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ und $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ mittels XPS untersucht [242, 243]. Die für $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ in Tabelle 5.1 gezeigten Daten entsprechen einer Konzentration, die äquivalent zu der für das AFM/STM genutzten ist, und zeigt sehr gut, dass die Verhältnisse der für den SMM relevanten Atome sich auf der Oberfläche des Substrates wiederfinden lassen. Die wichtigsten Atome sind die sechs Manganatome (Abb. 5.3) und das eine Chrom-Metallzentrum. Neben dem Bor und Stickstoff befinden sich noch 17 Sauerstoffatome im Molekül. Analog mit Chlor anstelle von Bor verhält es sich mit $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$. Aufgrund der Präparation unter Umgebungsbedingungen kann jedoch nicht bestimmt werden, welches Atom zum Molekül gehört und welches aus der Atmosphäre adsorbiert wurde. Weiterhin gibt es in dem Molekül über 200 Kohlenstoffatome. Da es sich bei dem verwendeten Substrat um reinen Kohlenstoff handelt, kann auch über diese keine quantitative Aussage getroffen werden.

Aufgrund der geringen Flächendichte der Moleküle auf der Oberfläche, die ca. einer Monolage entspricht, ist es nicht möglich, Aussagen über die Oxidationszustände zu treffen. Energetische Verschiebungen der Peaks lassen sich bei den dementsprechend niedrigen Counts nicht mehr dazu in Bezug setzen. Für Mangan konnten diese jedoch mittels XAS bestätigt werden [229].

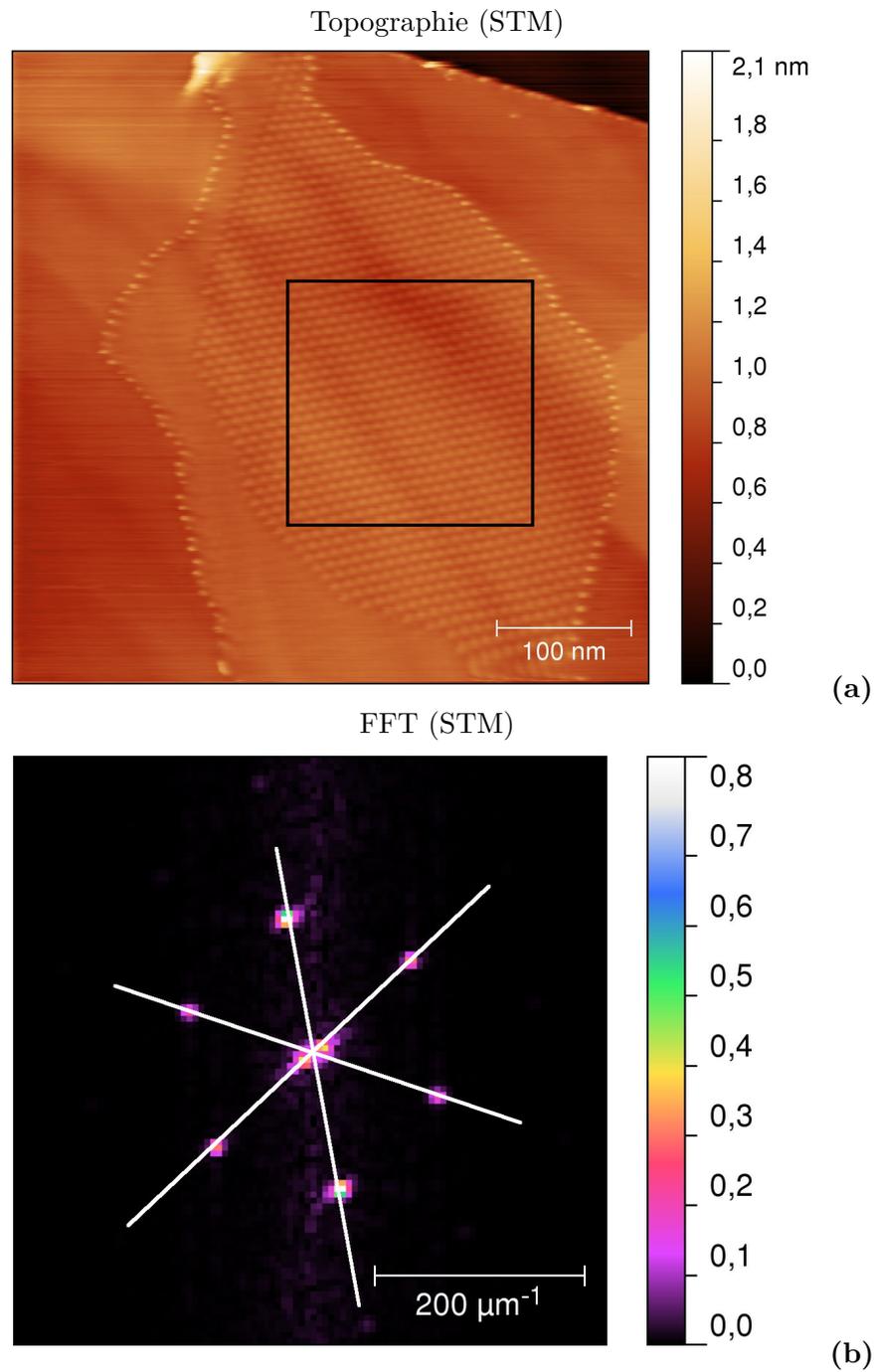


Abb. 5.2: a) STM Aufnahme einer HOPG Superstruktur. Die Struktur nimmt mit 54% Bedeckung über die Hälfte des Bildausschnitts ein. Vom Bereich, der mit dem schwarzen Quadrat markiert wurde, ist die FFT in b) dargestellt ($U_T = 0,1 \text{ V}$, $I_T = 100 \text{ pA}$).

5.3 Stöchiometriemessungen von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ nach Adsorption auf HOPG mit Hilfe von XPS

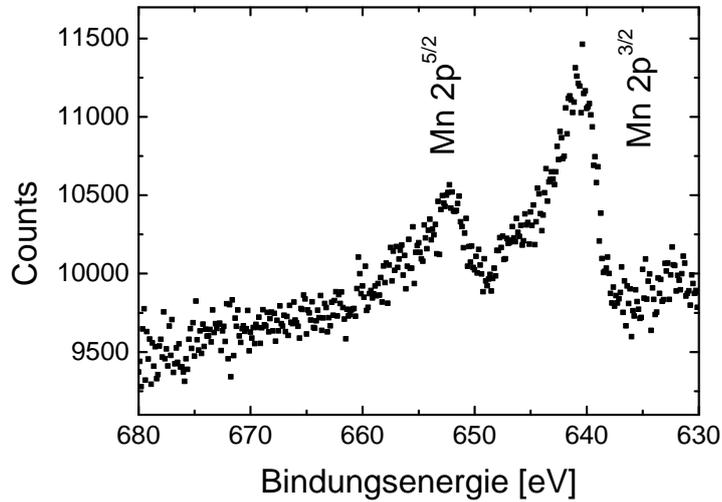


Abb. 5.3: XPS Signal des Mangans aus $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ auf HOPG. Da das aufgebrauchte Material nur eine Monolage auf HOPG ausbildet, ist das Signal recht schwach.

Element	Stöchiometrischer Wert	Gemessener Wert	\pm Fehler
Cr	1	0,97	+0,56 -0,33
B	3	2,8	+1,2 -0,9
N	24	21	+6 -4
Normiert auf Mn	6	6	

Tabelle 5.1: XPS Analyse von auf HOPG präpariertem $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$. Die relevanten Elemente des Moleküls sind in den korrekten Konzentrationen messbar. Sauerstoff und Kohlenstoff, die ebenfalls signifikant im Molekül auftreten, sind nicht von adsorbiertem Luftsauerstoff bzw. dem Kohlenstoff des Substrates zu unterscheiden.

5.4 STM-Messungen

Um $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$ mit dem STM abzubilden, sind Tunnelströme von unter 100 pA erforderlich, die mit dem vorliegenden STM auch nach weitreichenden Modifikationen nicht zu erzielen sind [222, S. 56]. Folgend soll dies durch STM- und anschließende NC-AFM-Messungen gezeigt werden – sowohl an unterschiedlichen Positionen als auch an derselben Position.

AFM- und STM-Messungen von SMMs auf der selben Probe

Für diese Messungen wurde $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ auf HOPG aufpräpariert und anschließend mittels STM vermessen. Nach erfolgter Durchführung wurde die Wolframspitze durch einen Cantilever (NSC15) ausgetauscht. Der Vorgang beanspruchte inklusive Annäherung 30 – 60 Minuten und erfolgte vollständig in situ. Abb. 5.4 zeigt eine AFM- und STM-Aufnahme, die jeweils exemplarisch für die zugehörigen Messreihen stehen.

In Abb. 5.4 a) ist zu sehen, dass die Oberfläche des Substrates zu ca. 90 % mit SMMs bedeckt ist. Am oberen linken, wie auch unteren rechten Rand der Aufnahme treten ebenfalls bedeckte Stufenkanten des HOPG in Erscheinung. Zusätzlich befinden sich in den mit Kreisen markierten Bereichen Strukturen mit einer Höhe von 1,1 nm relativ zur Bedeckung.

Im aufgenommenen STM-Bild in Abb. 5.4 b) zeigen sich deutlich die diagonal von unten links nach oben rechts laufenden Stufenkanten des HOPG. Ebenso sind Graphen-Sheets im unteren rechten Bereich zu erkennen. Strukturen, die $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ entsprechen, sind hingegen nicht auszumachen.

AFM- und STM-Messungen von SMMs auf derselben Probenposition

Die im vorherigen Absatz beschriebenen Messungen wurden, wie bereits erwähnt, direkt hintereinander auf derselben Probe durchgeführt, konnten jedoch aufgrund des notwendigen Spitzenwechsels mit erneuter Annäherung nicht exakt an derselben Stelle stattfinden. Wenngleich die Ergebnisse an mehreren Positionen auf Proben stets bestätigt wurden, so fehlt trotzdem noch ein direkter *side-by-side* Vergleich von AFM und STM auf *derselben* Position auf der Probe. Um dies zu ermöglichen, wurde die Messapparatur um leitfähige Cantilever erweitert. Diese erlauben es die beiden Verfahren AFM und STM, in den technischen Grenzen, miteinander zu verbinden und mit beiden Verfahren an *derselben* Position zu messen. Dieses Kombinieren der Messmethoden geht im vorliegenden Aufbau, aufgrund der leitfähig beschichteten Cantilever, mit einer schlechteren Auflösung in beiden Methoden einher. Der Grund hierfür liegt im deutlich größeren Spitzenradius eines, hier zusätzlich noch beschichteten, Cantilevers gegenüber einer STM-Spitze. Ebenfalls unterbindet es die Messung des LCPD, welches sonst während einer NC-AFM-Messung durchführbar ist, da es nicht mehr möglich ist den Datenstrom zu verarbeiten. In Abb. 5.5 wurde die Probenposition zweimal direkt nacheinander, d. h. ohne Unterbrechung, von der Sonde abgetastet: Im ersten Durchlauf im AFM-Modus Abb. 5.5 a) und im zweiten im STM-Modus Abb. 5.5 b).

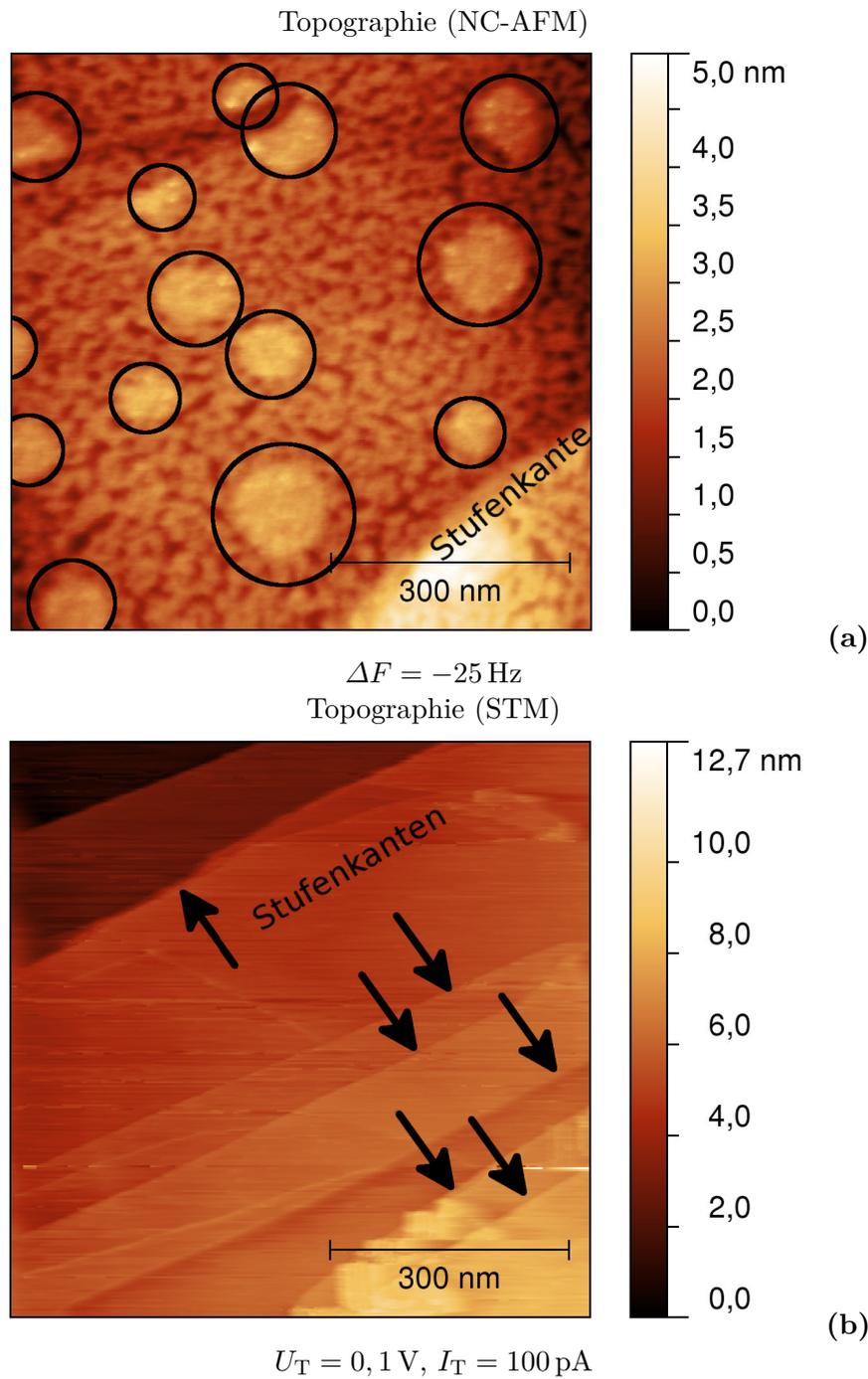


Abb. 5.4: AFM und STM Daten von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ auf HOPG. a) zeigt die Topographie im AFM-Modus und b) die Topographie im STM-Modus. Mit dem AFM sind deutlich die mit Kreisen markierten Inselstrukturen der SMMs zu erkennen, wohingegen im STM-Modus ausschließlich Stufenkanten des Substrates auftreten.

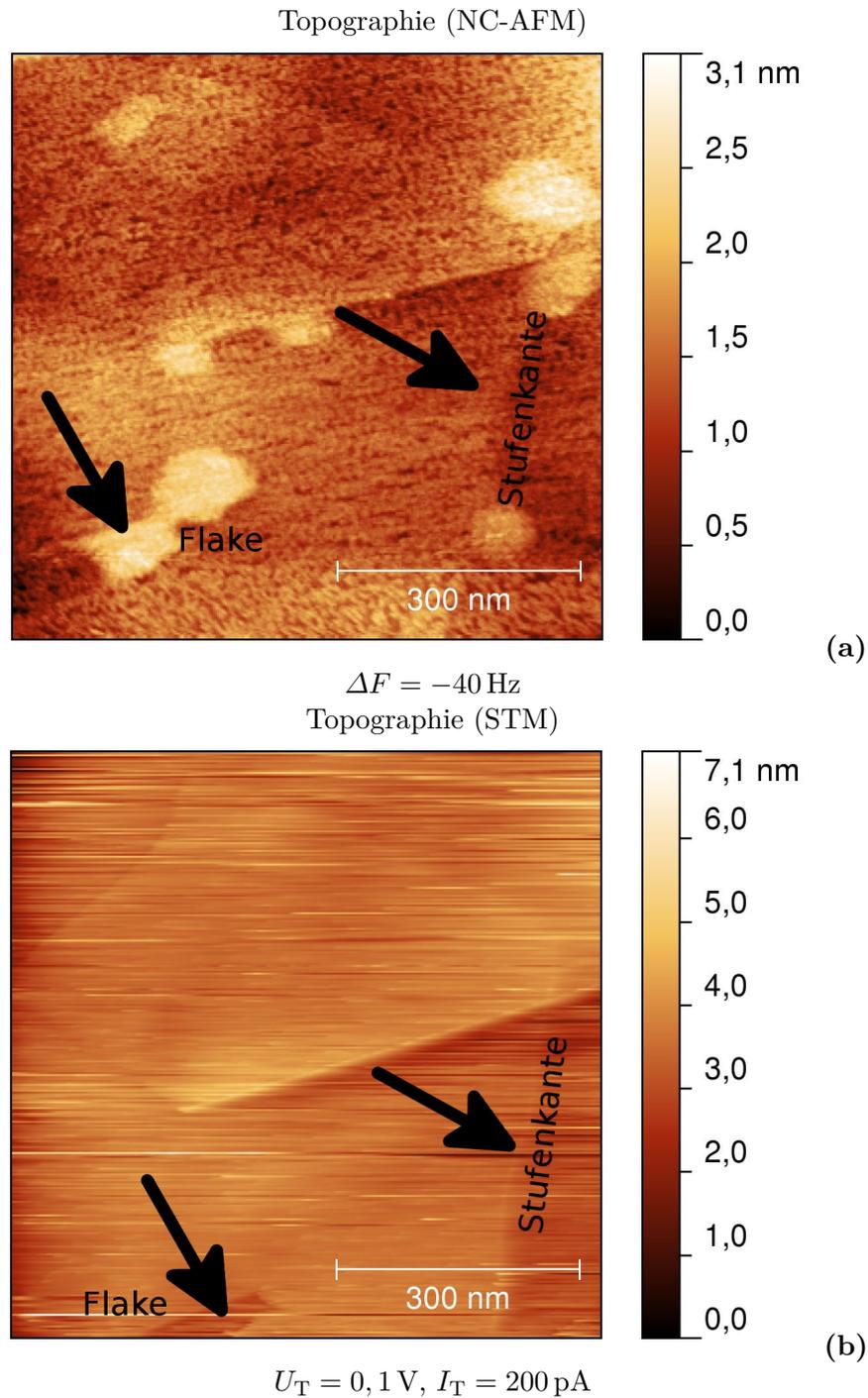


Abb. 5.5: AFM und STM Daten von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ auf HOPG. Beide Datensätze wurden im Abstand von wenigen Minuten auf derselben Position gewonnen. a) zeigt die Topographie im AFM-Modus und b) die Topographie im STM-Modus, wobei aufgrund von Drift das STM-Bild nach unten gerschlitten erscheint. Mit dem AFM ist eine nahezu vollständig mit SMMs bedeckte Oberfläche zu erkennen. Im STM sind nur die Stufenkanten sichtbar, die auch im AFM messbar sind.

Die AFM-Aufnahme in Abb. 5.5 a) zeigt Stufenkanten und einen HOPG Flake, der, wie die gesamte Oberfläche, mit SMMs bedeckt ist. Auf der Monolage an Molekülen befinden sich wie in Abb. 5.4 a) Inseln, die eine Höhe von ca. einem Nanometer aufweisen. Im zugehörigen STM-Bild ist der gezeigte Bildausschnitt driftbedingt ca. 90 nm nach unten verschoben. Der HOPG Flake aus Abb. 5.5 a) ist deutlich zu erkennen, ebenso die näherungsweise parallel zum rechten Bildrand verlaufende Stufenkante. Neben diesen Übereinstimmungen in der topographischen Struktur der Probe liegt der größte Unterschied im völligen Fehlen jeglicher, auf SMMs hindeutende Strukturen.

Der direkte Vergleich von AFM zu STM zeigt einen messbaren Unterschied hinsichtlich der Abbildbarkeit der SMMs. Diese sind im AFM eindeutig und reproduzierbar zu erkennen. Ebenso sind die durch diese SMMs ausgebildeten Monolagen und Inseln klar zu identifizieren und voneinander zu separieren. Die Höhen der Inseln liegen ebenfalls reproduzierbar bei einem Nanometer. Wird die Messung jedoch mit dem STM durchgeführt, so treten derartige Strukturen nicht mehr in den topographischen Eigenschaften der Probe auf, wenngleich sie noch, wie AFM-Bilder eindeutig beweisen, vorhanden sind.

STM-Messungen an SMMs bei 77 K (−196 °C)

$[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$ lässt sich, egal um welches Gegenion es sich handelt, nicht mit dem verwendeten STM abbilden. Dies wurde durch einen Vergleich mit NC-AFM-Aufnahmen im vorherigen Abschnitt gezeigt. Um für diese Aussage apparative Fehler bei der Datengewinnung ausschließen zu können, wurden STM-Messungen mittels eines weiteren STM durchgeführt. Diese entstanden 2010/2011 in Tsukuba, Japan¹ an einem Omicron LT-STM bei ca. 80 K unter Flüssig-Stickstoff-Kühlung.

In Abb. 5.6 ist mit $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ präpariertes HOPG dargestellt, auf dem sich erwartbar keine SMMs ausmachen lassen. Stattdessen tritt eine 1D-Superstruktur im oberen Bildausschnitt auf. Oberhalb dieser ist zudem eine 2D-Superstruktur durch ihr typisches Moirémuster zu identifizieren.

Weiterhin galt es auszuschließen, ob $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$ im STM nur auf HOPG nicht zu sehen ist, oder ob dieses auch für andere Substrate gilt. Auf einer Goldoberfläche kann das Molekül Mangels geeigneter Gruppen, wie auch auf HOPG, nur physisorbieren. Untersuchungen an Flammgold bei Flüssig-Stickstoff-Temperatur offenbaren eine in Abb. 5.7 dargestellte Oberfläche, die, obwohl mit dem SMM präpariert, keine Features aufweist, die auf den Einzelmolekülmagneten hindeuten. Es zeigen sich mehrere Terrassen und eine scheinbar adsorbatfreie Oberfläche. Die Beobachtung im Hinblick auf $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$ entspricht hier qualitativ und quantitativ denen, die auch auf HOPG gemacht wurde.

¹International Center for Materials Nanoarchitectonics, National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

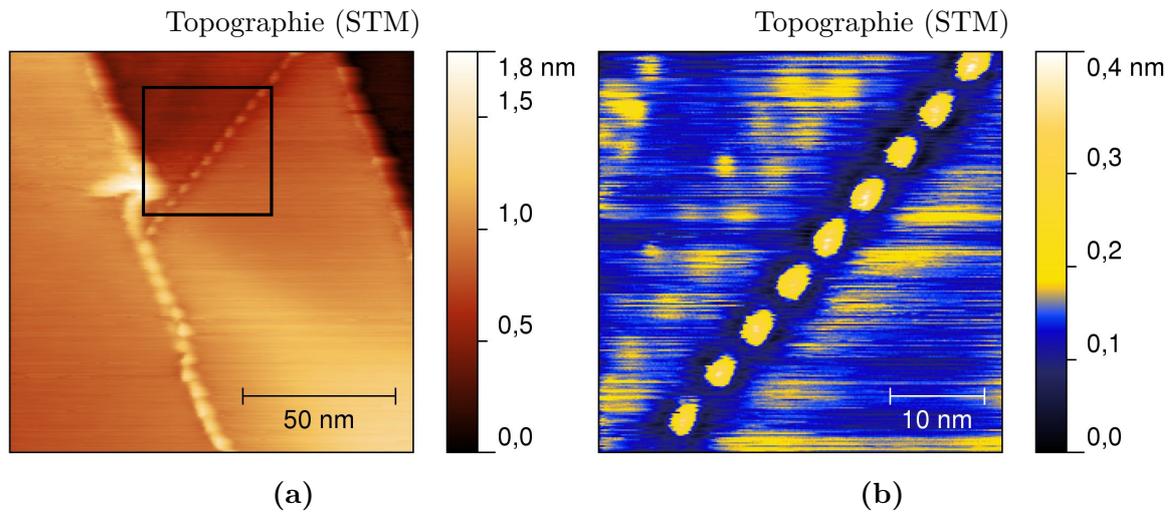


Abb. 5.6: $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auf HOPG. Die Probe wurde bei Flüssig-Stickstoff-Temperatur mittels STM vermessen. Der Ausschnitt im schwarzen Quadrat in a) ist in b) mit einer modifizierten Farbskala gezeigt, um die Sichtbarkeit der Strukturen zu erhöhen. Es sind auch hier wie bei Raumtemperatur keine Moleküle zu sehen. Stattdessen befinden sich im oberen Teil des Bildes Strukturen, die durch einen Versatz in der obersten HOPG-Lage entstanden sind. Eine kettenartige Struktur bildet sich aus. Oberhalb dieser Kette ist das damit einhergehende Moirémuster deutlich zu erkennen, was zeigt, dass sich oberhalb der Kette die Lage gedreht auf das HOPG gelegt haben muss ($U_T = 0,1 \text{ V}$, $I_T = 100 \text{ pA}$).

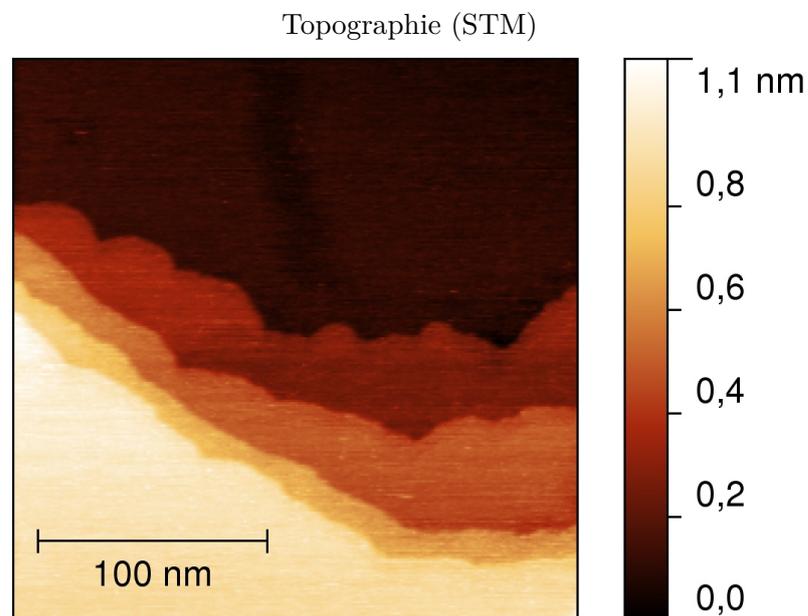


Abb. 5.7: $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ auf Flammgold. Die Probe wurde bei Flüssig-Stickstoff-Temperatur mittels STM vermessen. Die für Gold typischen Terrassen sind zu erkennen, jedoch keine Bestandteile des SMM ($U_T = 0,1 \text{ V}$, $I_T = 100 \text{ pA}$).

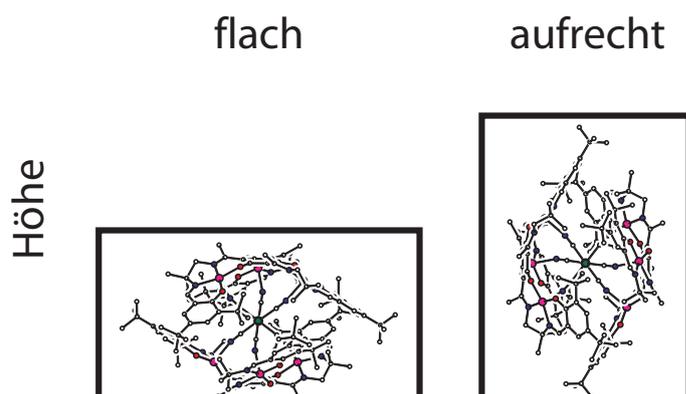


Abb. 5.8: Hypothetische Ausrichtungen des SMM auf HOPG.

5.5 Einfluss des Substrates und der Anionen auf die lateralen und vertikalen Strukturen

Die Wechselwirkung des Moleküls mit seiner Umwelt beeinflusst maßgeblich seine Eigenschaften, weswegen die Wahl des Substrates einen großen Einfluss auf das Molekül hat. Üblicherweise findet eine Unterscheidung zwischen hydrophilen und hydrophoben Oberflächen statt [244]. Eine weitere Unterscheidung betrachtet die elektrische Leitfähigkeit des Substrates. HOPG zeigt ein metallisches Verhalten [245] wie auch Gold, wobei HOPG auch Eigenschaften eines Halbleiters aufweisen kann. SiO_2 und Si_3N_4 sind hingegen als Isolatoren einzustufen [246]. Ein weiteres zu betrachtendes Substrat ist Glimmer. Auch hierbei handelt es sich um einen Isolator [247]. Das Adsorptionsverhalten von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$ auf Glimmer entspricht aber nicht dem auf SiO_2 oder Si_3N_4 .

Im Folgenden wird auf die verschiedenen Substrate eingegangen.

5.5.1 HOPG

Neben den in den Kapiteln 2.8.1 und 5.2 erklärten Eigenschaften und Effekten auf HOPG, soll das Substrat nun auf die Adsorption der drei Varianten des SMM mit Tetraphenylborat (BPh_4^-), Lactat ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$) und Perchlorat (ClO_4^-) hin betrachtet werden.

Auf HOPG präpariert bildet der Einzelmolekülmagnet mit jedem der drei Anionen flache Inseln auf HOPG aus. Folgend werden die hierbei auftretenden Strukturen erläutert und die Ausrichtung des SMM auf dem Substrat diskutiert. Als Hypothese ist zu beachten, dass dem Molekül zwei in Abb. 5.8 dargestellte Möglichkeiten zur Verfügung stehen auf dem Substrat zu adsorbieren. $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$ könnte flach liegend auf dem Substrat adsorbieren oder aufrecht stehend.

$[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ auf HOPG

Morphologisch lässt sich adsorbiertes $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ auf HOPG in zwei Haupterscheinungsformen unterscheiden. In Abb. 5.9 ist der erste Typ gezeigt, bei welchem Adsorbate an

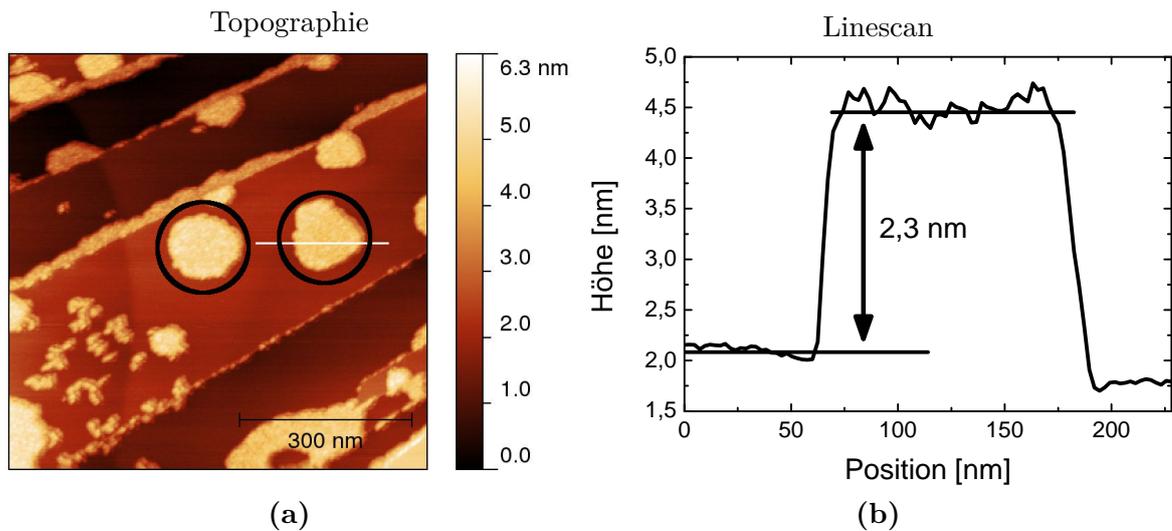


Abb. 5.9: $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ auf HOPG. a) Entlang der Stufenkanten des HOPG ist der SMM adsorbiert. Auf den Terrassen befinden sich SMM-Inseln mit 2,3 nm Höhe. b) Linescan entlang der weißen Markierung ($\Delta F = -30$ Hz).

den Stufenkanten des Substrates zu erkennen sind, sofern es Stufenkanten auf dem Substrat gibt. Es können Inseln beobachtet werden, die ca. 30 % Fläche des Substrates bedecken. Die Größen der Inseln in Abb. 5.9 variieren deutlich. So bedecken die beiden mit Kreisen markierten Inseln je eine Fläche von ca. 10^4 nm^2 , wohingegen die kleinsten Adsorbate nur ein Zwanzigstel dieser Fläche einnehmen. Die Struktur der Inseln, ebenso wie bei den Stufenkantenadsorbaten, erscheint amorph und die Inseln weisen weder geradlinige Verläufe noch Winkel mit geraden Kanten auf und zeigen Höhen von $2,3 \pm 0,2$ nm, unabhängig von der Größe der jeweiligen Insel.

Innerhalb desselben Typs an Inseln treten zusätzlich zu den Inseln mit mehr als zwei Nanometern auch niedrigere auf. Die in Abb. 5.10 gezeigten Inseln haben Höhen von $1,3 \pm 0,1$ nm. Die Inseln bilden Plateaus konstanter Höhe aus, wobei es im vorliegenden Fall möglich ist, die innere Struktur der Insel zu observieren. In Abb. 5.10 c) lassen sich einzelne Moleküle voneinander unterscheiden. Die Insel zeigt eine Korrugation von ca. 225 nm, jedoch keine Fernordnung der einzelnen Adsorbate und auch keine geordneten Domänen, wodurch sie dementsprechend vollständig amorph ist.

Die zweite Haupterscheinungsform zeichnet sich durch filmartige Bedeckungen aus. In Abb. 5.11 a) treten zwei Höhen auf. Die eine liegt bei $2,0 \pm 0,2$ nm und die andere bei $3,0 \pm 0,3$ nm. Davon bedeckt die erstere 66 % und die zweite 28 % des Substrates. Der Rest entfällt auf die Löcher, die bis auf die Oberfläche des Substrates reichen. Die niedrigere Insel mit der Bedeckung von 66 % entspricht in ihrer Höhe ungefähr der der Inseln in Abb. 5.9. Abgesehen von der unterschiedlichen Höhe innerhalb von Abb. 5.11 a), sind keinerlei charakteristische Unterschiede zwischen den Inseln auszumachen. Der zugehörige Linescan in Abb. 5.11 b) visualisiert die Höhendifferenz der einen Inseln zu den anderen.

Ergänzend zu den 2 nm und 3 nm hohen Schichten, gibt es auch Inseln mit niedrigeren Höhen. In Abb. 5.12 a) ist die Oberfläche durch einen zusammenhängenden Film zu 75 % mit Molekülen einer Höhe von $1,4 \pm 0,1$ nm bedeckt, der unregelmäßige Löcher aufweist. Die

5.5 Einfluss des Substrates und der Anionen auf die lateralen und vertikalen Strukturen

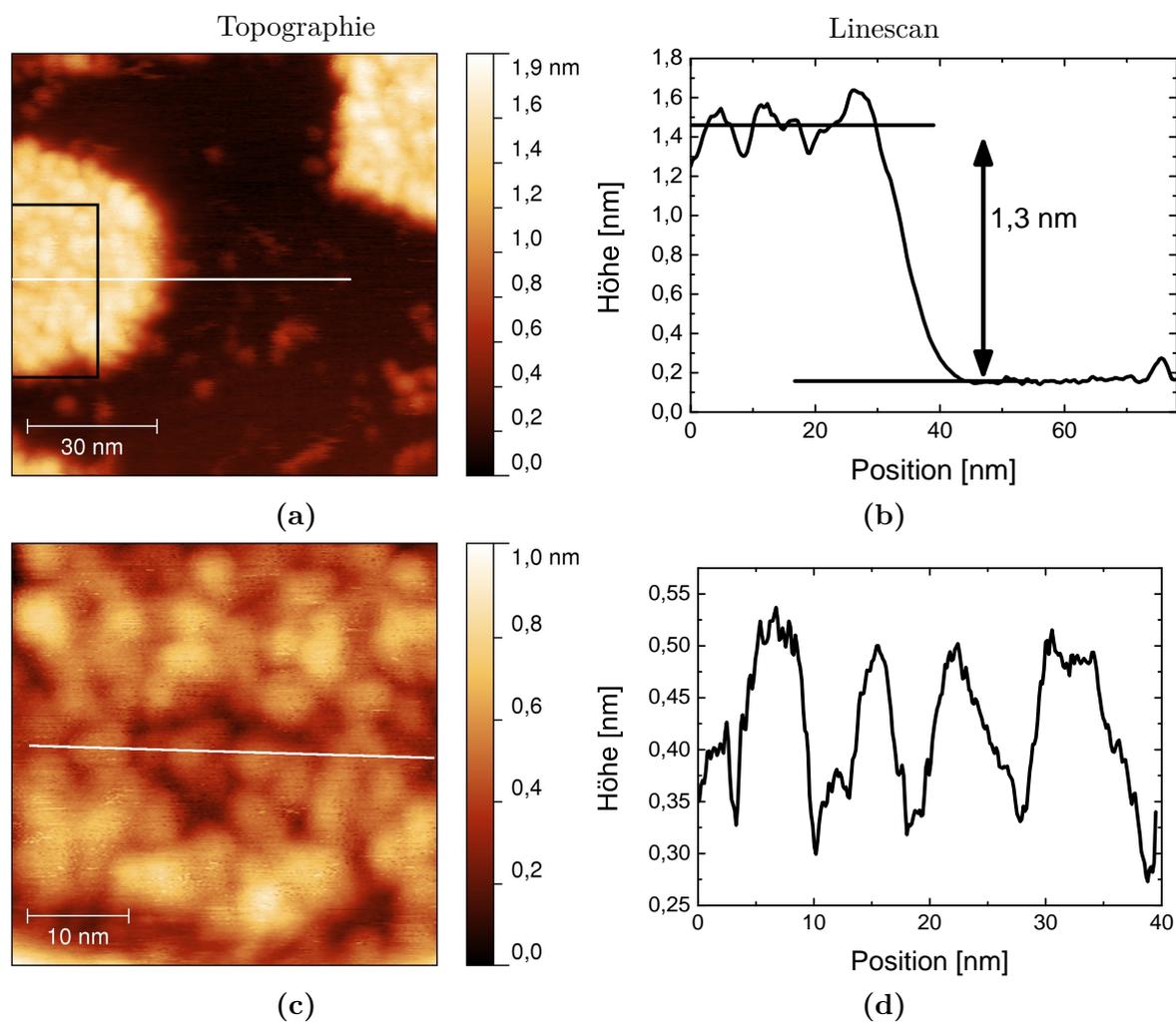


Abb. 5.10: $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ auf HOPG. a) Zwei Inseln mit Höhen von $1,3 \pm 0,1$ nm sind auf dem Substrat zu erkennen. Neben den Inseln befinden sich Verunreinigungen, die die weitere Auswertung jedoch nicht beeinflussen. b) Linescan entlang der weißen Markierung. c) Zoom in das schwarz in a) markierte Quadrat. Die Moleküle sind amorph angeordnet und weisen keinerlei Vorzugsrichtung auf. Im Linescan in d) ist eine Korugation von ca. 225 nm zu erkennen (a) $\Delta F = -15$ Hz, c) $\Delta F = -25$ Hz).

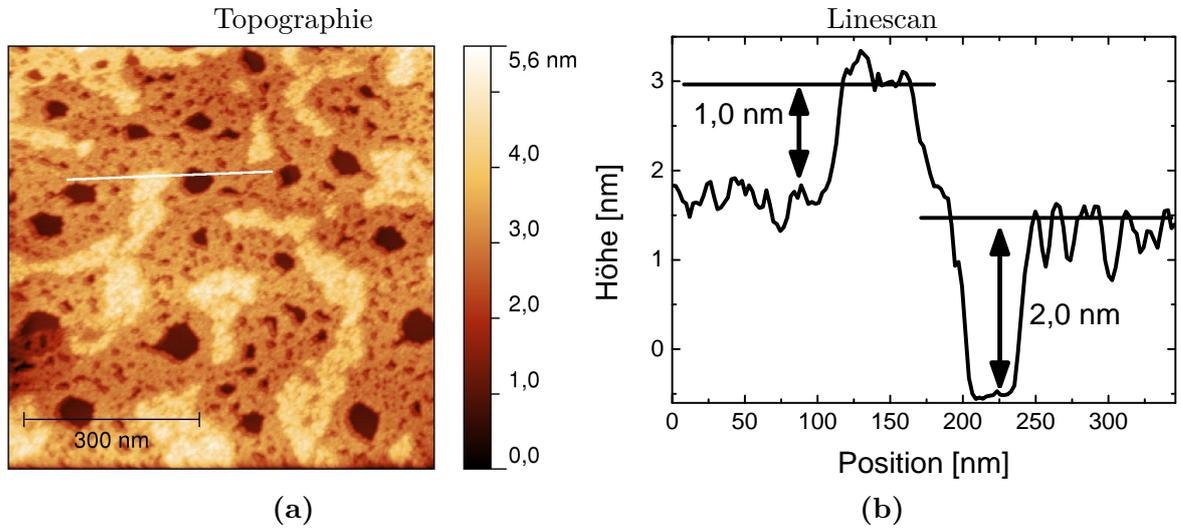


Abb. 5.11: $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ auf HOPG. a) Die Oberfläche des Substrates ist zu 94 % mit SMMs bedeckt. Die Bedeckung besteht aus Inseln, die mit zwei unterschiedlichen Höhen auftreten. Die niedrigeren Inseln zeigen Höhen von $2,0 \pm 0,2$ nm und die höheren $3,0 \pm 0,3$ nm. Die kreisrunden Löcher reichen bis auf das Substrat und ermöglichen die Höhenbestimmung. Der Linescan in b) visualisiert den Höhenverlauf entlang der weißen Linie ($\Delta F = -30$ Hz).

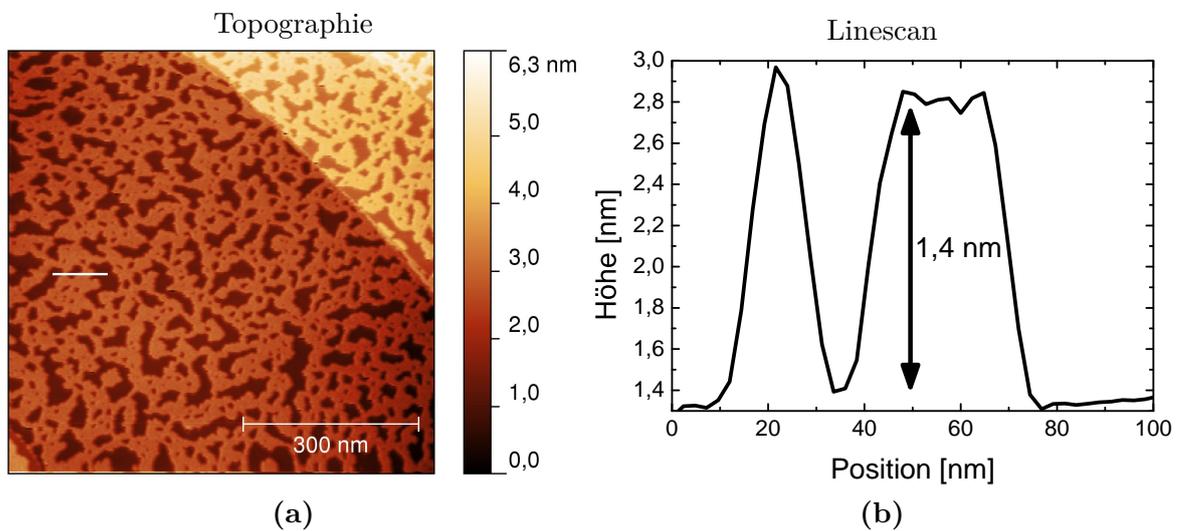


Abb. 5.12: $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ auf HOPG. a) Die Oberfläche des Substrates ist zu 75 % mit SMMs bedeckt. Stufenkanten haben keinen Einfluss auf die Bedeckung und weisen keine erhöhte Adsorption auf. b) Linescan entlang der weißen Markierung ($\Delta F = -40$ Hz).

5.5 Einfluss des Substrates und der Anionen auf die lateralen und vertikalen Strukturen

mittlere Lochgröße liegt bei 134 nm^2 . Oben rechts befinden sich zwei Stufenkanten, von denen jedes Plateau ebenfalls vollständig bedeckt ist. Obwohl der SMM an den Stufenkanten eine größere Oberfläche zur Adsorption zur Verfügung hat, zeigt sich dort keine verstärkte Materialansammlung.

Die Orientierung des SMM auf dem Substrat betrachtend, könnten nur einzelne Inseln bspw. Bereiche innerhalb der Inseln in Abb. 5.9 mit aufrecht stehenden Molekülen beschrieben werden. Gleiches gilt für den einen der beiden Inseltypen in Abb. 5.11, da auch hier die $2,0 \pm 0,2 \text{ nm}$ hohen Inseln so beschrieben werden könnten. Die Widerspruch besteht darin, dass zwar in Abb. 5.11 so die eine, nicht jedoch die andere Variante der Inseln modellierbar ist. Um letztendlich auf eine Höhe von drei Nanometern zu kommen, können nicht nur zwei Nanometer hohe Moleküle verwendet werden. Es muss mindestens auch die flache Ausrichtung vorkommen. Die Ergebnisse in den Abbildungen 5.10 und 5.12 hingegen lassen sich ausschließlich mit flach liegenden SMMs beschreiben. Für $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ auf HOPG kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich nicht auch aufrecht stehende Moleküle auf dem Substrat befinden, jedoch müssten in diesem Fall eben auch mindestens die flach liegenden auftreten. Mit einer Beschreibung, die ausschließlich auf flach liegenden Molekülen beruht, wird keine weitere Ausrichtung benötigt um die bisher gezeigten Strukturen zu erklären.

$[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3$ auf HOPG

Auf HOPG adsorbiertes $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3$ lässt sich in dieselben zwei Haupterscheinungsformen von klar voneinander getrennten Inseln und vollständiger Bedeckung unterteilen. Die in Abb. 5.13 dargestellten Schichten ähneln stark denen aus Abb. 5.9. Auch die Höhen der Inseln mit $2,1 \pm 0,2 \text{ nm}$ ähneln diesen zusammen mit einem Bedeckungsgrad von ca. 30%. Das gesamte Material befindet sich innerhalb der Inseln. Es gibt keinerlei Hinweise auf einzelne SMMs, die separat auf der Oberfläche adsorbierten. In der Ecke oben links läuft eine Stufenkante diagonal hindurch, an der Moleküle zwar von beiden Seiten her adsorbieren, sie nimmt aber keinen Einfluss auf die auftretenden Höhen oder andere Eigenschaften der Morphologie der Inseln. Die Höhe der Inseln ist uniform, es gibt weder höhere noch niedrigere Inseln. In Abb. 5.13 c) ist in der Vergrößerung einer solchen Insel zu erkennen, dass die Anordnung der Nanomagnete innerhalb der Insel ausschließlich amorph ist.

Mit $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ ließen sich Strukturen beobachten, die das Substrat nahezu vollständig mit SMMs bedeckten und darauf noch eine weitere Schicht besaßen. In Abb. 5.14 ist mit $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3$ eine dem ähnelnde Adsorption gezeigt. Die Inseln zeigen keinerlei Merkmale einer inneren Ordnung, wie es z. B. durch gerade Kanten oder dementsprechende Winkel entlang der Kanten zu erkennen wäre. Es treten zwei Höhen auf. Die niedrigere bedeckt 23% der dargestellten Oberfläche und weist eine Höhe von $1,2 \pm 0,1 \text{ nm}$ auf. Die zweite Höhe von $2,2 \pm 0,2 \text{ nm}$ lässt sich nun ausschließlich innerhalb des Bereiches der niedrigeren Inseln beobachten. In Abb. 5.14 c) ist das zugehörige LCPD-Signal dargestellt. Hierin sind die im Topographie-Signal leicht voneinander unterscheidbaren Inseln nicht zu trennen.

Weiterhin sei auf Abb. 5.15 verwiesen. Die gezeigte Struktur ähnelt zwar der in Abb. 5.12, jedoch sind die Unterschiede hierbei noch größer als es bei den vorherigen der Fall war. Handelte es sich bei $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ um Inseln, die sich berühren und eine große Anzahl von Löchern aufweisen, so tritt bei der Präparation mit $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)^-$ eine *echte* vollständige und

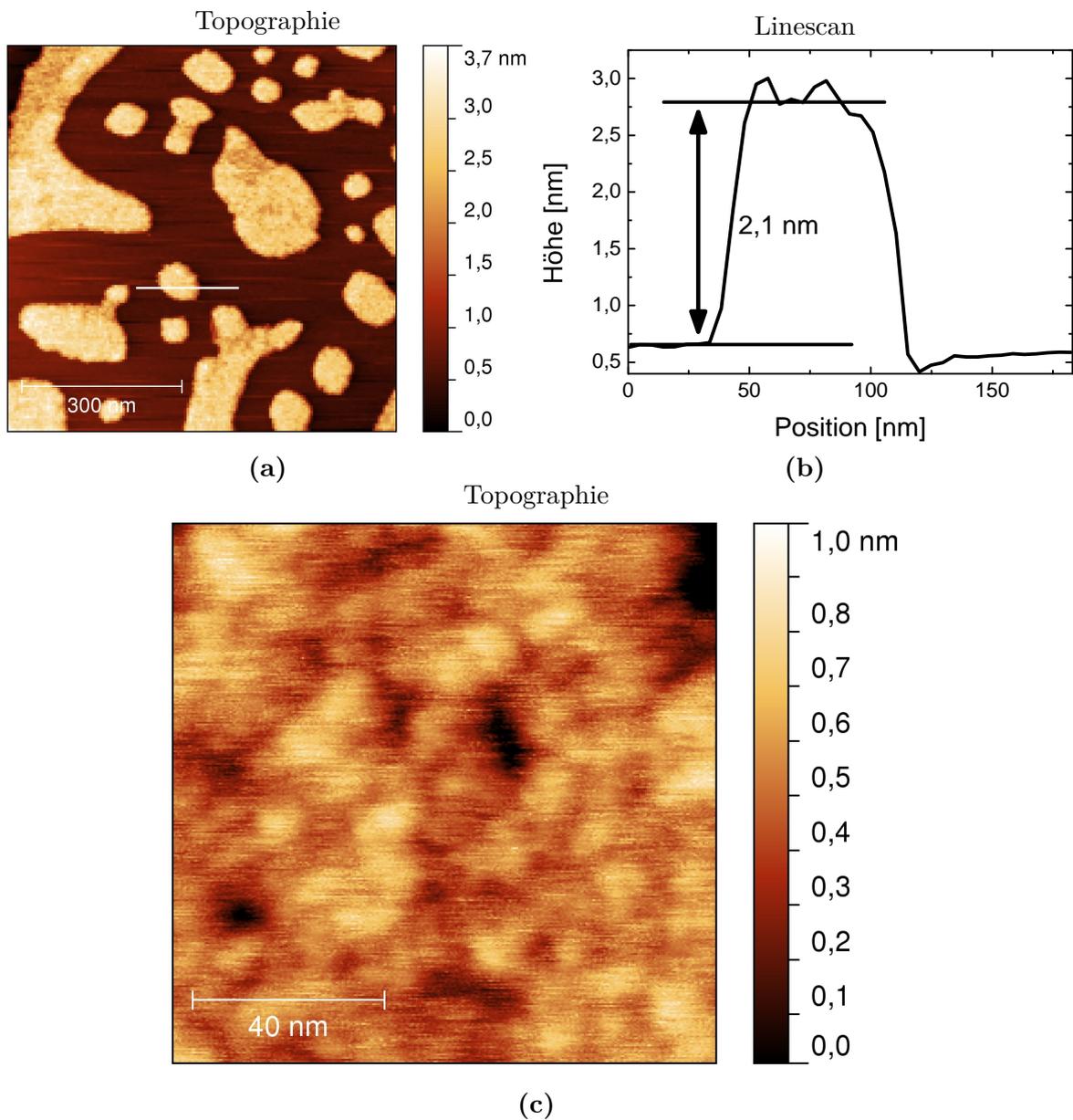


Abb. 5.13: $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3$ auf HOPG. a) Die Inseln unterscheiden sich nicht von denen, die durch $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ auf HOPG hervorgerufen werden. Sie entsprechen diesen sowohl in ihren Höhen als auch in ihrem sonstigen Adsorptionsverhalten. b) Linescan entlang der weiß markierten Linie. c) Vergrößerung einer nicht in a) sichtbaren Insel. Das Bild zeigt keine Hinweise auf eine Ordnung. Die Anordnung der SMMs ist vollständig amorph (a) $\Delta F = -40$ Hz, b) $\Delta F = -50$ Hz).

5.5 Einfluss des Substrates und der Anionen auf die lateralen und vertikalen Strukturen

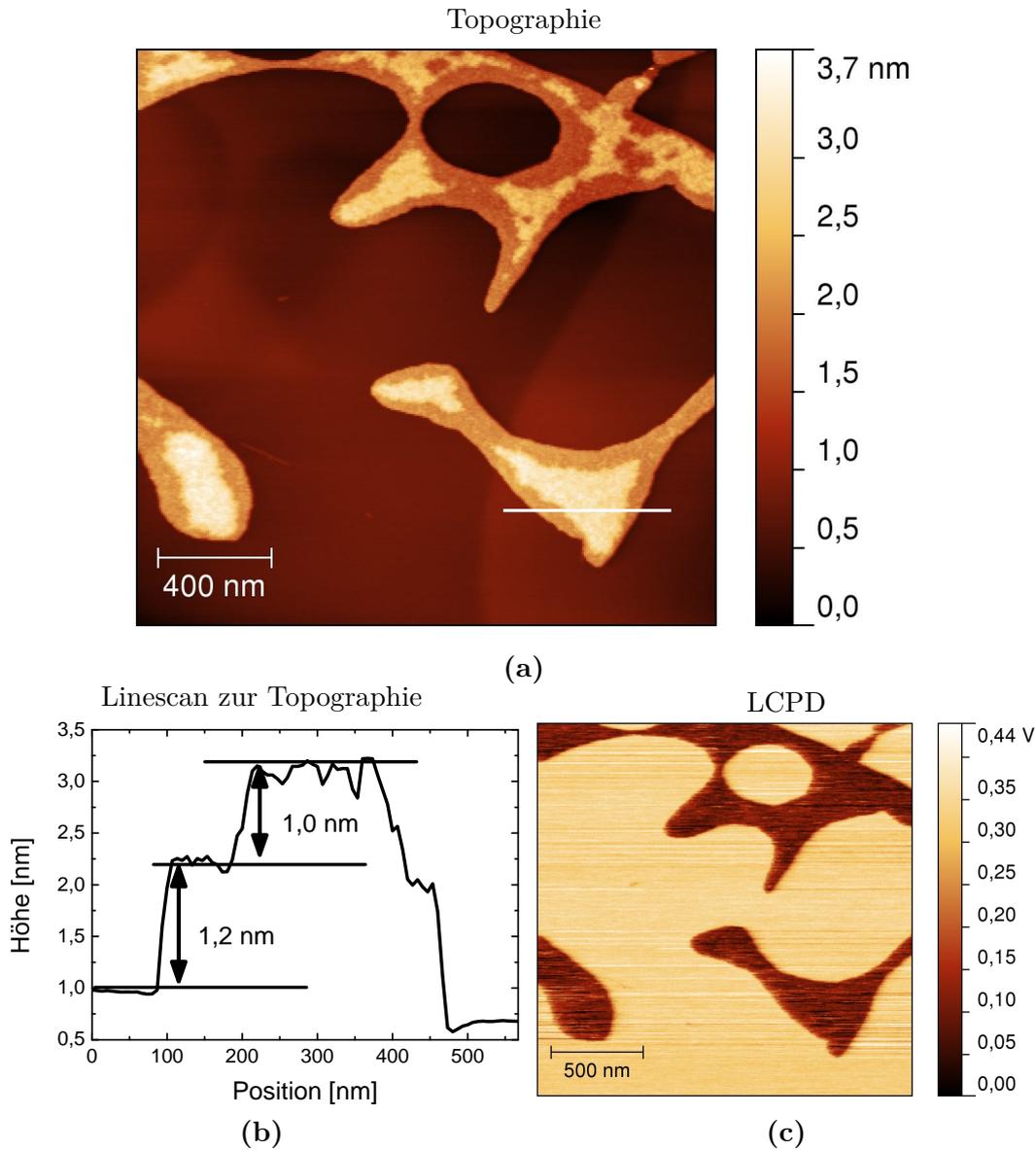


Abb. 5.14: $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3$ auf HOPG. a) Die auftretenden Inseln haben zwar Gesamthöhen, die denen von Inseln aus $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ entsprechen, unterscheiden sich jedoch darin, dass die in a) gezeigten ihre Schichtstruktur erkennen lassen. Die Inseln bestehen aus zwei übereinander angeordneten Lagen von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3$. b) Linescan entlang der weiß markierten Linie. c) Im LCPD lassen sich die Einfach- nicht von den Zweifach-Schichten trennen. Dies spricht für dieselbe Ausrichtung des SMM in beiden Lagen ($\Delta F = -40$ Hz).

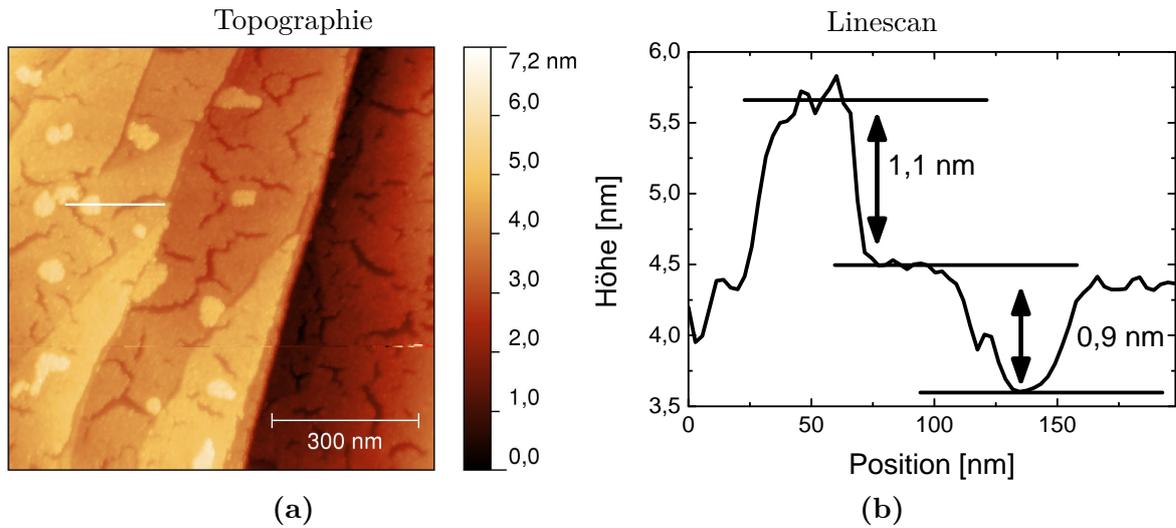


Abb. 5.15: $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3$ auf HOPG. Das HOPG zeigt typische Stufenkanten. Auf diesen haben sich Einfach- und Doppelschichten des SMMs ausgebildet ($\Delta F = -40$ Hz).

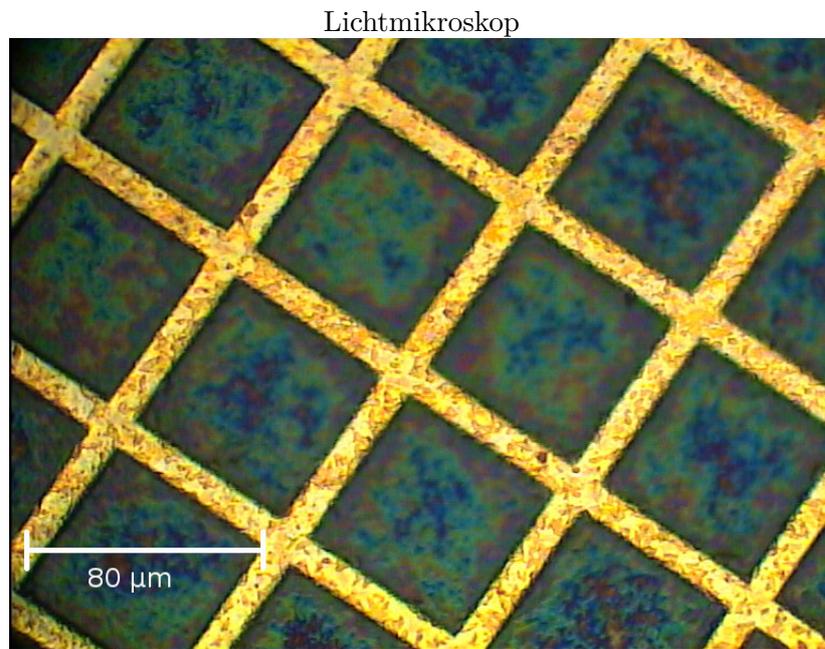


Abb. 5.16: $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3$ in Lösung auf ein TEM-Netz aufgetropft [248]. Die Maschengröße liegt bei 70 μm. Bei der Präparation von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3$ auf derartigen Strukturen bilden sich selbsttragende Häutchen. Dies geschieht weder bei $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ noch bei $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$.

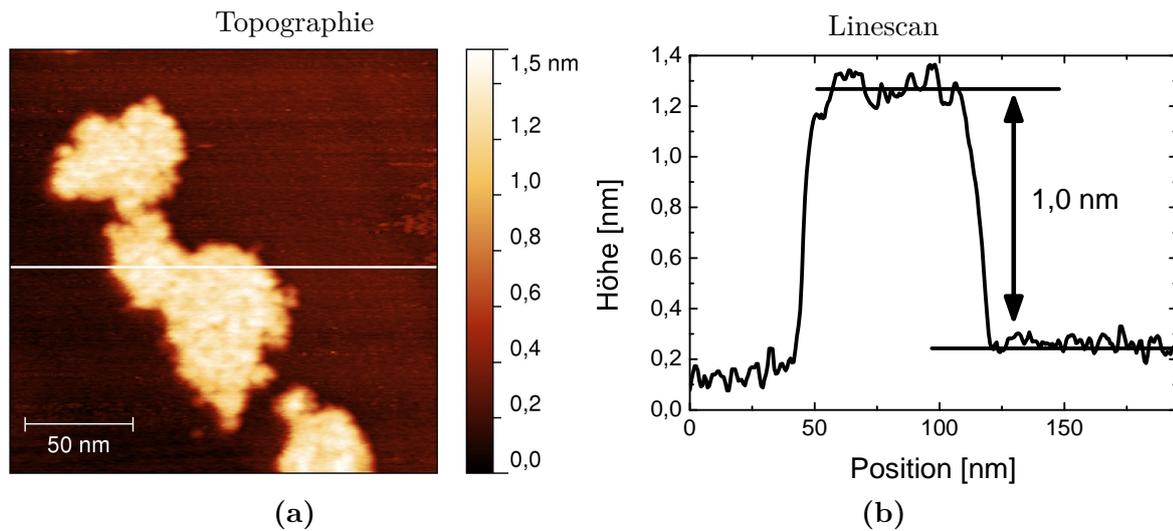


Abb. 5.17: $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auf HOPG. Es befinden sich auf dem Substrat mehrere, teils miteinander verbundene Inseln mit einer Höhe von $1,0 \pm 0,1$ nm [249]. ($\Delta F = -22$ Hz).

homogene Bedeckung auf. Diese wird nur von wenigen, ca. 1 nm tiefen Rissen unterbrochen. Es ist davon auszugehen, dass die Risse bis zum Grund des Substrates reichen, jedoch die Spitze des Cantilevers aufgrund der Spitzengeometrie nicht bis zu diesem vordringen konnte. Neben der so auftretenden Höhe von $0,9 \pm 0,1$ nm gibt es eine weitere mit $2,0 \pm 0,2$ nm, die 5 % des Substrates bedeckt.

Während die Höhen in Abb. 5.13 auch mit aufrecht stehenden SMMs beschrieben werden könnten, so ist es nicht für die in Abb. 5.14 möglich, da sich nur mit flach liegenden Molekülen die Strukturhöhen von 1,2 nm beschreiben lassen. Folglich müssen die 2,2 nm hohen Adsorbate aus einer Doppelschicht bestehen. Die untere nimmt dabei eine größere Fläche auf dem Substrat ein als die obere, die nicht die untere Lage vollständig abdeckt, wodurch die beiden Lagen ein Schichtsystem aus flach liegenden SMMs bilden.

Durch die Verwendung von Lactat als Anion ergibt sich für $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3$ eine starke Affinität, Filme auszubilden. In Abb. 5.16 ist ein mit dem SMM präpariertes TEM-Netz gezeigt [248]. Hierfür wurde das TEM-Netz analog zu den Proben für das AFM mit einer $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3$ -Lösung betropft. Es bilden sich frei tragende Filme von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3$ zwischen den Maschen des Gitters. Die Kantenlänge der quadratischen Filme beträgt $70 \mu\text{m}$. Dies lässt sich weder bei Verwendung von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ noch $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ beobachten. Lactat ist maßgeblich für die Filmentstehung verantwortlich.

$[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auf HOPG

$[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ zeigt im Adsorptionsverhalten große Besonderheiten auf, auf die gesondert in den Kapiteln 5.6 und 5.7 eingegangen wird. In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ behandelt, die mit denen von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ und $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3$ vergleichbar sind.

Gegenion	Typische Stufenhöhen	Kommentar
$(\text{BPh}_4)^-$ (Tetraphenylborat)	1 nm und 2 nm	Inseln mit Höhen von 1 nm treten selten, meist nur als zweite Schicht bei nahezu vollständiger Bedeckung des HOPG durch eine erste 2 nm hohe auf.
$(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)^-$ (Lactat)	1 nm und 2 nm	1 nm hohe Inseln treten nur als erste Schicht in Systemen mit darauf befindlicher zweiten Lage auf.
$(\text{ClO}_4)^-$ (Perchlorat)	1 nm	Es treten keine Inseln höher als 1 nm auf.

Tabelle 5.2: Auflistung der Höhen der SMM-Strukturen auf HOPG.

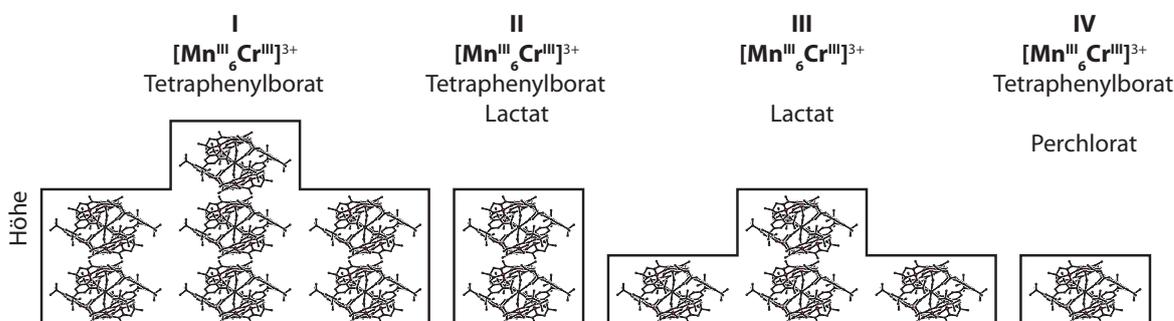


Abb. 5.18: Modell der verschiedenen, durch den SMM gebildeten, Inseltypen. Bei jedem Inseltyp ist aufgeführt, mit welchen Gegenionen er beobachtet werden konnte. Die jeweiligen Inselhöhen werden durch Stapel des flach auf der Oberfläche liegenden SMMs gebildet.

In Abb. 5.17 ist mit $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ präpariertes HOPG dargestellt. Im Bild befinden sich mehrere Inseln, die teilweise miteinander verbunden sind. Die Höhe der Inseln beträgt $1,0 \pm 0,1$ nm. Die Struktur der Inseln erscheint vollständig amorph und weist analog zu den anderen beiden Gegenionen keine Ordnung, weder entlang der Kanten noch innerhalb, auf.

Vergleich und Modellierung der anionabhängigen Schichtdicken auf HOPG

Bei $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ und $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3$ treten besondere, sich auf nahezu allen Proben wiederholende, Charakteristika auf. Das auftretende Inselwachstums führt beim SMM mit Tetraphenylborat und Lactat zu Inseln mit Höhen von meist 2 nm [242]. Für niedrigere Höhen lassen sich folgende Aussagen machen:

- Großflächige Bedeckungen des Substrates können mit Schichthöhen von 1 nm einhergehen.
- Nahezu die gesamte Oberfläche ist mit einer 2 nm hohen Schicht $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ bedeckt. Es können dann auf dieser Schicht 1 nm hohe Inseln beobachtet werden.

5.5 Einfluss des Substrates und der Anionen auf die lateralen und vertikalen Strukturen

- Bei $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3$ gibt es Inseln, die zwar 1 nm hoch sind und sich direkt auf dem HOPG ausbilden, auf diesen befindet sich jedoch immer noch eine weitere kleinere Insel.

Die Inseln sind eher rund und zeigen keinerlei Vorzugsrichtung, was mit einer fehlenden inneren Ordnung einhergeht und gleichzeitig auf die nur schwache Wechselwirkung mit dem Substrat hindeutet.

$[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$, verglichen mit dem SMM der anderen beiden Gegenionen, fällt durch das Fehlen von Schichten jenseits eines Nanometers auf. Es wurden keinerlei Mehrfachschichten beobachtet. Bei den einzigen Adsorbaten, die höher als 1 nm sind, handelt es sich um Cluster mit lokal stark begrenzter Ausdehnung und unregelmäßigen Höhen von mehreren Nanometern ohne jegliche innere Struktur. Tabelle 5.2 fasst die beobachteten Schichthöhen in Abhängigkeit vom jeweiligen Gegenion zusammen.

Es ist dem SMM auf HOPG nicht möglich über eine chemische Bindung auf der Oberfläche zu adsorbieren. Dies kann ausschließlich über die deutlich schwächere Physisorption erfolgen. Durch das Fehlen von Chemisorption ist andererseits die Wahrscheinlichkeit niedriger, dass sich der Einzelmolekülmagnet durch die Wechselwirkung mit dem Substrat chemisch verändert. Als Hauptvermittler der Physisorption sei hier die van-der-Waals Kraft genannt, die sich für die Bindung verantwortlich zeichnet. Die Adsorption findet hauptsächlich zwischen Methylgruppen des SMM und Hollow-Site Positionen des HOPG durch C-H/ π -Bindungen statt. PM6-Rechnungen² [250], wie auch [251–253], zeigen das energetische Minimum dieser Konstellation. Eine detailliertere Beschreibung der Bindung durch die Methylgruppen erfolgt in Kapitel 5.6.3.

Um sich nun auf physikalisch mögliche Ausrichtungen und somit ein Modell über die innere Struktur der Inseln festzulegen, müssen die verschiedenen Inseltypen betrachtet werden. Abb. 5.18 zeigt die Schichthöhen des SMM mit den drei Gegenionen auf HOPG. Für die mindestens 2 nm hohen Inseln (Inseltypen I und II) des SMM mit Tetraphenylborat als Gegenion ist es notwendig, einen Schichtstapel von flach liegenden SMMs in dem Modell zu verwenden. Aufrecht stehende Moleküle könnten nicht allein die Schichtsysteme beschreiben. Es wären bspw. bei I trotzdem noch flach auf der Oberfläche liegende notwendig. Diese müssten sich auf oder unter flach liegenden SMMs anordnen, um die gemessenen Höhen zu reproduzieren.

Für den SMM mit Lactat gilt dies analog, da zwar die 2 nm hohen Inseln (II) mit aufrechten SMMs beschrieben werden können, für die Beschreibung von Inseltyp III wäre es jedoch notwendig beide Ausrichtungen zu nutzen.

Perchlorat führt als einziges Gegenion nicht zu Höhen in den adsorbierten Schichten höher als einen Nanometer, weswegen Inseln vom Typ IV nur aus liegenden SMMs gebildet werden können.

Mit aufgerichteten SMMs wäre es möglich alle observierten Strukturen nur unter Zuhilfenahme von auch flach liegenden Molekülen beschrieben werden. Mit letzteren hingegen ist es möglich, die gemessenen Höhen der adsorbierten Nanomagnete ohne weitere Hilfsmittel zu modellieren. Dies ist ein starker Hinweis darauf, dass das Molekül flach liegend auf der Oberfläche adsorbiert.

²Dank an Martin Michelswirth für die Simulationen

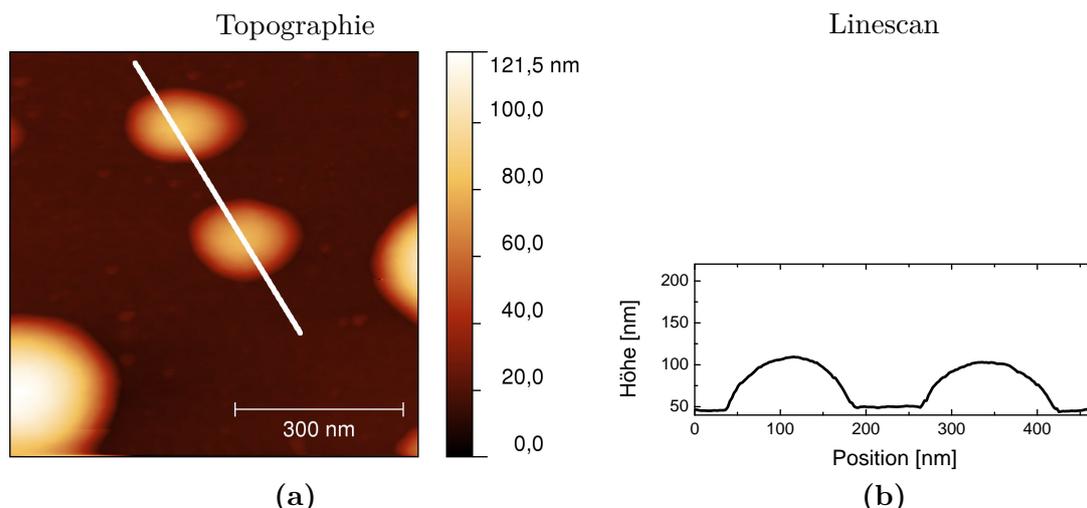


Abb. 5.19: $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ präpariert auf Si_3N_4 . Es bilden sich halbkugel-förmige Cluster mit Höhen von 10 bis 100 nm, wobei auch noch höhere auftreten, diese jedoch aufgrund apparativer Beschränkungen nicht vermessen werden können ($\Delta F = -20$ Hz).

5.5.2 SiO_2 und Si_3N_4

Wird der SMM auf SiO_2 oder Si_3N_4 präpariert, bilden sich halbkugel-förmige Cluster aus. Diese Cluster weisen Höhen von bis zu 100 nm auf. Noch größere Strukturen konnten im Ansatz beobachtet werden, jedoch ergeben sich beim Scannen der Proben Herausforderungen in Bezug auf die z -Auslenkbarkeit des Piezos, dessen Geschwindigkeit sowie die Regelschleife, die das gesamte Setup an seine technischen Grenzen führen. In Abb. 5.19 ist $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ auf Si_3N_4 präpariert und bildet die beschriebenen Cluster aus. Die Höhen liegen dabei im Bereich des halben Durchmessers, was sich aus der halbkugel-förmigen Deposition ergibt. Abgesehen von den Clustern ist die Oberfläche weitgehend frei von weiteren Strukturen. Es lassen sich nur vereinzelt kleinere Cluster von 10 nm Höhe auf der Probenoberfläche finden. Eine Bedeckung wie bei HOPG tritt ebenso wenig wie Inselwachstum auf. Da sich das gesamte Material innerhalb der Cluster befinden muss, ist es notwendig, dass es sich bei diesen um eine Mischung des Kations mit den Anionen handelt (Abb. 5.20). Auf z. B. HOPG könnten Cluster mit einem Ungleichgewicht von SMMs und Anionen, und somit einer verbleibenden Restladung, Spiegelladungen im HOPG bilden, die das Molekül stabilisieren und den gesamten Adsorptionsprozess stützen. Aufgrund des isolierenden Charakters von SiO_2 und Si_3N_4 können hingegen keine Cluster, die ein Übergewicht oder sogar ausschließlich aus $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$ oder den Anionen bestehen, auftreten. Aus demselben Grund lässt sich folgern, dass die Wechselwirkung der SMMs untereinander deutlich die SMM-Substrat Wechselwirkung überwiegen muss.

5.5.3 Adsorption und Adsorptionsgradienten auf Glimmer

Um die Adsorption des SMM auf Glimmer zu beschreiben, ist es notwendig die beiden verschiedenen Adsorptionstypen auf diesem Substrat in Abhängigkeit vom jeweils verwendeten Anion zu betrachten.

5.5 Einfluss des Substrates und der Anionen auf die lateralen und vertikalen Strukturen

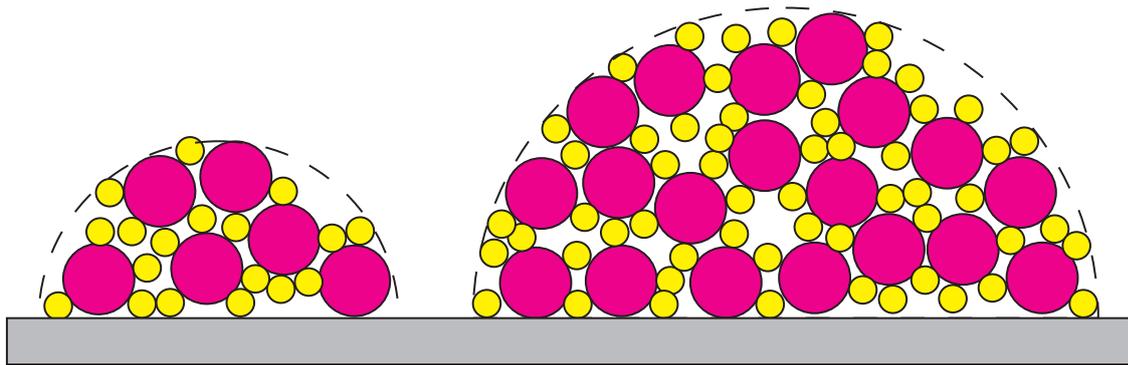


Abb. 5.20: Model von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$ (magenta) mit Anionen (gelb) auf SiO_2 oder Si_3N_4 . Um die Ladungsneutralität der Cluster zu erhalten, müssen die Anionen in diesen verteilt sein. Die gestrichelte Linie bildet die Einhüllende des Clusters.

Die großflächigen Bedeckungen von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$ bei Verwendung von $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)^-$ als Anion zeigen sich auch auf Glimmer (Abb. 5.21). Die Schichten sind mit einer RMS (*Root Mean Square*) Rauigkeit von weniger als 0,30 nm sehr glatt. Dies gilt jedoch nur für einen einzelnen Schichtabschnitt, da die Schicht von Rissen durchzogen ist, die bis auf den Grund des Substrates reichen. Auf diesem Film lassen sich nun weitere identische Schichten finden, die stufenartige Strukturen mit äquidistanter Höhe von $1,45 \pm 0,15$ nm bilden.

Wird $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ auf Glimmer präpariert, so zeigt sich ein deutlicher Gradient in der Verteilung und den Größen der Inseln, die aus dem SMM bestehen. Dieser Gradient verläuft horizontal über die Probe. Die in Abb. 5.22 gezeigten Bilder zeigen AFM Aufnahmen der Probe, die in einem Abstand von 1 – 2 mm erstellt wurden. Die Oberflächenbedeckung liegt in Abb. 5.22 a) bei 9,8 % und in Abb. 5.22 c) bei 17,1 %. Damit einhergehend steigt die durchschnittliche Korngröße von 11,9 nm in Abb. 5.22 a) über 23,4 nm in Abb. 5.22 b) hin zu 30,3 nm in Abb. 5.22 c). Die Inselanzahl nimmt dabei von 316 auf 68 ab. Die Höhen der Inseln verändern sich nicht und liegen durchgehend bei $1,1 \pm 0,1$ nm. In Abb. 5.22 d) sind Positionsmarken der Messungen a), b) und c) angegeben.

Ein solcher Gradient ist auf keinem anderen Substrat beobachtet worden, konnte auf Glimmer hingegen leicht reproduziert werden. Dies legt den Schluss nahe, dass es sich um einen substratabhängigen Effekt handelt. Glimmer ist, wie in Kapitel 2.8.2 beschrieben, ein Kristall mit einer hohen Anzahl an Si, Al, K und O-Ionen, wobei beim Spalten eine glatte Schicht aus Al^{3+} und Si^{4+} -Ionen mit sich dazwischen befindlichen O^{2-} -Ionen und OH^- -Gruppen zurückbleibt [254]. Die Potentiale von im Durchschnitt -80 V bis zu mehr als -130 V bilden sich dabei nicht mikroskopisch homogen über die Probenoberfläche verteilt aus, sondern könnten durch die Präparation in nanometergroßen Domänen in Erscheinung treten. Da die Präparation mittels Klebefilm erfolgt, der horizontal – in späterer AFM Scanrichtung – abgezogen wird, ist es möglich, dass sich nun ein Gradient der Ladungsverteilung ausbildet. Die im Anschluss aufgebrachtten positiv geladenen SMM-Bestandteile folgen nun diesem Gradienten, indem sie eben die negativ geladenen Bereiche auf der Probe bedecken.

Die Präparation von Glimmer erfordert eine zumindest teilweise Neutralisierung der Oberflächenladungen, da sonst kein Messbetrieb möglich ist. Im UHV präparierter Glimmer war

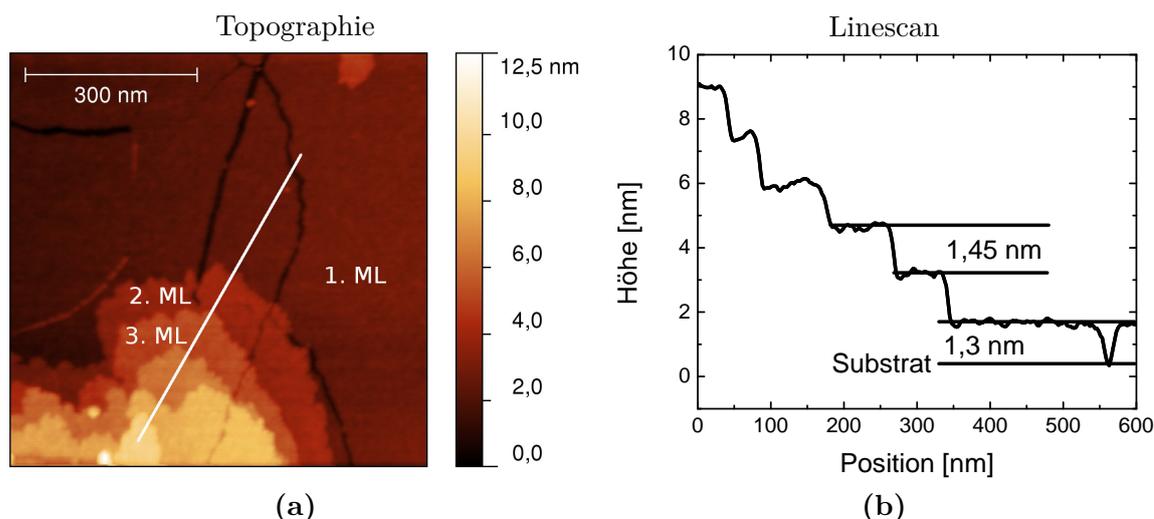


Abb. 5.21: $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3$ auf Glimmer. Nahezu die gesamte Substratoberfläche ist bedeckt. Im unteren Bildbereich befindet sich eine aus fünf Lagen bestehende Mehrschicht mit gleichbleibender Stufenhöhe ($\Delta F = -60$ Hz).

auch nach mehrtägiger Wartezeit aufgrund der vorliegenden Potentiale nicht messbar, welche während des Annäherns des Cantilevers zu einer Frequenzverschiebung führten, die die van-der-Waals bedingte deutlich übertraf. Aus diesem Grund musste die Präparation an Luft statt finden, da sich hier binnen weniger Minuten die Potentiale erniedrigten, wenngleich bei diesem Prozess Verunreinigungen der Atmosphäre, darunter größtenteils Wasser, auf dem Substrat adsorbierten [196].

Glimmer erlaubt aufgrund der starken lokalen Ladungen und des generell isolierenden Charakters keine hohen lateralen Auflösungen im KPFM-Modus [255, S. 75]. Die verringerte Auflösung zeigt sich in verschmierten Rändern von im KPFM sichtbaren Strukturen. Objekte in der Größenordnung von 10 nm und kleiner können kaum noch abgebildet werden [256]. Unabhängig vom Auftreten des Gradienten ist davon auszugehen, dass die SMMs auf Glimmer nur, aufgrund der Oberflächenladung des Glimmers, attraktive Regionen bedecken. Der SMM $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$ ohne die Anionen ist topographisch auf Glimmer bis in den Subnanometer-Bereich gut abzubilden. Folglich *markieren* die SMMs negativ geladene Areale der Oberfläche. Dies ermöglicht es, zumindest auf Glimmer, eine Art *binären Kontrast* zu erzeugen. Anders ausgedrückt gibt es Orte, an denen sich SMMs befinden und solche, an denen sie nicht vorkommen. Hierüber kann nun die Ladungsverteilung auf Glimmer qualitativ gemessen werden, da das Molekül selbst eine Sondenfunktion übernimmt. Diese erlaubt es indirekt über die Topographie die Position der Ladungen zu bestimmen und somit eine höhere laterale Auflösung von LCPD-abhängigen Messwerten zu erhalten, als es durch *normales* KPFM möglich wäre.

5.5 Einfluss des Substrates und der Anionen auf die lateralen und vertikalen Strukturen

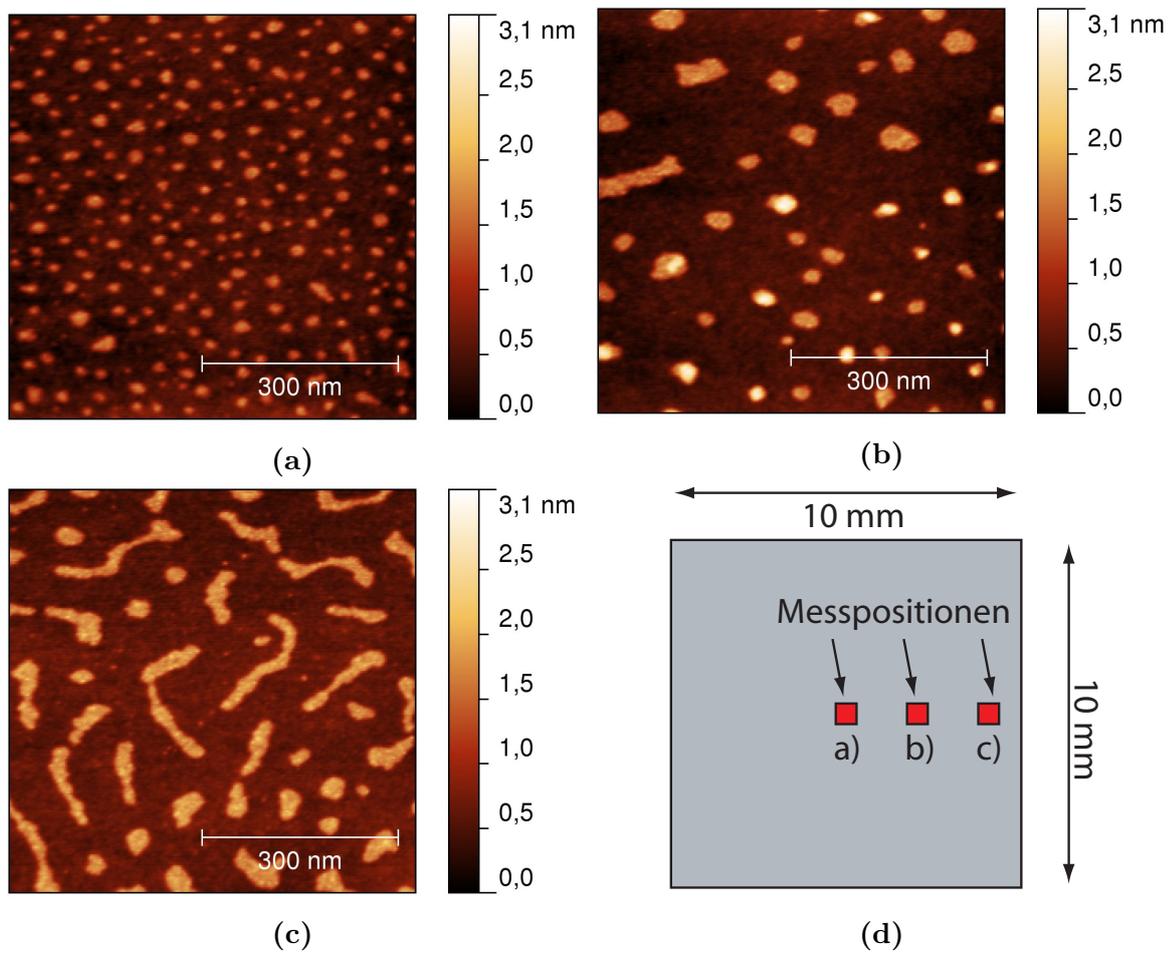


Abb. 5.22: $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ auf Glimmer. Die Bilder zeigen einen horizontal verlaufenden Gradienten der Inselstrukturen auf der Probe. Die Positionen auf der Probe, an denen die Daten gemessen wurden, liegen ca. 1 – 2 mm auseinander. Die Gegenionen sollten auf den negativ geladenen Domänen adsorbieren, sind jedoch im AFM nicht zu erkennen ($\Delta F = -60 \text{ Hz}$).

5.6 Unterschiedliche Molekülhöhen auf HOPG

In Kapitel 5.5.1 wurde bereits ein Teil der Adsorptionseigenschaften von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$ mit $(\text{ClO}_4)^-$ auf HOPG beschrieben. Folgend soll auf die Schichtdicken eingegangen werden, die neben den Einmolekülhöhen auf HOPG beobachtet wurden.

5.6.1 Messungen halber Molekülhöhen mittels AFM

Die Präparation von HOPG mit $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ führt zu Adsorbaten, die zwar in einigen Eigenschaften denen von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ und $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3$ ähneln, sich jedoch in anderen Eigenschaften sehr deutlich unterscheiden. Die Inseln in Abb. 5.23 zeigen drei verschiedene Höhen. Bei der kleinen Struktur links im Bild handelt es sich um einen Cluster mit einer Höhe von ca. 4 nm. Es ist keine innere Struktur zu erkennen. Grundsätzlich treten auch höhere Cluster auf, nur sind diese dann analog zu denen des SMM auf SiO_2 und Si_3N_4 , wie in Kapitel 5.5.2 nicht ausschöpfend zu vermessen. Die Insel rechts im Bild entspricht am ehesten den Inseln, die bei Präparation mit den anderen beiden Anionen $(\text{BPh}_4)^-$ und $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)^-$ beobachtet werden können. Die Höhe korrespondiert mit $1,0 \pm 0,1$ nm mit der erwarteten Molekülhöhe und bedeckt 7% der Oberfläche des Bildausschnitts. Deutlich auffälliger hingegen ist die große Insel in der Mitte, welche 29% bedeckt. Die Höhe der Insel liegt mit nur $0,5 \pm 0,05$ nm deutlich unter den bisher beobachteten Höhen. Weiterhin sind die Ränder der Struktur nicht so *rund*, wie es zuvor beobachtet wurde.

Ähnliches ist in Abb. 5.24 zu sehen. Es befinden sich ebenfalls 4 nm, 1 nm und 0,5 nm hohe Cluster auf der Oberfläche. Die große Insel besitzt ein Loch, das bis zum Substrat reicht.

Weiterhin gibt es kleinere Adsorbate, die sich sowohl auf den 0,5 nm als auch 1 nm hohen Inseln befinden (Abb. 5.25). Derartiges wurde weder bei SMMs mit Tetraphenylborat noch mit Lactat beobachtet. Verunreinigungen können ausgeschlossen werden, da die neben den Inseln sichtbare Substratoberfläche völlig sauber ist. Es deutet sich hier an, dass sich der SMM modifiziert haben muss. Bereits die Höhen von einem halben Nanometer sind nicht mit den bisherigen Modellen zu erklären. Die Molekülgeometrie erzwingt eine *Mindesthöhe* des SMM von ca. 1 nm. Es muss eine Art *Zersetzungsprozess* stattgefunden haben.

5.6.2 Messungen mittels KPFM

Das LCPD-Signal der verschieden hohen Inseln unterscheidet sich ebenfalls. In Abb. 5.26 ist das LCPD-Bild zu Abb. 5.23 gezeigt. Die 1 nm hohe Insel ist zwar höher als ihr direkter Nachbar mit nur 0,5 nm, trotzdem zeigt der Verlauf des Linescans in Abb. 5.26 b) deutlich, dass der LCPD-Kontrast, relativ zum HOPG, auf der nur halb hohen Insel mit $-0,45$ V stärker ist als auf der 1 nm hohen Insel mit $-0,23$ V. Ferner zeigt sich ein Unterschied im RMS des LCPD-Signals. Auf der halb hohen Insel beträgt es $0,07$ V und auf der anderen $0,03$ V. Das RMS der 1 nm hohen Insel entspricht durchgehend diesem Wert (vgl. Abb. 5.30 b) mit einem RMS des LCPD von $0,04$ V für die dortigen Inselgruppen). Folgende zwei Fakten in Bezug auf das LCPD-Signal lassen sich zusammenfassend über die Unterschiede der Inseln aussagen:

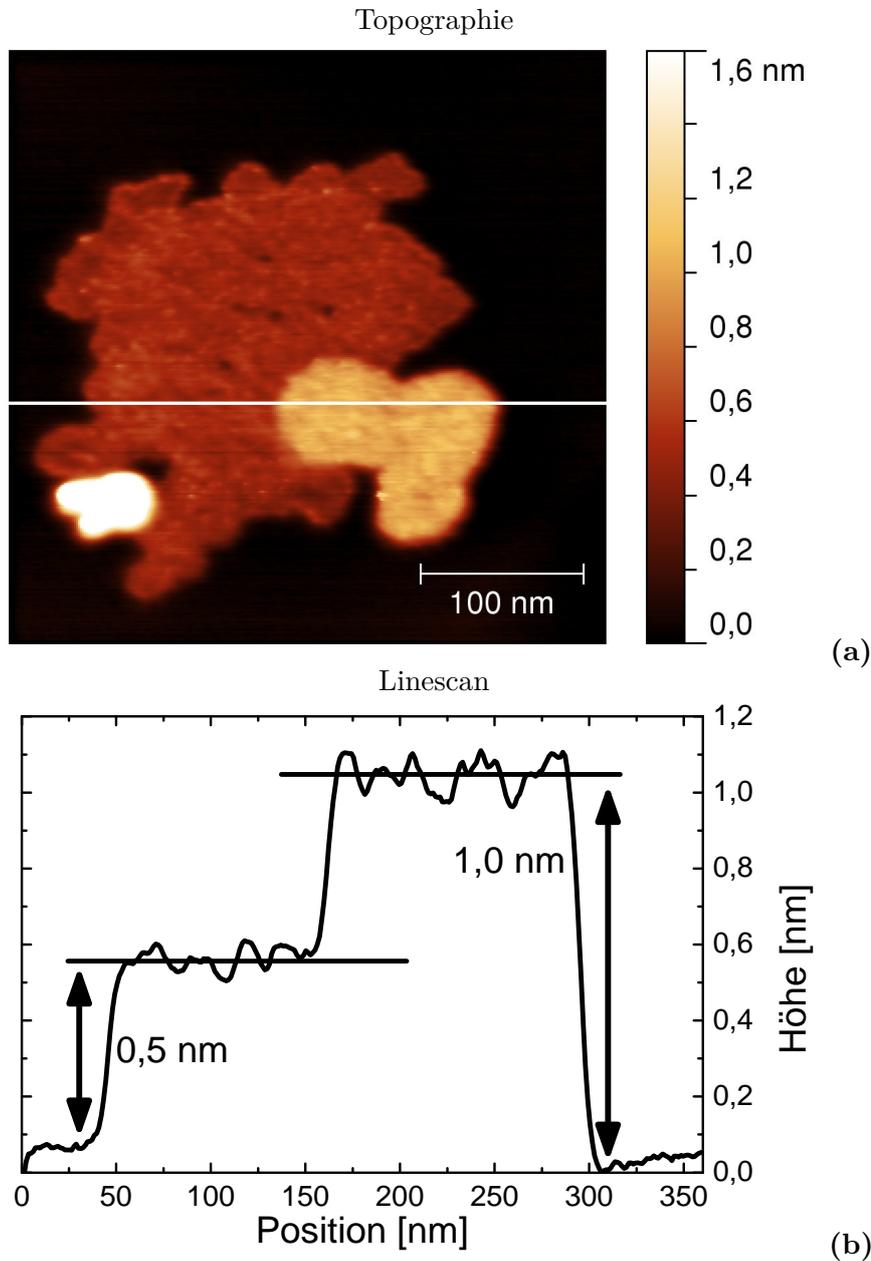


Abb. 5.23: $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}_3^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auf HOPG. a) In der Topographie sind drei Strukturen zu erkennen. Links befindet sich ein ca. 4 nm hoher Cluster von SMMs, der keine innere Struktur zeigt. Die Insel rechts im Bild entspricht den in Kapitel 5.5.1 beschriebenen. Die Höhe liegt bei 1 nm. Der größte Teil des Bildes wird von einer Struktur eingenommen, die nur eine Höhe von 0,5 nm aufweist und niedriger ist als erwartet ($\Delta F = -30$ Hz).

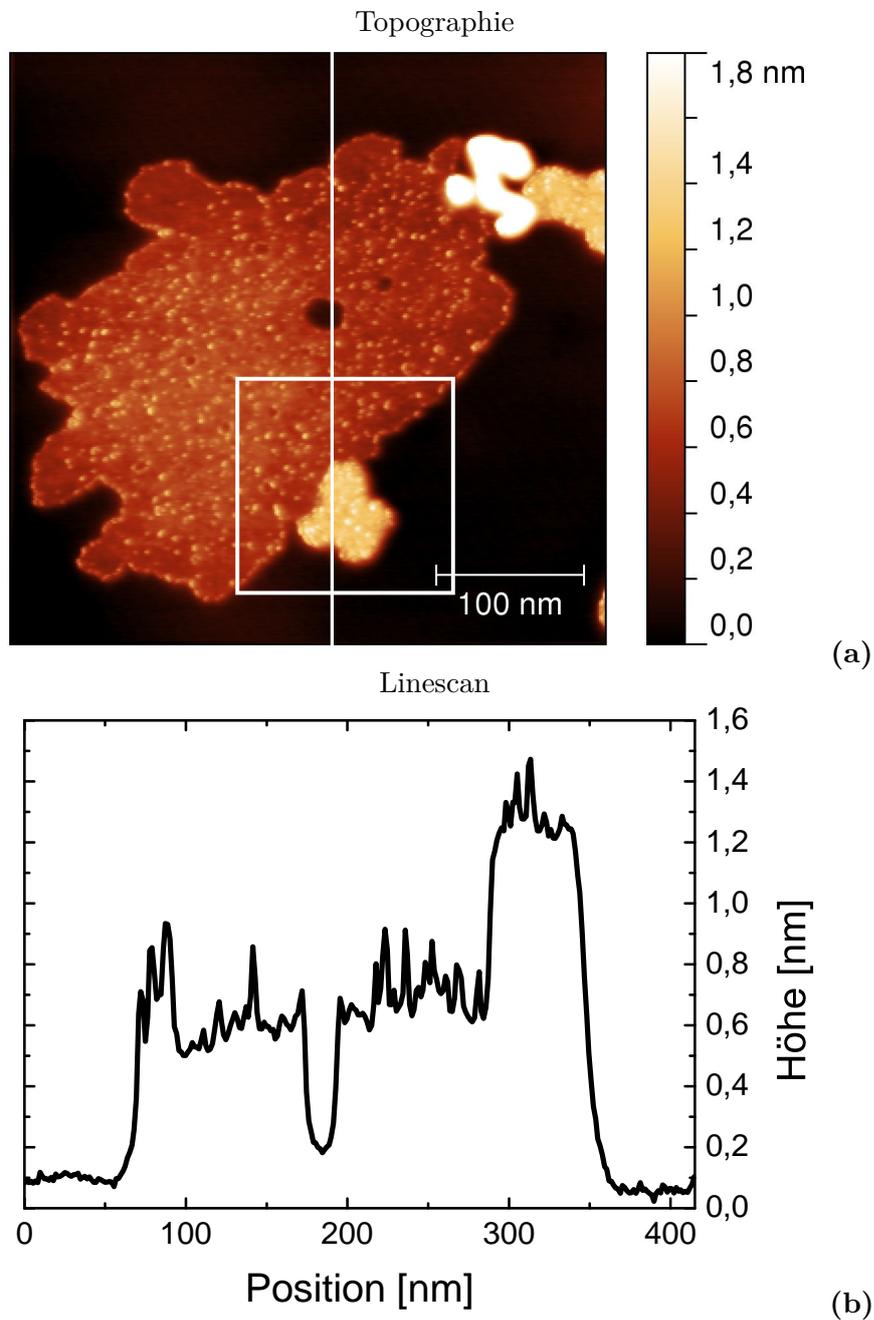


Abb. 5.24: $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auf HOPG. a) In der Topographie sind wie in Abb. 5.23 drei Arten von Strukturen zu erkennen. Ein hoher Cluster sowie Inseln mit der einfachen Molekülhöhe, und eine große Insel, die nur halb so hoch ist wie es zu erwarten wäre. In der großen Insel befindet sich ein bis zum Substrat reichendes Loch ($\Delta F = -30$ Hz). b) Linescan durch das Loch ($\Delta F = -30$ Hz).

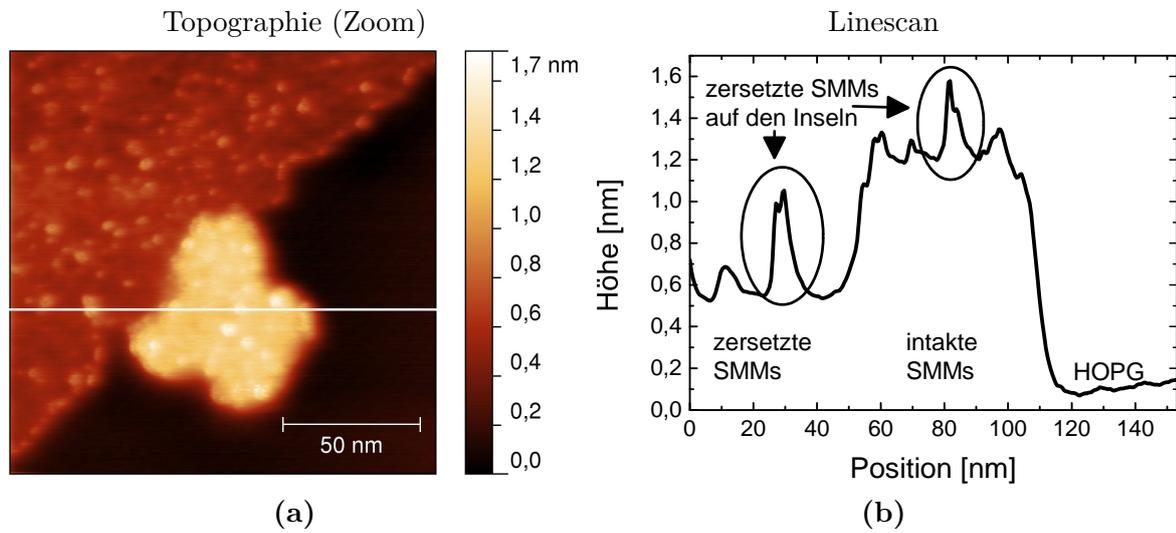


Abb. 5.25: $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auf HOPG. Zoom auf die 1 nm hohe Insel aus Abb. 5.24. Die Adsorbate sind deutlich zu erkennen. Ein Linescan läuft über die Inseln und direkt durch mehrere Adsorbate b) Linescan zu a) ($\Delta F = -30$ Hz).

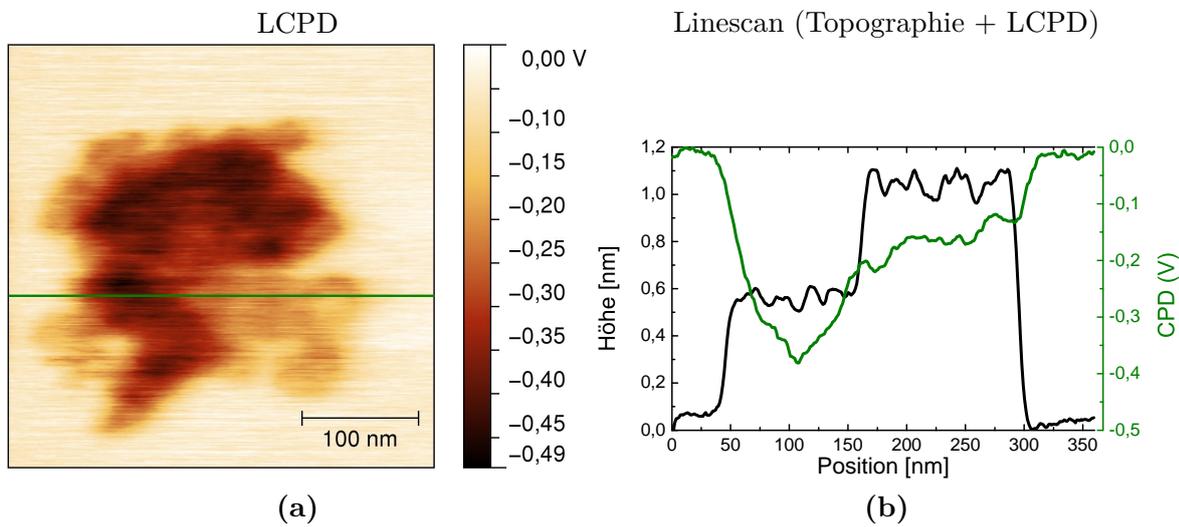


Abb. 5.26: $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auf HOPG. a) LCPD-Bild zu Abb. 5.23. Die nur halbhohe Insel weist, relativ zum HOPG, einen deutlich stärkeren Kontrast im LCPD auf als die 1 nm hohe. b) Linescan der Topographie (schwarz) überlagert mit dem des LCPD-Signals (grün) ($\Delta F = -30$ Hz).

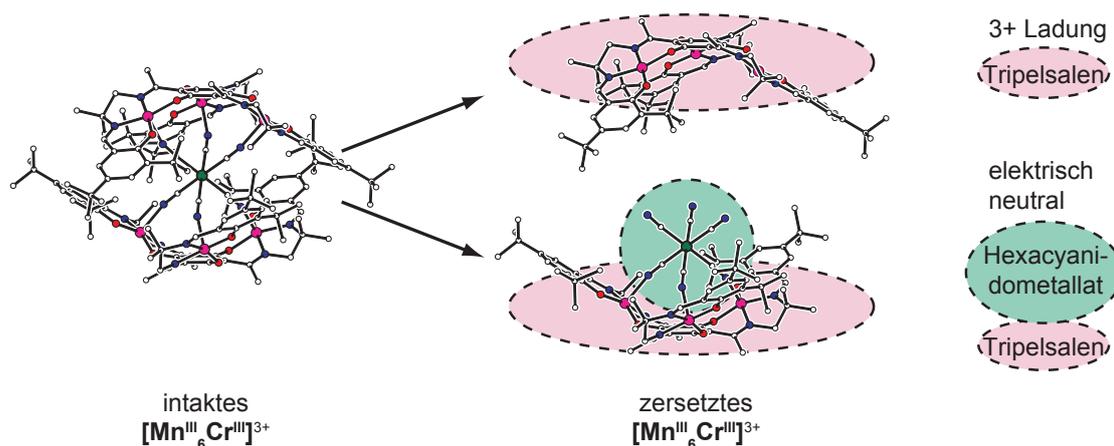


Abb. 5.27: Modell der Dekomposition von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$ in seine Hauptbestandteile. Der dreifach positiv geladene SMM zerfällt in ein Tripelsalen und ein Tripelsalen+Hexacyanidometallat. Die Anionen sind zur Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet.

- Das LCPD ist dort hoch, wo die topographische Höhe niedrig ist und andersherum dort niedriger, an denen die Insel die volle Höhe aufweist.
- Die Varianz des LCPD ist auf halbhoher Inseln zum Teil mehr als doppelt so groß wie auf den Einfachhohen.

5.6.3 Modell einer 'Dekomposition'

Die Inseln können in zwei Hauptzustände unterteilt werden:

- Inseln mit einer Höhe von ca. 1 nm – die Moleküle erscheinen intakt
- Inseln mit der halben Höhe eines SMM

Nicht nur die Höhe des SMM hat sich geändert, auch sein LCPD, wobei das RMS des LCPD stark angestiegen ist. Eine Beschreibung dieses Phänomens bedingt eine Betrachtung des Syntheseprozesses des Moleküls.

In einem der letzten Schritte vor dem Ausfällen der Moleküle aus der Lösung, verbinden sich die zwei Hauptkomponenten von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$ im Verhältnis von 2:1 miteinander [74, 75]. Es handelt sich dabei um Tripelsalen und Hexacyanidometallat. Eben diese Bindung ist nun dafür prädestiniert, sich wieder zu lösen. Abb. 5.27 veranschaulicht das Ein- und Ausgangsprodukt. Der intakte SMM links im Bild zerfällt in zwei Teile. Ein dreifach positiv geladenes Tripelsalen sowie einen neutralen Tripelsalen-Hexacyanidometallat-Komplex [243].

Für eine korrekte Darstellung der Beobachtungen ist es notwendig den Adsorptionsprozess des Moleküls auf HOPG genauer zu betrachten. Wie bereits in Kapitel 5.5.1 beschrieben, besitzt $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$ mehrere Methylgruppen, über die es auf Hollow-Site Positionen des HOPG physisorbieren kann. Sechs davon heben sich durch ihre exponierte Koordination ab und erlauben dem Molekül eine gute Adsorption auf HOPG. *Oben* und *unten* am Molekül befinden sich je drei dieser Gruppen. Diese drei Methylgruppen weisen einen Abstand von

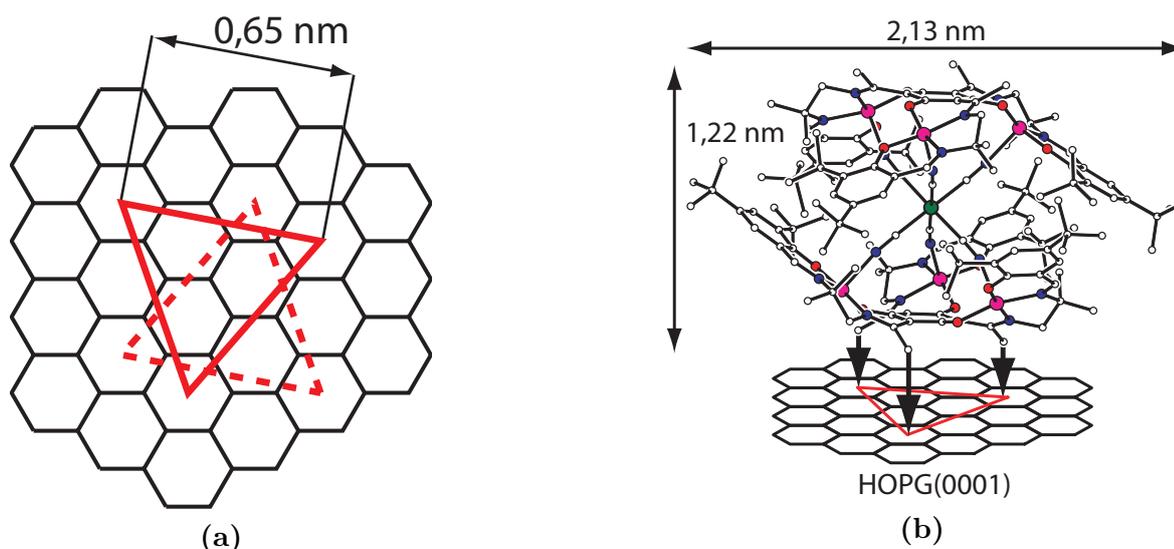


Abb. 5.28: Model der Bindung von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$ auf HOPG. a) Hexagonale Anordnung eines einzelnen SMM auf HOPG. Das eingezeichnete, gleichseitige Dreieck hat eine Kantenlänge von 0,65 nm und befindet sich mit seinen Ecken auf Hollow-Site Positionen des HOPG. b) Die markierten Methylgruppen von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$ stimmen in ihren Abständen exakt mit den Kantenlängen des Dreiecks überein.

0,65 nm zueinander auf und spannen eine Ebene auf, die senkrecht zur Hochachse des Moleküls steht [82, S. 136].

In Abb. 5.28 a) ist das Gitter einer einzelnen HOPG-Lage oder auch Graphens dargestellt. Das rot eingezeichnete Dreieck hat eine Kantenlänge von 0,65 nm. Die Ecken des Dreiecks befinden sich jeweils auf Hollow-Site Positionen des HOPG. Unter diesen Bedingungen gibt es zwei gleichwertige Ausrichtungen für das Dreieck auf dem hexagonalen Gitter. Eine Ausrichtung ist durch das Dreieck mit durchgezogenen Kanten, und die andere durch das mit gestrichelten Linien gekennzeichnet.

Diese Ergebnisse lassen sich nun wie folgt zusammenfassen:

- Methylgruppen adsorbieren auf HOPG an Hollow-Site Positionen
- $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$ weist *oben* und *unten* je drei Methylgruppen mit einem Abstand von 0,65 nm zueinander auf
- Das hieraus gebildete gleichseitige Dreieck passt exakt in die Gitterstruktur von HOPG

Die Schlussfolgerung aus diesen Punkten ist in Abb. 5.28 b) anhand eines einzelnen adsorbierten Moleküls gezeigt. Die Pfeile beginnen an den Methylgruppen und verweisen auf die Bindungsstellen auf dem HOPG.

Da beide Bestandteile der Dekomposition diese drei Methylgruppen aufweisen, werden sich beide Hälften des SMM mit eben diesen Methylgruppen an das HOPG binden. Die drei $(\text{ClO}_4)^-$ Anionen aus diesem Prozess werden sich ausschließlich zum einzelnen dreifach-positiv-geladenen Tripelsalen und nicht zum Tripelsalen-Hexacyanidometallat-Komplex bewegen, da letzterer elektrisch neutral ist. Als Konsequenz hieraus sind Schichten aus den

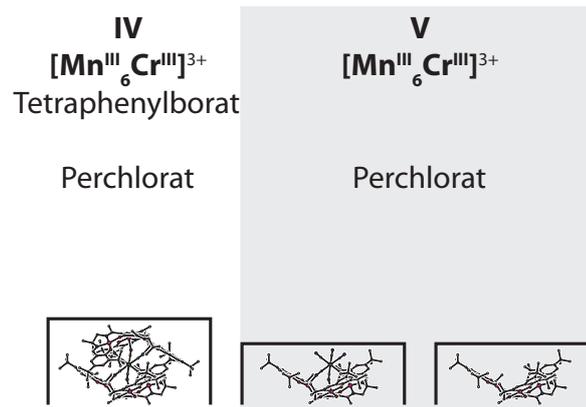


Abb. 5.29: Erweiterung des Modells der Adsorption des Einzelmolekülmagneten auf HOPG aus Abb. 5.18 um Anordnung V. Ausschließlich mit Perchlorat als Anion bilden sich Schichten heraus, die nur der halben Höhe eines SMM entsprechen und aus zersetzten Einzelmolekülmagneten bestehen.

zersetzten Molekülen heterogen, da sie aus zwei verschiedenen Molekülfragmenten bestehen, im Vergleich zu den homogenen intakten Schichten, die nur aus einer Molekülsorte, nämlich $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$, bestehen. Die Anionen sind in beiden Schichten gleich vertreten. Diese Heterogenität ist verantwortlich für die großen Schwankungen des LCPD, da sich in den zersetzten Inseln zwei verschiedene Typen von unterschiedlich elektrisch stark geladenen, molekularen Fragmenten befinden, welche sich unregelmäßig abwechseln.

Das in Abb. 5.18 gezeigte Modell der Inselhöhen muss nun um die, durch den Einzelmolekülmagneten mit Perchlorat gebildeten, halben Schichten ergänzt werden und führt zu Abb. 5.29. Da $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ in zwei verschiedene Komponenten zerfällt, sind beide abgebildet. In der Grafik ist nicht die Änderung der Bindungswinkel berücksichtigt, die zu einer weiteren Abflachung der Struktur führen würde.

Mit Hilfe des LCPD-Signals $\Delta\Phi$, der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 und der Bedeckungsdichte σ , können nach [257, S. 206] Rückschlüsse auf das Dipolmoment

$$\mu = \frac{\epsilon_0 \Delta\Phi}{\sigma}$$

gezogen werden.

Mit einer gleichbleibenden Oberflächendichte der Adsorbate auf dem Substrat von einem Molekül pro $2,5 \times 2,5 \text{ nm}^2$, ergeben sich für die zersetzten Moleküle ein gemittelttes Dipolmoment von $-1,94 \cdot 10^{-29} \text{ C m}$ und für die intakten $-9,96 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$. Die Dipolmomente zeigen aus der Oberfläche heraus und werden von den delokalisierten Ladungen des jeweiligen Moleküls und den zugehörigen Spiegelladungen, die sich in der obersten HOPG-Lage ausbilden [258], mit der Substratoberfläche erzeugt. Das betragsmäßig größere Dipolmoment der beiden Fragmente des intakten Moleküls ergibt sich daraus, dass die Fragmente asymmetrisch sind und sie deshalb folglich ein größeres Dipolmoment aufweisen, als ein symmetrisches Molekül [259]. Die Anionen müssen sich in der unmittelbaren Umgebung der Moleküle befinden und das gemessene Dipolmoment abschwächen, da sich sonst ein unphysikalischer Abstand der Ladungen im Molekül zur Oberfläche von 40 pm ergäbe.

5.7 Geordnete Strukturen von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ -Monolagen auf HOPG

Die bisher gezeigten Adsorbate von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$ mit den drei Anionen Tetraphenylborat, Lactat und Perchlorat zeigen, trotz ihrer Unterschiede, flache und vor allem amorphe Inseln, die sich auf HOPG als Substrat ausbilden. In Kapitel 5.5.1 wurde bereits erwähnt, dass $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ noch in weiteren Ausprägungen adsorbieren kann. Eine solche ist in Abb. 5.30 gezeigt. Das HOPG ist zu 30–60 % mit Monolageninseln von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ bedeckt, abhängig vom jeweiligen Messpunkt auf dem Substrat. Die Inselhöhe liegt bei 1 nm und entspricht somit der Höhe des SMM. Eine Ausnahme bildet die Insel in der Mitte oben im Ausschnitt von Abb. 5.30 a). Hierbei handelt es sich um eine in Kapitel 5.6 beschriebene halbhohe Insel aus zersetzten SMMs. Abgesehen hiervon ist ein rein topographischer Unterschied zwischen den einzelnen Inseln nicht auszumachen. Im zugehörigen LCPD Signal in Abb. 5.30 b) fällt auf, dass sich die Inseln an ihrem Kontaktpotential diskriminieren lassen. Die Insel im unteren rechten Quadranten weist ein LCPD von $-0,38$ V relativ zum HOPG auf, wohingegen das LCPD der anderen Inseln bei $-0,26$ V liegt [243].

Die Topographie betrachtend fallen zwei Eigenschaften der Inseln auf.

- Es gibt bei den Inselrändern viele parallel zueinander verlaufende Kanten, dargestellt durch die weißen Linien in Abb. 5.30 a). Über Inselgrenzen hinweg treten kleine Winkeländerungen der Kanten auf.
- Die Ränder der Inseln zeigen nur wenige runde Verläufe. Es dominieren deutlich zu erkennende Kanten und Winkel. Die Inseln zeigen entlang gerader Kanten Versätze, die auf Stufenversätze hindeuten.

Abb. 5.31 illustriert den Versatz der Kanten. Im Bild ist die Kante einer Monolage zu erkennen, die diagonal von unten links im Bild nach oben rechts läuft. Die jeweilige Kante ist durch weiße Linien hervorgehoben.

5.7.1 1D-periodische Strukturen

Parallele Kanten und Stufenversätze deuten sehr stark auf eine Ordnung innerhalb der Inseln hin. Für weitere Untersuchungen ist es notwendig die Inseln im AFM molekular aufgelöst zu vermessen. Zuerst soll der Quadrant unten rechts aus Abb. 5.30 a) betrachtet werden. In Abb. 5.32 ist ein Ausschnitt hieraus gezeigt. Der komplette Bildbereich ist mit SMMs bedeckt. Ferner sind parallele Streifen zu erkennen, die eine Periode von $2,9 \pm 0,2$ nm aufweisen. Eine Separierung der SMMs entlang eines Streifens ist nicht möglich. Die Streifen sind von Löchern in der Schicht unterbrochen, laufen danach jedoch ohne Änderung der Ausrichtung oder des Abstandes zueinander weiter, was auf eine starke Wechselwirkung der Moleküle mit dem Substrat hindeutet. Im zugehörigen FFT-Bild ist die 2-zählige Symmetrie der Schicht zu erkennen.

Die Wechselwirkung muss primär über das Substrat erfolgen, da nur hierbei gewährleistet werden kann, dass die beiden Teile der Insel in derselben Vorzugsrichtung auf dem HOPG adsorbieren, da die beiden Inselteile nur über eine *Brücke* von 60 nm Länge verbunden sind.

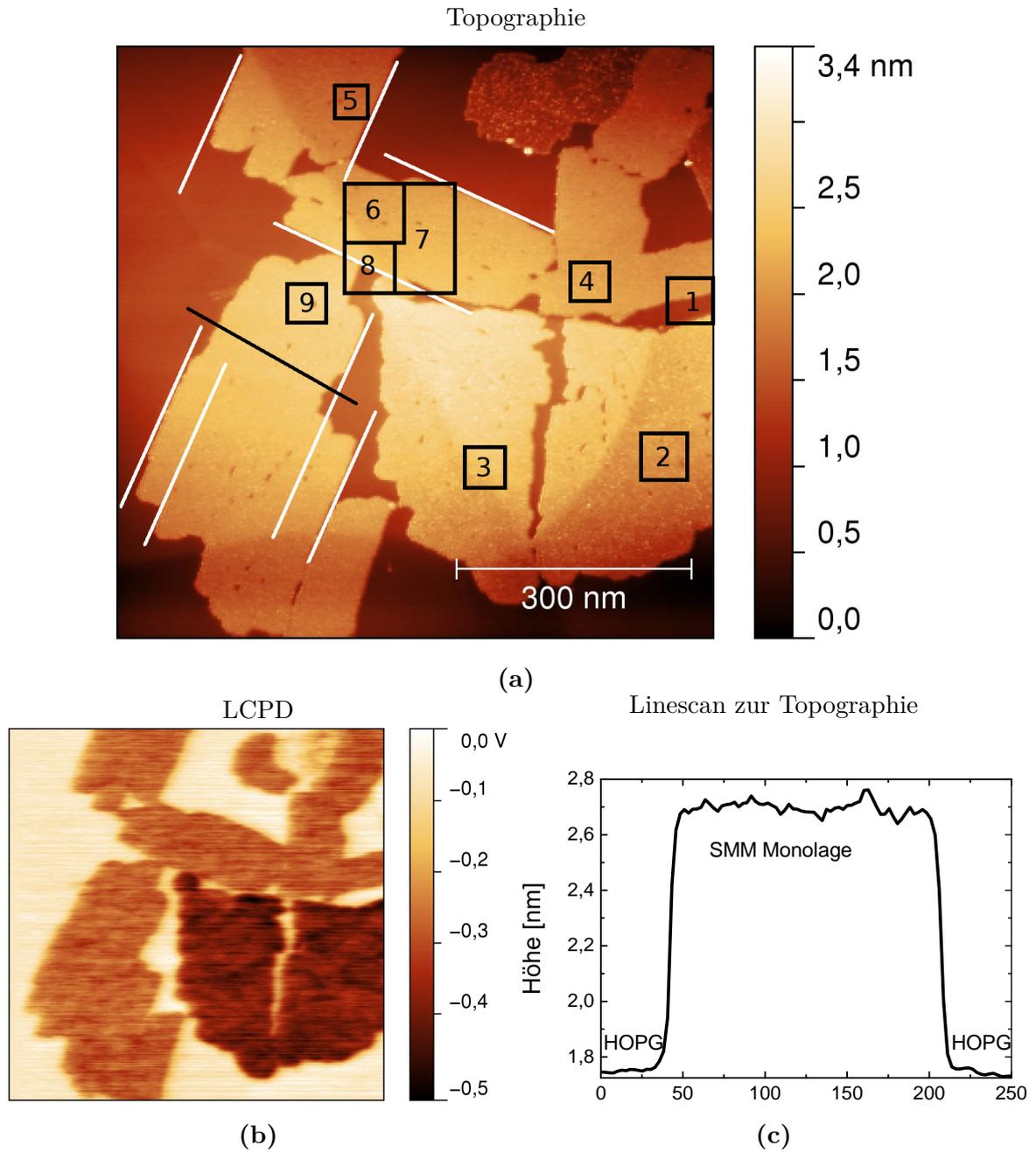


Abb. 5.30: $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auf HOPG. Das Substrat ist zu 60% mit Monolagen bedeckt. Viele der Kanten des Monolayers laufen parallel zueinander. a) Topographie mit schwarzen Quadraten, die verschiedene Bereiche markieren. Die weißen, parallel verlaufenden Linien legen bereits eine innere Ordnung nahe. b) LCPD mit zwei Hauptgebieten: eines mit einem LCPD von $-0,26\text{ V}$ für die *helleren* Inseln und eines mit einem LCPD von $-0,38\text{ V}$ im Quadranten rechts unten. c) Linescan durch eine Insel. Die Position des Linescans ist mit einer schwarzen Linie in a) gekennzeichnet ($\Delta F = -40\text{ Hz}$).

5.7 Geordnete Strukturen von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ -Monolagen auf HOPG

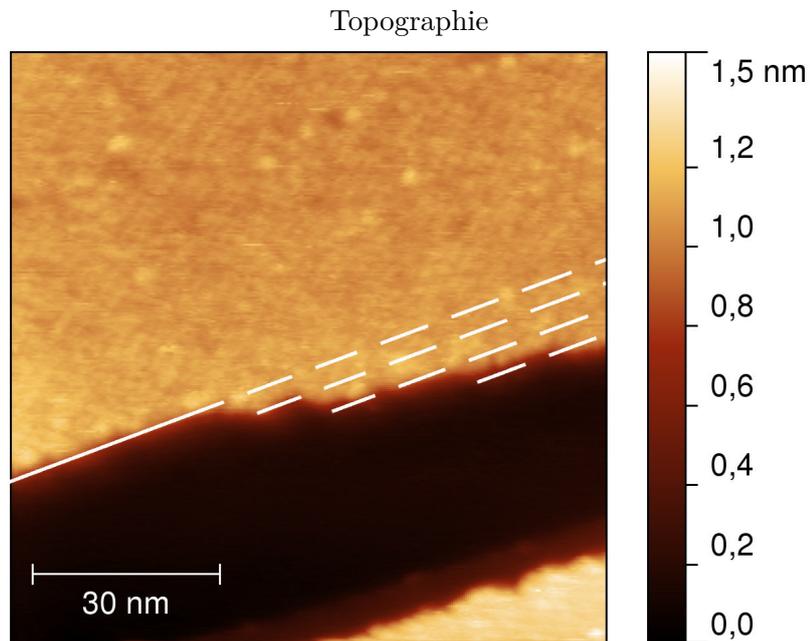


Abb. 5.31: $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auf HOPG. Bereich 1 aus Abb. 5.30. Im Bild sind mehrere Stufenversätze zu erkennen, die in ihrer Größe jeweils dem Molekülabstand entsprechen ($\Delta F = -50$ Hz).

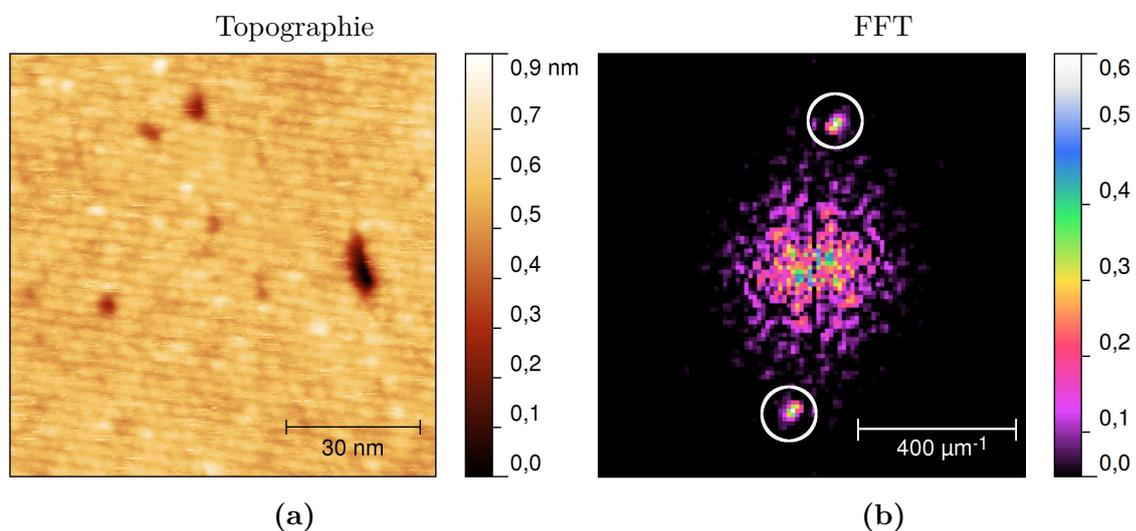


Abb. 5.32: $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auf HOPG. Der Ausschnitt ist Bereich 2 aus Abb. 5.30. a) Topographie mit eindimensionaler Streifenstrukturierung, die den gesamten Bereich abdeckt. b) FFT-Bild mit den Spots der Streifen ($\Delta F = -50$ Hz).

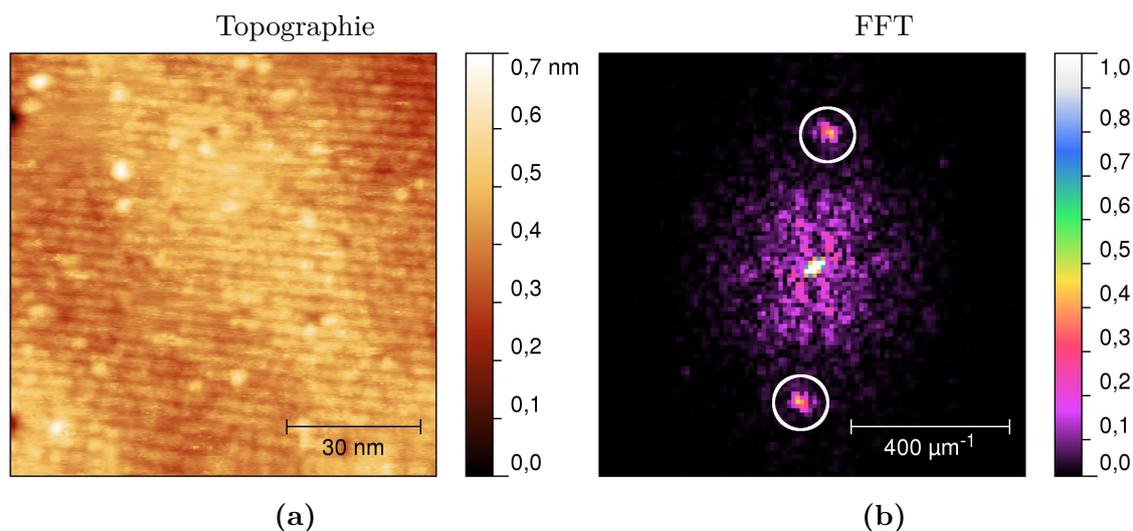


Abb. 5.33: $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auf HOPG. Der Ausschnitt ist Bereich 3 aus Abb. 5.30 und zeigt die linke Insel, die durch einen 60 nm breiten Steg mit der rechten verbunden ist. a) Die Orientierung und Periode der Streifen zueinander bleibt trotz des Risses auf den beiden Teilstücken erhalten. b) FFT-Bild mit den Spots der Streifen ($\Delta F = -50$ Hz).

Nachdem in Abb. 5.32 (Bereich 2) die rechte Hälfte gezeigt ist, ist in Abb. 5.33 (Bereich 3) der linke Teil dargestellt. Auch hier ist der gesamte, gezeigte Bereich mit SMMs bedeckt.

Einschränkend ist zu beachten, dass die absolute Betrachtung der Winkel der Geraden, die die beiden Spots verbindet, nicht quantitativ durchführbar ist, da nicht die Orientierung des zugrundeliegenden Substrates bestimmt werden konnte. Mit dem gegebenen Aufbau war es nicht möglich, die Gitterstruktur von HOPG zusammen mit den SMMs abzubilden. Ein Bezug zur Orientierung des HOPG könnte somit nur über Stufenkanten erfolgen. Da sich aber nicht bestimmen lässt, ob es sich um Armchair, ZigZag-Kanten [260] oder Mischausprägungen handelt, ist es nicht möglich Aussagen darüber zu treffen.

5.7.2 2D-Gitter

Nachdem die vorherigen, molekular aufgelösten Bilder alle aus der Insel im unteren rechten Quadranten aus Abb. 5.30 a) stammen, sollen nun die restlichen Inseln betrachtet werden.

Abb. 5.34 (Bereich 4) zeigt eine Monolage, die sich deutlich von den vorherigen unterscheidet. Bereits im Bild im Ortsraum ist ein Gitter zu erkennen, das Perioden in zwei Richtungen aufweist. Im zugehörigen Fourier-Bild in Abb. 5.34 b) gibt es vier mit weißen Kreisen markierte Spots, aus denen sich jeweils die zwei Perioden mit $2,57 \pm 0,26$ nm und $2,38 \pm 0,26$ nm extrahieren lassen. Der Winkel zwischen den beiden Perioden liegt bei $88^\circ \pm 11^\circ$. Aufgrund des großen Winkelfehlers von 11° kann nicht sicher von einer 4-Zähligkeit gesprochen werden. Das Gitter ist auf jeden Fall mindestens 2-zählig. Auf die Zähligkeit der Symmetrie wird in Kapitel 5.7.3 grundlegender eingegangen. Mit dem Wissen über die Periode und den Winkel zwischen den beiden Ausrichtungen kann die Oberfläche dieses Bildes nachgebildet werden. Dies ist in Abb. 5.35 geschehen.

5.7 Geordnete Strukturen von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ -Monolagen auf HOPG

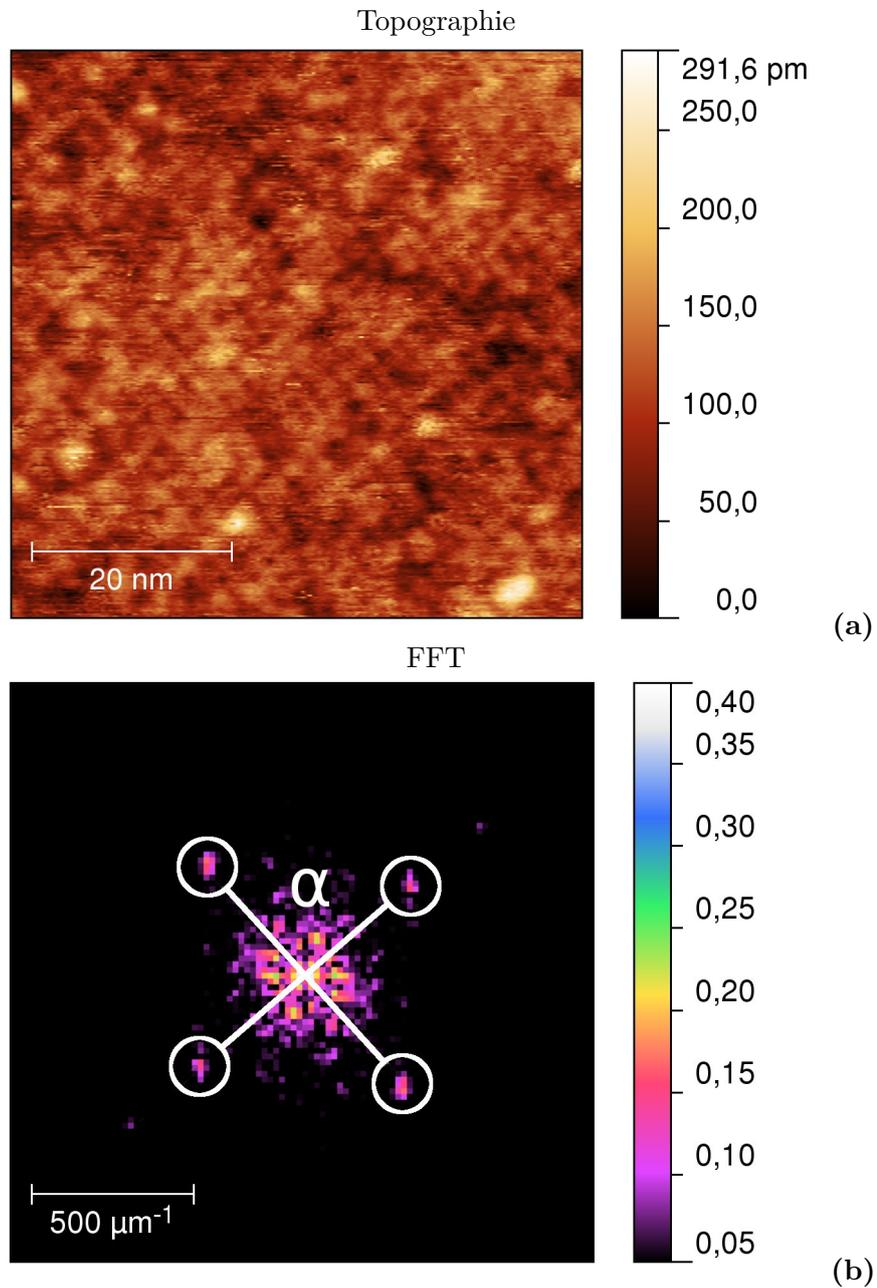


Abb. 5.34: $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auf HOPG. a) Bereich 4 aus Abb. 5.30. Der Bildausschnitt ist komplett mit SMMs bedeckt und zeigt eine kristallographische Ordnung. b) FFT mit vier Spots, welche die zwei Hauptrichtungen des Gitters repräsentieren ($\Delta F = -50$ Hz).

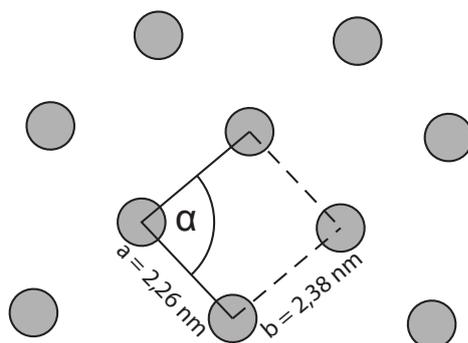


Abb. 5.35: Modellierung des 2D-Gitters der Moleküle aus Abb. 5.34 unter Berücksichtigung der beiden Perioden und des Winkels $\alpha = 88^\circ$ zwischen diesen.

Die Gitter von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ erstrecken sich über die weiteren Inseln von Abb. 5.30 a). Die Prägantesten werden im Folgenden vorgestellt:

Die Gitter sind nicht immer bereits im Ortsraum zu erkennen. In Abb. 5.36 a) (Bereich 5) ist es nicht möglich, oder zumindest schwierig, mit bloßem Auge Perioden zu erkennen, lediglich eine Art *Ordnung* lässt sich ausmachen. Mit Hilfe der Fouriertransformation in Abb. 5.36 b) sind die Perioden und ihre Ausrichtung in Form der weiß umrandeten Spots deutlich leichter zu bestimmen. Diese liegen hier bei $2,33 \pm 0,28$ nm und $2,54 \pm 0,25$ nm. Der Winkel zwischen den Spots beträgt $81^\circ \pm 10^\circ$.

Bisweilen ist es auch möglich, dass im selben Bild eine Periode prägnanter in Erscheinung tritt als die andere, wie in Abb. 5.37 (Bereich 6). Die fast senkrecht durch das Bild laufende Richtung ist im Ortsraum noch zu erkennen, die zweite hingegen ist erst im Fourier-Bild sichtbar. Auch hier fällt aber auf, dass die einen Spots sowohl in der Intensität als auch der Größe ausgeprägter als die anderen sind. Die Perioden und der Winkel liegen bei $2,34 \pm 0,27$ nm und $2,36 \pm 0,19$ nm bzw. $82^\circ \pm 7^\circ$. Weiterhin kann beobachtet werden, dass die Kanten von Löchern innerhalb der Schichten in ihrer Orientierung mit der dazugehörigen Insel, zu sehen an den weißen Linien in Abb. 5.30, im Rahmen der Messungenauigkeit, übereinstimmen.

In Kapitel 5.1 ist bereits auf Piezo bedingte Verzerrungen eingegangen worden. Der Effekt solcher ist in Abb. 5.38 gezeigt (Bereich 7). Im Ortsbild sind die, in der FFT länglich verformten, Spots nur schwach zu erkennen, was den Aufwand zum Bestimmen der jeweiligen Zentren erhöht. Die Perioden und der Winkel liegen bei $2,29 \pm 0,32$ nm und $2,24 \pm 0,25$ nm bzw. $85^\circ \pm 7^\circ$.

Innerhalb einer Insel ist die Ausrichtung der Perioden konstant. Für die Inseln untereinander gilt dies nicht. Gut ist dies in Abb. 5.39 (Bereich 8) zu erkennen. Drei Inseln wurden mit ihrer Orientierung vermessen und zeigen dabei die in Tabelle 5.3 aufgeführten Winkel zueinander. Das Phänomen der sich unterscheidenden Ausrichtungen kann nun einerseits durch eine zu schwache SMM-SMM-Wechselwirkung hervorgerufen worden sein, wie auch andererseits

5.7 Geordnete Strukturen von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ -Monolagen auf HOPG

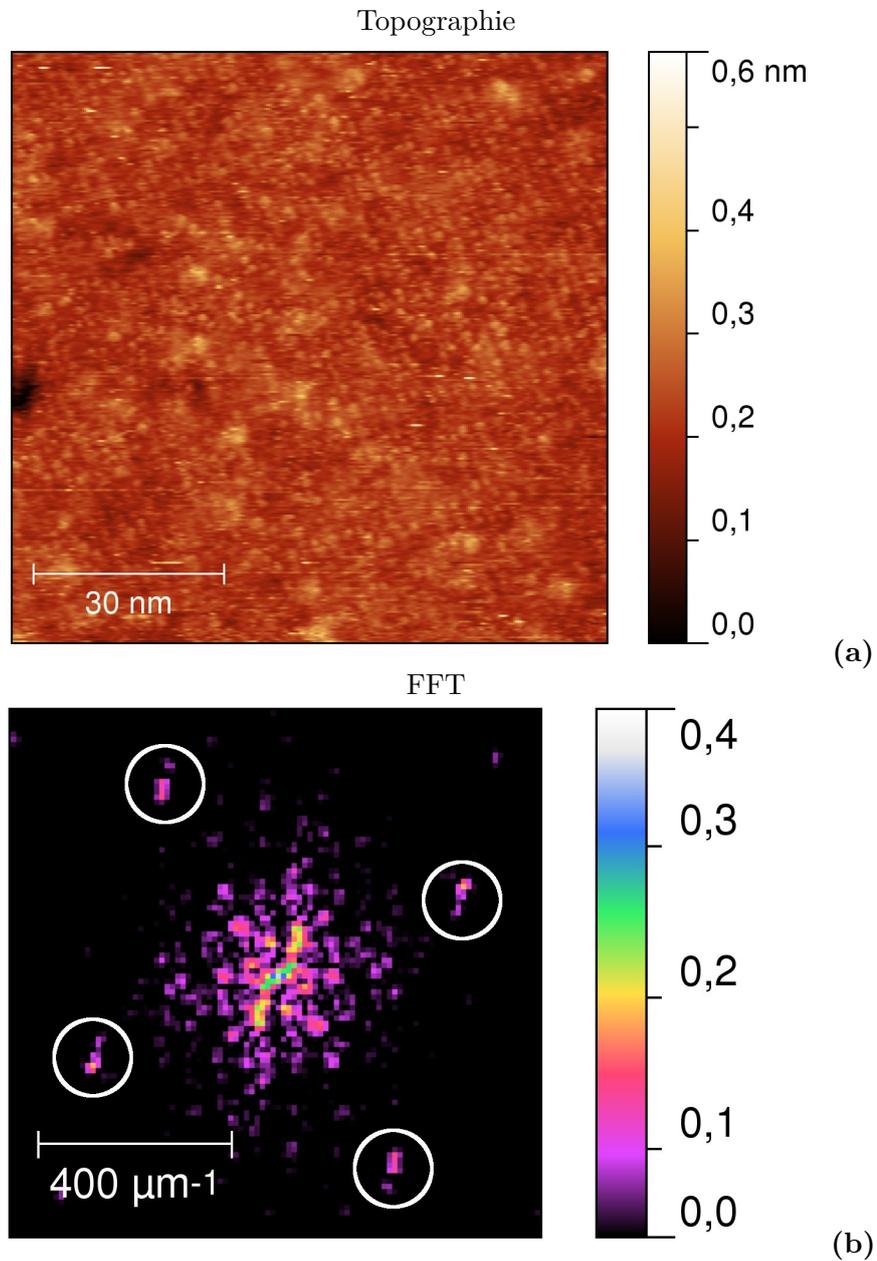


Abb. 5.36: $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auf HOPG. a) Bereich 5 aus Abb. 5.30. Der Bildausschnitt ist komplett mit SMMs bedeckt und zeigt eine kristallographische Ordnung. b) FFT mit vier Spots, welche die zwei Hauptrichtungen des Gitters repräsentieren ($\Delta F = -50$ Hz).

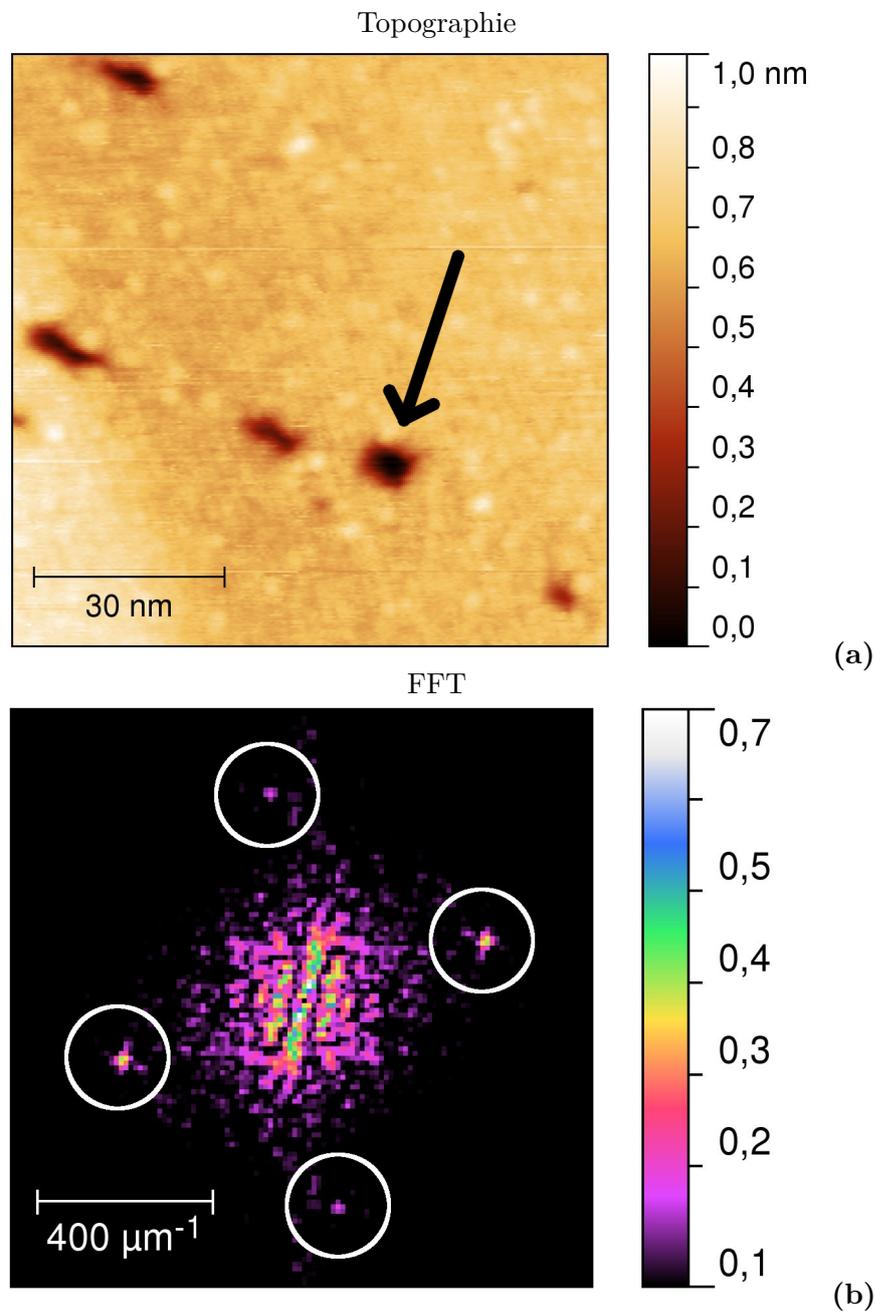


Abb. 5.37: $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auf HOPG. Bereich 6 aus Abb. 5.30. Von den zwei Perioden ist nur eine der beiden bereits im Ortsraum zu erkennen. Im FFT zeigt sich dies darin, dass die Spots der einen Richtung ausgeprägter sind als der anderen. Die Perioden und der Winkel liegen bei $2,34 \pm 0,27$ nm und $2,36 \pm 0,19$ nm bzw. $82^\circ \pm 7^\circ$. Der Pfeil markiert ein Loch in der Monolage, wobei die Kanten des Loches parallel zu den zugehörigen weißen Linien in Abb. 5.30 sind ($\Delta F = -40$ Hz).

5.7 Geordnete Strukturen von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ -Monolagen auf HOPG

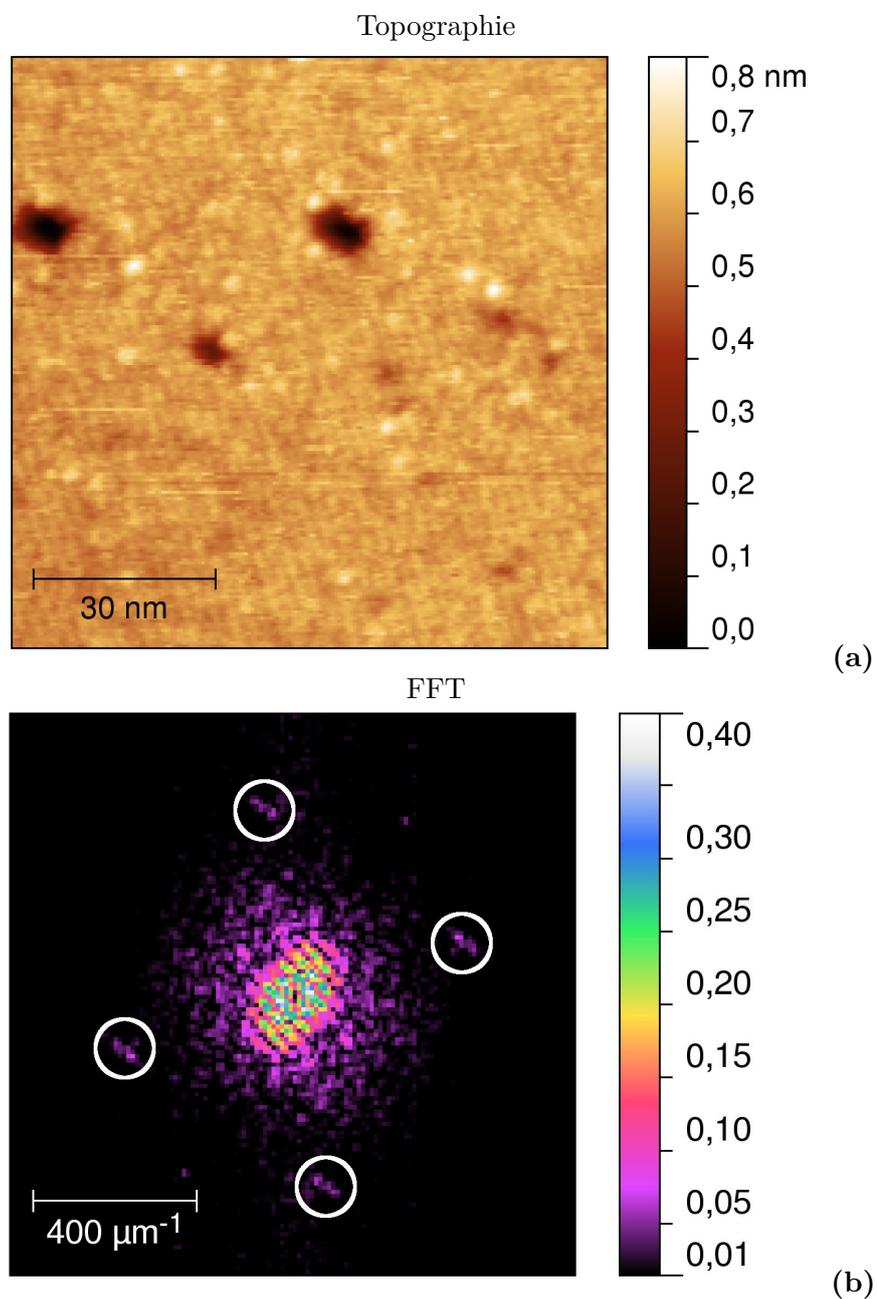


Abb. 5.38: $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auf HOPG. a) Bereich 7 aus Abb. 5.30. Der Bildausschnitt ist komplett mit SMMs bedeckt und zeigt eine kristallographische Ordnung. b) FFT mit vier Spots, welche die zwei Hauptrichtungen des Gitters repräsentieren ($\Delta F = -50$ Hz).

5 Ergebnisse und Fehlerdiskussion

durch eine starke SMM-Substrat-Wechselwirkung und einer Verdrehung des zugrundeliegenden HOPG.

Die 1D-periodischen Strukturen und 2D-Gitter zeigen beide das Ausprägen von parallelen Kanten an den Rändern der Inseln. Der größte Unterschied liegt darin, dass die ersteren Strukturen ein paralleles Streifenmuster ausbilden, wohingegen die letzteren ein Gitter mit zwei unterschiedlichen Perioden aufbauen. Die Perioden der 1D-Gitterstrukturen liegen bei $2,9 \pm 0,2$ nm, wohingegen sich die anderen bei $2,26 \pm 0,20$ nm und $2,40 \pm 0,19$ nm häufen. Generell kann beim Verwenden von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$ mit $(\text{ClO}_4)^-$ als Anion von einer starken SMM-Substrat-Wechselwirkung ausgegangen werden, da weder mehrschichtige Strukturen oder Volmer-Weber Wachstum beobachtet werden konnte. Die Perioden und Winkel, der mit dem AFM vermessenen Datensätze, sind in Tabelle 5.4 angegeben.

5.7 Geordnete Strukturen von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ -Monolagen auf HOPG

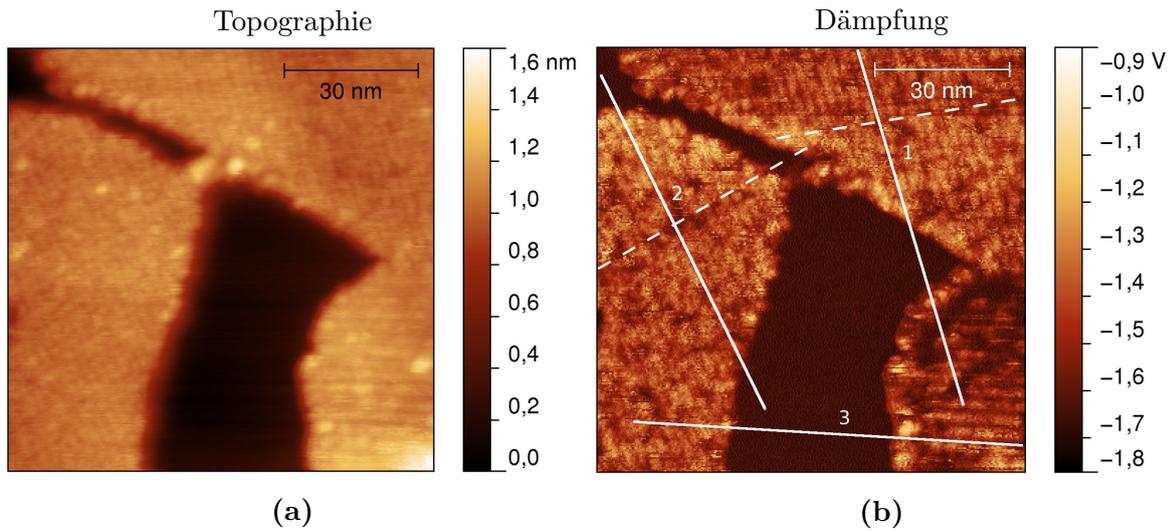


Abb. 5.39: $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auf HOPG. Bereich 8 aus Abb. 5.30. a) Topographie-Bild der Ränder von drei Inseln. b) Dämpfungsbild desselben Ausschnitts mit markierten Gitternetzlinien: Für die Insel unten rechts nur die vorkommende eine Gitternetzlinie 3, für die anderen beiden Inseln jeweils beide Gitternetzlinien. Der Kontrast ist in b) deutlich höher und erlaubt eine leichtere Bestimmung der Ausrichtung der Gitternetzlinien ($\Delta F = -50$ Hz).

Ausrichtungen	Winkel [Grad]
1 zu 2	9 \pm 5
2 zu 3	61 \pm 5
3 zu 1	109 \pm 5

Tabelle 5.3: Winkel der Gitternetzlinien in Abb. 5.39. Abgesehen von der Kombination 2 zu 3 sind die Winkel weder kommensurabel mit einer 6-zähligen Symmetrie des HOPG noch einer 2-zähligen der aufbrachten SMMs. Eine mögliche Erklärung liegt darin, dass Defekte im Substrat zu einer Verdrehung der Inseln untereinander führen. Das Gitter des HOPG ist im AFM nicht zu erkennen.

5 Ergebnisse und Fehlerdiskussion

Perioden a u. b [nm]	Winkel zwischen a u. b [Grad]	Bereich
2,39 ± 0,20 2,09 ± 0,23	74° ± 9°	1
2,15 ± 0,25 2,39 ± 0,25 2,57 ± 0,26 2,38 ± 0,26	87° ± 11° 88° ± 11°	4
2,27 ± 0,29 2,48 ± 0,24 2,14 ± 0,26 2,59 ± 0,25 2,33 ± 0,28 2,54 ± 0,25 2,25 ± 0,27 2,49 ± 0,24 1,96 ± 0,35 2,49 ± 0,57 1,98 ± 0,24 2,39 ± 0,20	81° ± 10° 79° ± 9° 81° ± 10° 81° ± 10° 86° ± 10° 82° ± 6°	5
2,34 ± 0,27 2,36 ± 0,19 2,29 ± 0,28 2,40 ± 0,21 2,18 ± 0,28 2,29 ± 0,26	82° ± 7° 82° ± 7° 83° ± 6°	6
2,29 ± 0,32 2,24 ± 0,25 2,28 ± 0,28 2,34 ± 0,19	85° ± 7° 83° ± 7°	7
2,35 ± 0,29 2,39 ± 0,23	86° ± 10°	9
2,26 ± 0,20 2,40 ± 0,19	83° ± 7°	

Tabelle 5.4: Gemessene Perioden mit den zugehörigen Winkeln. In der letzten Zeile steht der Mittelwert der Daten.

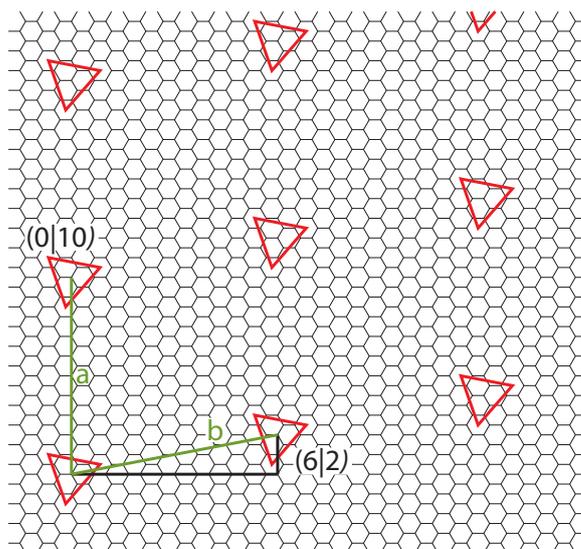


Abb. 5.40: Ein Modell des Gitters von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auf HOPG. Jedes rote Dreieck steht für die drei adsorbierten Methylfüße des SMM. Die Positionen der SMMs können relativ zueinander beschrieben werden, hier relativ zum Molekül unten links. Die Basisvektoren \mathbf{a} und \mathbf{b} des Molekülgitters sind in grün eingezeichnet.

5.7.3 Modell der Gitterstrukturen

Für die Beschreibung der Gitter wird das Modell der Adsorption eines einzelnen SMM aus Kapitel 5.6.3 erweitert. Zunächst lassen sich folgende Randbedingungen für die Gitterstrukturen treffen:

- Die laterale Ausdehnung eines Moleküls bestimmt die minimale Periode
- Das Gitter besitzt eine 2-zählige Symmetrie, ist dabei aber einer 4-zähligen sehr ähnlich

Da das Gitter nahezu 4-zählig ist, wurde ein kartesisches Koordinatensystem zur Beschreibung gewählt. Die Schrittgröße wird durch die Dimensionen des Gitters des verwendeten Substrates bestimmt. Die zugehörigen Koordinatenachsen x und y stehen hierbei orthogonal aufeinander. In Abb. 5.40 ist ein Ausschnitt von HOPG modelliert, auf dem sich eine beispielhafte Anordnung von, durch rote Dreiecke symbolisierten, SMMs befindet.

Ausgehend von einer beliebigen *Startposition* eines SMM können alle anderen relativ hierzu beschrieben, und somit das ganze Gitter definiert werden. Für ein zweidimensionales Gitter werden zwei Vektoren $\mathbf{x}_0 = (x_0|y_0)$ und $\mathbf{x}_1 = (x_1|y_1)$ benötigt, welche dieses aufspannen. Hieraus ergeben sich insgesamt vier Variablen: x_0 , y_0 und x_1 , y_1 . Ein in Abb. 5.41 gezeigter Schritt von 1 in x - und y -Richtung entspricht auf dem HOPG $a\sqrt{3}x$ bzw. ay , mit $a = 0,246$ nm als Gitterkonstante des HOPG.

Mit dieser Beschreibung können nun die Realraumperiode und der Winkel für eine gegebene Kombination von x_0 , y_0 und x_1 , y_1 angegeben werden. Nach Pythagoras gilt für die Periode der durch den Vektor $\mathbf{x} = (x|y)$ beschriebenen Gitterrichtung

$$p = a\sqrt{3x^2 + y^2}. \quad (5.1)$$

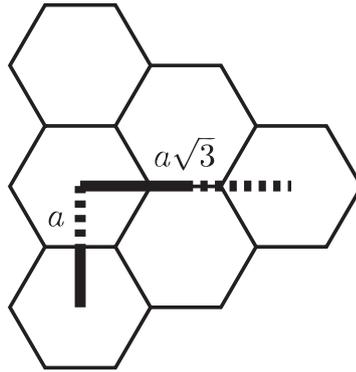


Abb. 5.41: Ein Schritt von 1 in x und y Richtung im HOPG-Gitter.

Analog dazu ergibt sich der Winkel zwischen den Gittervektoren \mathbf{x}_0 und \mathbf{x}_1 zu

$$\alpha = \arctan\left(\frac{y_0}{\sqrt{3}x_0}\right) - \arctan\left(\frac{y_1}{\sqrt{3}x_1}\right). \quad (5.2)$$

Mit diesen Hilfsmitteln lassen sich zu jeder Kombination von \mathbf{x}_0 und \mathbf{x}_1 die dazugehörigen Perioden p_0 und p_1 sowie der Winkel α zwischen den Richtungen berechnen.

5.7.4 Anwenden des Modells auf die experimentellen Daten

Das Ziel ist es nun nicht einfach einen Mittelwert aus den Perioden und Winkeln zu bestimmen, da dann das Substrat nicht berücksichtigt würde. Stattdessen werden aus den gemessenen Perioden und Winkeln die beiden Perioden und der Winkel angegeben, die auch auf dem Gitter des HOPG physikalisch möglich sind.

Für jeden einzelnen, gemessenen Datensatz werden die Kombinationen herausgesucht, die innerhalb einer Intervallgrenze auf die beiden gemessenen Perioden und den gemessenen Winkel führen. Angewendet auf alle gemessenen Daten führt dieses Verfahren letztendlich zu den beiden Perioden und dem Winkel, der nicht nur eine Art Mittelwert bildet, sondern eben auch das Substrat berücksichtigt.

Erreicht wird dies mit folgendem Algorithmus:

1. Erzeuge ein vierdimensionales Feld, welches alle Kombinationen von \mathbf{x}_0 und \mathbf{x}_1 in einem vorgegebenen Intervall abdeckt, und initialisiere jedes Feld mit 0.
2. Nimm einen gemessenen Datensatz und vergleiche ihn mit jeder Kombination des 4D-Feldes. Stimmen die gemessenen Perioden und Winkel innerhalb der Intervallgrenzen mit denen aus der jeweiligen Kombination überein, so inkrementiere den zugehörigen Wert im Feld um 1.
3. Wiederhole den Schritt 2 für jeden einzelnen, gemessenen Datensatz.
4. Bilde jeweils die Standardabweichung.

5.7 Geordnete Strukturen von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ -Monolagen auf HOPG

Beim Durchlaufen dieser Handlungsanweisung gibt es viele Fälle, die nur einzelne gemessene Datensätze gut beschreiben können und den Rest hingegen gar nicht. Gesucht wird letztendlich der beste Fit auf die gemessenen Daten.

Dieser Fit ist mit den beiden Perioden 2,28 nm und 2,34 nm gegeben. Der Winkel zwischen den Vektoren liegt bei $87,2^\circ$. Die Größe des Moleküls von 2,13 nm berücksichtigend passen diese Werte sehr gut. Der Winkel liegt sehr nahe an 90° , wodurch diese selbst geordnete 2-zählige molekulare Struktur fast 4-zählig ist.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden jeweils die Einzelmolekülmagnete $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$, $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3$ und $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auf verschiedenen Substraten hinsichtlich ihrer Adsorptionseigenschaften untersucht. Das Ziel war es, geordnete Monolagen der Moleküle zu erzeugen und diese zu verifizieren.

Die Substrate Silizium und Siliziumnitrit führen bei aufgetragenen SMMs zu großen Clustern mit Höhen von z. T. 100 nm, wodurch sie sich für weitere Untersuchungen als ungeeignet erwiesen haben. Auf Glimmer bilden sich zwar flachere Systeme, die in ihren Höhen durchaus einem einzelnen Molekül entsprechen, jedoch gibt es zwei Nachteile bezüglich der Verwendung von Glimmer als Substrat. Erstens neigt Glimmer dazu, sehr große elektrostatische Potentiale auszubilden, die während der Präparation des Kristalls im Augenblick des Spaltens entstehen. Zweitens stimmen zwar die beobachteten Molekülhöhen mit zu erwartenden Werten überein, jedoch erscheinen die sich ausbildenden Schichten stets amorph und ohne jegliche innere Ordnung. Als Nebenergebnis ist es jedoch möglich, die durch das Spalten hervorgerufene Ladungsverteilung des Glimmers abzubilden, da der geladene SMM sich an den Oberflächenpotentialen orientiert. Aufgrunddessen können sonst nicht messbare, präparationsabhängige Gradienten der Ladungen auf der Oberfläche sichtbar gemacht werden.

Auf Highly Ordered Pyrolytic Graphite (HOPG) zeigen die SMMs der verschiedenen Anionen Gemeinsamkeiten in der Ausrichtung des Moleküls auf dem Substrat, da das Molekül immer flach auf der Oberfläche adsorbiert. Gestützt werden konnte diese Aussage durch die Modellierung der einzelnen Schichtsysteme. Neben diesen Gemeinsamkeiten treten auch Effekte auf, die stark vom verwendeten Anion des SMM abhängen. Mit $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ präpariertes HOPG führt zu amorphen, einzelnen Inseln mit einigen zehn Nanometern Durchmesser und Schichtsystemen mit Höhen von bis zu drei Nanometern. Sowohl die Inseln als auch die teils nahezu vollständig geschlossenen Schichten bestehen aus übereinander liegenden SMMs. Ferner ist es auch möglich, 1 nm hohe Inseln von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$ auf einer Schicht desselben zu beobachten. Die durch $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3$ hervorgerufenen Strukturen ähneln denen von $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{BPh}_4)_3$, wobei der SMM mit Lactat als Gegenion viel eher dazu neigt Schichten auszubilden. Beobachten ließ sich dies nicht nur auf HOPG, sondern auch an TEM-Netzchen, in welchen es ausschließlich mit dem lactathaltigen SMM möglich ist, in den einzelnen Maschen des Netzchens freitragende Filme zu erzeugen.

Die interessantesten Effekte lassen sich mit $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ beobachten. Der SMM mit Perchlorat bildet auf HOPG keine Mehrfachschichten aus, wie sie bei den anderen Anionen untersucht werden konnten. Stattdessen kann das Gegenteil hiervon beobachtet werden. Während die Höhe für ein auf der Oberfläche adsorbiertes Molekül bei 1 nm liegt und solche Inseln auch regelmäßig auftreten, so befinden sich auf der Oberfläche auch Inseln, die mit nur einem halben Nanometer halb so hoch sind. Gestützt wird dieses Ergebnis durch die Kontaktpotentialdifferenz (LCPD) auf den Inseln. Die höheren Strukturen mit einer topographischen Höhe

6 Zusammenfassung und Ausblick

von 1 nm zeigen eine um ca. 200 mV niedrigere Potentialdifferenz als es bei den nur 0,5 nm hohen der Fall ist. Gleichfalls ist auf den niedrigeren Inseln nicht nur das LCPD stärker, sondern auch die RMS-Rauigkeit des LCPD bis zu doppelt so hoch wie auf den höheren Inseln. Die Beobachtungen lassen sich durch das vorgestellte Modell einer Dekomposition der Moleküle beschreiben. Sie zerfallen in einen Zustand, in dem der SMM vorübergehend während der ursprünglichen Synthetisierung existierte. Es handelt sich dabei um zwei Teilkomplexe. Der eine Teilkomplex ist ein dreifach geladenes Tripelsalen, welches die Anionen an sich bindet. Der andere ist elektrisch neutral und besteht aus dem verbliebenen Tripelsalen der anderen Molekülhälfte und dem ursprünglich zentralen Hexacyanidometallat. Mit Hilfe dieses Modells lassen sich die Inselhöhen durch 1 nm hohe, homogene Inseln des intakten SMM und 0,5 nm hohe Inseln des zersetzten SMM beschreiben. Letztere sind deutlich inhomogener, was an der Coexistenz von zwei unterschiedlichen Komplexen liegt, von denen einer eine dreifach, positive elektrische Ladung trägt und der andere neutral ist.

Es treten zwar mit jedem der drei SMMs 1 nm hohe Schichten auf, diese sind aber ausschließlich bei $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}](\text{ClO}_4)_3$ auch selbstgeordnet auf der Oberfläche des Substrates zu finden. Zum einen treten periodische Streifenmuster mit einer Periode von $2,9 \pm 0,2$ nm auf. Diese formen 1 nm hohe Inseln auf HOPG und unterscheiden sich von den anderen beiden SMM-Varianten zusätzlich durch gerade verlaufende Kanten der Inseln. Zum anderen lassen sich zweidimensionale Gitter mit zwar ebenfalls zweizähliger Symmetrie finden, jedoch sind in diesem Fall zwei Perioden und nicht nur eine einzelne zu erkennen. Die gemittelten Werte der gemessenen Perioden lauten:

Perioden a u. b [nm]	Winkel zwischen a u. b [Grad]
2,26 ± 0,20	83° ± 7°
2,40 ± 0,19	

Somit ist das Gitter fast vierzählig. Anhand vermessener Inseln konnte ein Modell entwickelt werden, das nicht nur die Perioden und Winkel des Gitters beschreibt, sondern auch mit Hilfe von Simulationen der Oberflächenwechselwirkung die Orientierung eines einzelnen Moleküls relativ zum Substrat erklärt. Für das modellierte Gitter ergeben sich:

Perioden a u. b [nm]	Winkel zwischen a u. b [Grad]
2,28	87,2°
2,34	

Im nächsten Schritt sollte die Zuverlässigkeit des Erzeugens der geordneten Schichten durch weitere Optimierung der Präparationsparameter erhöht und sichergestellt werden, dass die Dekomposition des SMM auf HOPG effektiv verhindert wird. Liegen großflächige Gitter vor, so sollten zu Beginn XMCD [261] und oder Mott-Messungen Auskunft darüber geben, ob die magnetischen Eigenschaften im Vergleich zu ungeordneten Molekülen erhalten bleiben. Besitzt das Molekül weiterhin seine Eigenschaften als Einzelmolekülmagnet, so wären als nächstes Messungen mittels eines Spin-Polarized-STM durchzuführen [262]. Mit diesem sollte es dann möglich sein, einen einzelnen SMM zu magnetisieren und diese Magnetisierung wieder auszulesen.

Literaturverzeichnis

- [1] C. Babbage, *On the Economy of Machinery and Manufactures* (Charles Knight Pall Mall East, 1832).
- [2] E. Schmidt, *Techonomy Konferenz, Lake Tahoe in Truckee, CA, USA, 2010*, „There was 5 exabytes of information created between the dawn of civilization through 2003, but that much information is now created every 2 days, and the pace is increasing ...“.
- [3] M. Hilbert und P. López, *The World's Technological Capacity to Store, Communicate, and Compute Information*, *Science* **332**, 60 (2011).
- [4] J. Gantz und D. Reinsel, *Extracting value from chaos*, International Data Corporation , 12 (2011), Paper ohne Volume aus IDC iView exzerpiert.
- [5] J. Dean und S. Ghemawat, *Mapreduce: Simplified data processing on large clusters*, in *Proceedings of the 6th Symposium on Operating Systems Design & Implementation*, Seiten 137–150, 2004.
- [6] K. Shvachko, H. Kuang, S. Radia und R. Chansler, *The hadoop distributed file system*, in *2010 IEEE 26th Symposium on Mass Storage Systems and Technologies (MSST)*, Seiten 1–10, 2010.
- [7] IBM, *IBM 350 disk storage unit*, online, 1956, http://www-03.ibm.com/ibm/history/exhibits/storage/storage_350.html abgerufen am 7.2.2014.
- [8] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky und H. Sowers, *Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers*, *Physical Review Letters* **57**, 2442 (1986).
- [9] A. Fert, P. Grünberg, A. Barthélémy, F. Petroff und W. Zinn, *Layered magnetic structures: interlayer exchange coupling and giant magnetoresistance*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **0**, 1 (1995), International Conference on Magnetism.
- [10] A. Fert, *Origin, Development, and Future of Spintronics (Nobel Lecture)*, *Angewandte Chemie International Edition* **47**, 5956 (2008).
- [11] P. A. Grünberg, *Nobel Lecture: From spin waves to giant magnetoresistance and beyond*, *Reviews of Modern Physics* **80**, 1531 (2008).
- [12] S. Iwasaki und K. Ouchi, *Co-Cr recording films with perpendicular magnetic anisotropy*, *IEEE Transactions on Magnetics* **14**, 849 (1978).
- [13] S. Iwasaki, *Perpendicular magnetic recording*, *IEEE Transactions on Magnetics* **16**, 71 (1980).

- [14] H. Bertram und M. Williams, SNR and density limit estimates: a comparison of longitudinal and perpendicular recording, *IEEE Transactions on Magnetics* **36**, 4 (2000).
- [15] R. Victora, J. Xue und M. Patwari, Areal density limits for perpendicular magnetic recording, *IEEE Transactions on Magnetics* **38**, 1886 (2002).
- [16] R. Wood, Future hard disk drive systems, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **321**, 555 (2009), Current Perspectives: Perpendicular Recording.
- [17] R. E. J. Fontana, G. M. Decad und S. R. Hetzler, The impact of areal density and millions of square inches (msi) of produced memory on petabyte shipments of tape, nand flash, and hdd storage class memories, in *2013 IEEE 29th Symposium on Mass Storage Systems and Technologies (MSST)*, Seiten 1–8, 2013.
- [18] S. Greaves, Y. Kanai und H. Muraoka, Shingled Magnetic Recording on Bit Patterned Media, *IEEE Transactions on Magnetics* **46**, 1460 (2010).
- [19] A. Amer, J. Holliday, D. Long, E. Miller, J. Paris und T. Schwarz, Data Management and Layout for Shingled Magnetic Recording, *IEEE Transactions on Magnetics* **47**, 3691 (2011).
- [20] E. Haratsch, G. Mathew, J. Park, M. Jin, K. Worrell und Y. X. Lee, Intertrack Interference Cancellation for Shingled Magnetic Recording, *IEEE Transactions on Magnetics* **47**, 3698 (2011).
- [21] G. Gibson und G. Ganger, Principles of operation for shingled disk devices, 2011, Technical Report CMU-PDL-11-107.
- [22] C. Ross, Patterned Magnetic Recording Media, *Annual Review of Materials Research* **31**, 203 (2001).
- [23] B. D. Terris und T. Thomson, Nanofabricated and self-assembled magnetic structures as data storage media, *Journal of Physics D: Applied Physics* **38**, R199 (2005).
- [24] H. -J. Richter, A. Y. Dobin, R. T. Lynch, D. Weller, R. M. Brockie, O. Heinonen, K. Z. Gao, and J. Xue, R. J. M v d Veerdonk, P. Asselin und M. F. Erden, Recording potential of bit-patterned media, *Applied Physics Letters* **88**, 222512 (2006).
- [25] R. Sbiaa und S. N. Piramanayagam, Patterned Media Towards Nano-bit Magnetic Recording: Fabrication and Challenges, *Recent Patents on Nanotechnology* **1**, 29 (2007).
- [26] K. Aruga, M. Suwa, K. Shimizu und T. Watanabe, A Study on Positioning Error Caused by Flow Induced Vibration Using Helium-Filled Hard Disk Drives, *IEEE Transactions on Magnetics* **43**, 3750 (2007).
- [27] S. Charap, P.-L. Lu und Y. He, Thermal stability of recorded information at high densities, *IEEE Transactions on Magnetics* **33**, 978 (1997).
- [28] D. Weller und A. Moser, Thermal effect limits in ultrahigh-density magnetic recording, *IEEE Transactions on Magnetics* **35**, 4423 (1999).
- [29] D. Thompson und J. Best, The future of magnetic data storage technology, *IBM Journal of Research and Development* **44**, 311 (2000).

- [30] R. E. Rottmayer, S. Batra, D. Buechel, W. A. Challener, J. Hohlfeld, Y. Kubota, L. Li, Bin Lu, C. Mihalcea, K. Mountfield, K. Pelhos, C. Peng, R. Rausch, M. A. Seigler, D. Weller und X. M. Yang, Heat-Assisted Magnetic Recording, *IEEE Transactions on Magnetism* **42**, 2417 (2006).
- [31] M. Kryder, E. Gage, T. McDaniel, W. Challener, R. Rottmayer, G. Ju, Y.-T. Hsia und M. Erden, Heat Assisted Magnetic Recording, *Proceedings of the IEEE* **96**, 1810 (2008).
- [32] J. Zhang, R. Ji, J. Xu, J. K. P. Ng, B. Xu, S. Hu, H. X. Yuan und S. N. Piramanayagam, Lubrication for Heat-Assisted Magnetic Recording Media, *IEEE Transactions on Magnetism* **42**, 2546 (2006).
- [33] L. Wu, Modelling and simulation of the lubricant depletion process induced by laser heating in heat-assisted magnetic recording system, *Nanotechnology* **18**, 215702 (2007).
- [34] M. A. Seigler, W. A. Challener, E. Gage, N. Gokemeijer, J. Ganping, Bin Lu, K. Pelhos, C. Peng, R. E. Rottmayer, X. M. Yang, H. Zhou und T. Rausch, Integrated Heat Assisted Magnetic Recording Head: Design and Recording Demonstration, *IEEE Transactions on Magnetism* **44**, 119 (2008).
- [35] N. Leavitt, Storage Challenge: Where Will All That Big Data Go?, *Computer* **46**, 22 (2013).
- [36] P. Vettiger, M. Despont, U. Drechsler, U. Durig, W. Haberle, M. I. Lutwyche, H. E. Rothuizen, R. Stutz, R. Widmer und G. K. Binnig, The Millipede—More than thousand tips for future AFM storage, *IBM Journal of Research and Development* **44**, 323 (2000).
- [37] M. I. Lutwyche, M. Despont, U. Drechsler, U. Durig, W. Haberle, H. Rothuizen, R. Stutz, R. Widmer, G. K. Binnig und P. Vettiger, Highly parallel data storage system based on scanning probe arrays, *Applied Physics Letters* **77**, 3299 (2000).
- [38] S. S. P. Parkin, M. Hayashi und L. Thomas, Magnetic Domain-Wall Racetrack Memory, *Science* **320**, 190 (2008).
- [39] R. Sbiaa, H. Meng und S. N. Piramanayagam, Materials with perpendicular magnetic anisotropy for magnetic random access memory, *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* **5**, 413 (2011).
- [40] S. Lai, Current status of the phase change memory and its future, in *Electron Devices Meeting, 2003. IEDM '03 Technical Digest. IEEE International*, Seiten 10.1.1–10.1.4, 2003.
- [41] P.-F. Wang und Y. Gong, A Novel 4.5 F² Capacitorless Semiconductor Memory Device, *IEEE Transactions on Electron Devices* **29**, 1347 (2008).
- [42] H. Akinaga und H. Shima, Resistive Random Access Memory (ReRAM) Based on Metal Oxides, *Proceedings of the IEEE* **98**, 2237 (2010).
- [43] M. K. Cho und D. Kim, High performance SONOS memory cells free of drain turn-on and over-erase: compatibility issue with current flash technology, *IEEE Transactions on Electron Devices* **21**, 399 (2000).

- [44] M. Kozicki, C. Gopalan, M. Balakrishnan, M. Park und M. Mitkova, Nonvolatile memory based on solid electrolytes, in *Non-Volatile Memory Technology Symposium*, 2004, Seiten 10–17, 2004.
- [45] D. A. Buck, *Ferroelectrics for Digital Information Storage and Switching*, 1952, Abschlussarbeit und Report R-212, Massachusetts Institute of Technology.
- [46] C. Herdt und C. Paz de Araujo, Analysis, measurement, and simulation of dynamic write inhibit in an nvSRAM cell, *IEEE Transactions on Electron Devices* **39**, 1191 (1992).
- [47] L. Krusin-Elbaum, T. Shibauchi, B. Argyle, L. Gignac und D. Weller, Stable ultrahigh-density magneto-optical recordings using introduced linear defects., *Nature* **410**, 444 (2001).
- [48] J. Gómez-Segura, J. Veciana und D. Ruiz-Molina, Advances on the nanostructuring of magnetic molecules on surfaces: the case of single-molecule magnets (SMM)., *Chemical Communications* **36**, 3699 (2007).
- [49] M. Mannini, F. Pineider, P. Sainctavit, C. Danieli, E. Otero, C. Sciancalepore, A. M. Talarico, M.-A. Arrio, and A. Cornia, D. Gatteschi und R. Sessoli, Magnetic memory of a single-molecule quantum magnet wired to a gold surface, *Nature Materials* **8**, 194 (2009).
- [50] M. Manoli, R. D. L. Johnstone, S. Parsons, M. Murrie, M. Affronte, M. Evangelisti und E. K. Brechin, A ferromagnetic mixed-valent Mn supertetrahedron: towards low-temperature magnetic refrigeration with molecular clusters., *Angewandte Chemie International Edition* **46**, 4456 (2007).
- [51] M. Evangelisti und E. K. Brechin, Recipes for enhanced molecular cooling., *Dalton Transactions* **39**, 4672 (2010).
- [52] M. N. Leuenberger und D. Loss, Quantum computing in molecular magnets., *Nature* **410**, 789 (2001).
- [53] A. Ardavan, O. Rival, J. J. L. Morton, S. J. Blundell, A. M. Tyryshkin, G. A. Timco und R. E. P. Winpenny, Will Spin-Relaxation Times in Molecular Magnets Permit Quantum Information Processing?, *Physical Review Letters* **98**, 057201 (2007).
- [54] R. E. P. Winpenny, Quantum Information Processing Using Molecular Nanomagnets As Qubits, *Angewandte Chemie International Edition* **47**, 7992 (2008).
- [55] L. Bogani und W. Wernsdorfer, Molecular spintronics using single-molecule magnets., *Nature Materials* **7**, 179 (2008).
- [56] H. Hao, X. H. Zheng, Z. X. Dai und Z. Zeng, Spin-filtering transport and switching effect of MnCu single-molecule magnet, *Applied Physics Letters* **96**, 192112 (2010).
- [57] M. Misiorny, I. Weymann und J. Barnaś, Spin diode behavior in transport through single-molecule magnets, *Europhysics Letters* **89**, 18003 (2010).
- [58] K. Katoh, H. Isshiki, T. Komeda und M. Yamashita, Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets Composed of Multiple-Decker Phthalocyaninato Terbium(III) Complex, *Chemistry – An Asian Journal* **7**, 1154 (2012).

- [59] M. Clemente-León, H. Soyer, E. Coronado, C. Mingotaud, C. J. Gómez-García und P. Delhaès, *Langmuir–Blodgett Films of Single-Molecule Nanomagnets*, *Angewandte Chemie International Edition* **37**, 2842 (1998).
- [60] K. Kim, D. M. Seo, J. Means, V. Meenakshi, W. Teizer, H. Zhao und K. R. Dunbar, *Mn₁₂-acetate film pattern generated by photolithography methods*, *Applied Physics Letters* **85**, 3872 (2004).
- [61] K. Handrup, V. J. Richards, M. Weston, N. R. Champness und J. N. O’Shea, *Single molecule magnets with protective ligand shells on gold and titanium dioxide surfaces: In situ electropray deposition and x-ray absorption spectroscopy*, *The Journal of Chemical Physics* **139**, 154708 (2013).
- [62] J. Gómez-Segura, I. Díez-Pérez, N. Ishikawa, M. Nakano, J. Veciana und D. Ruiz-Molina, *2-D self-assembly of the bis(phthalocyaninato)terbium(III) single-molecule magnet studied by scanning tunnelling microscopy*, *Chemical Communications* **27**, 2866 (2006).
- [63] F. Pineider, M. Mannini, C. Danieli, L. Armelao, F. M. Piras, A. Magnani, A. Cornia und R. Sessoli, *Deposition of intact tetrairon(III) single molecule magnet monolayers on gold: an STM, XPS, and ToF-SIMS investigation*, *Journal of Materials Chemistry* **20**, 187 (2010).
- [64] J. Brede, N. Atodiresei, S. Kuck, P. Lazić, V. Caciuc, Y. Morikawa, G. Hoffmann, S. Blügel und R. Wiesendanger, *Spin- and Energy-Dependent Tunneling through a Single Molecule with Intramolecular Spatial Resolution*, *Physical Review Letters* **105**, 047204 (2010).
- [65] J. Schwöbel, Y. Fu, J. Brede, A. Dilullo, G. Hoffmann, S. Klyatskaya, M. Ruben und R. Wiesendanger, *Real-space observation of spin-split molecular orbitals of adsorbed single-molecule magnets*, *Nature Communications* **3**, 953 (2012).
- [66] C. J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, S. Moggach, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou und E. K. Brechin, *A Record Anisotropy Barrier for a Single-Molecule Magnet*, *Journal of the American Chemical Society* **129**, 2754 (2007).
- [67] A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson und A. K. Powell, *A Ferromagnetically Coupled Mn₁₉ Aggregate with a Record S=83/2 Ground Spin State*, *Angewandte Chemie* **118**, 5048 (2006).
- [68] R. J. Holmberg, A.-J. Hutchings, F. Habib, I. Korobkov, J. C. Scaiano und M. Murugesu, *Hybrid Nanomaterials: Anchoring Magnetic Molecules on Naked Gold Nanocrystals*, *Inorganic Chemistry* **52**, 14411 (2013).
- [69] D. Ruiz-Molina, M. Mas-Torrent, J. Gómez, A. Balana, N. Domingo, J. Tejada, M. Martínez, C. Rovira und J. Veciana, *Isolated Single-Molecule Magnets on the Surface of a Polymeric Thin Film*, *Advanced Materials* **15**, 42 (2003).
- [70] J. S. Steckel, N. S. Persky, C. R. Martinez, C. L. Barnes, E. A. Fry, J. Kulkarni, J. D. Burgess, R. B. Pacheco und S. L. Stoll, *Monolayer and Multilayer Films of [Mn₁₂O₁₂(O₂CMe)₁₆]*, *Nano Letters* **4**, 399 (2004).

- [71] A. Naitabdi, J.-P. Bucher, P. Gerbier, P. Rabu und M. Drillon, Self-Assembly and Magnetism of Mn₁₂ Nanomagnets on Native and Functionalized Gold Surfaces, *Advanced Materials* **17**, 1612 (2005).
- [72] F. Moro, V. Corradini, M. Evangelisti, V. D. Renzi, R. Biagi, U. d. Pennino, C. J. Milios, L. F. Jones und E. K. Brechin, Grafting Derivatives of Mn₆ Single-Molecule Magnets with High Anisotropy Energy Barrier on Au(111) Surface, *The Journal of Physical Chemistry B* **112**, 9729 (2008).
- [73] A. Saywell, G. Magnano, C. J. Satterley, L. M. A. Perdigão, A. J. Britton, N. Taleb, M. d C. Giménez-López, N. R. Champness, J. N. O'Shea und P. H. Beton, Self-assembled aggregates formed by single-molecule magnets on a gold surface., *Nature Communications* **1**, 75 (2010).
- [74] T. Glaser, M. Heidemeier, T. Weyhermüller, R.-D. Hoffmann, H. Rupp und P. Müller, Eigenschaftsorientiertes rationales Design von Einzelmolekülmagneten: ein aus drei molekularen Bausteinen aufgebauter Mn₆Cr-Komplex mit C₃-Symmetrie und einem Spingrundzustand von S_t=21/2, *Angewandte Chemie* **118**, 6179 (2006).
- [75] T. Glaser, M. Heidemeier, T. Weyhermüller, R.-D. Hoffmann, H. Rupp und P. Müller, Property-Oriented Rational Design of Single-Molecule Magnets: A C₃-Symmetric Mn₆Cr Complex based on Three Molecular Building Blocks with a Spin Ground State of S_t=21/2, *Angewandte Chemie International Edition* **45**, 6033 (2006).
- [76] G. Binnig, C. F. Quate und C. Gerber, Atomic Force Microscope, *Physical Review Letters* **56**, 930 (1986).
- [77] T. Glaser, M. Heidemeier und T. Lügger, The novel triplesalen ligand bridges three Ni II-salen subunits in a meta-phenylene linkage, *Dalton Transactions* **12**, 2381 (2003).
- [78] T. Glaser, M. Heidemeier, S. Grimme und E. Bill, Targeted Ferromagnetic Coupling in a Trinuclear Copper(II) Complex: Analysis of the S_t = 3/2 Spin Ground State, *Inorganic Chemistry* **43**, 5192 (2004).
- [79] T. Glaser, M. Heidemeier, R. Frohlich, P. Hildebrandt, E. Bothe und E. Bill, Trinuclear Nickel Complexes with Triplesalen Ligands: Simultaneous Occurrence of Mixed Valence and Valence Tautomerism in the Oxidized Species, *Inorganic Chemistry* **44**, 5467 (2005).
- [80] T. Glaser, Rational design of single-molecule magnets: a supramolecular approach., *Chemical Communications* **47**, 116 (2011).
- [81] V. Hoeke, M. Heidemeier, E. Krickemeyer, A. Stammmler, H. Bögge, J. Schnack, A. Postnikov und T. Glaser, Environmental Influence on the Single-Molecule Magnet Behavior of [Mn^{III}₆Cr^{III}]³⁺: Molecular Symmetry versus Solid-State Effects, *Inorganic Chemistry* **51**, 10929 (2012).
- [82] M. Heidemeier, Koordinationschemie m-phenylenverbrückter Übergangsmetallkomplexe und deren Verwendung in der gezielten Synthese von Einzelmolekülmagneten, *Dissertation*, Universität Münster, 2006.
- [83] K. Siegbahn, Electron Spectroscopy for Atoms, Molecules, and Condensed Matter, *Science* **217**, 111 (1982).

- [84] A. Einstein, Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt, *Annalen der Physik* **322**, 132 (1905).
- [85] D. R. Penn, Electron mean-free-path calculations using a model dielectric function, *Physical Review B* **35**, 482 (1987).
- [86] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol und K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, USA, 1992), ISBN: 0-9627026-2-5.
- [87] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond und L. H. Gale, Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis, *Surface and Interface Analysis* **3**, 211 (1981).
- [88] R. W. Wood, A New Form of Cathode Discharge and the Production of X-Rays, together with Some Notes on Diffraction. Preliminary Communication, *Physical Review (Series I)* **5**, 1 (1897).
- [89] R. H. Fowler und L. Nordheim, Electron Emission in Intense Electric Fields, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **119**, 173 (1928).
- [90] J. R. Oppenheimer, Three Notes on the Quantum Theory of Aperiodic Effects, *Physical Review* **31**, 66 (1928).
- [91] O. K. Rice, On the Quantum Mechanics of Chemical Reactions: Predissociation and Unimolecular Decompositions, *Physical Review* **34**, 1451 (1929).
- [92] J. Frenkel, On the Electrical Resistance of Contacts between Solid Conductors, *Physical Review* **36**, 1604 (1930).
- [93] R. Holm, The Electric Tunnel Effect across Thin Insulator Films in Contacts, *Journal of Applied Physics* **22**, 569 (1951).
- [94] J. G. Simmons, Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film, *Journal of Applied Physics* **34**, 1793 (1963).
- [95] J. G. Simmons, Electric Tunnel Effect between Dissimilar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film, *Journal of Applied Physics* **34**, 2581 (1963).
- [96] L. Esaki, New Phenomenon in Narrow Germanium p-n Junctions, *Physical Review* **109**, 603 (1958).
- [97] L. Esaki, Long journey into tunneling, *Reviews of Modern Physics* **46**, 237 (1974).
- [98] I. Giaever, Energy Gap in Superconductors Measured by Electron Tunneling, *Physical Review Letters* **5**, 147 (1960).
- [99] I. Giaever, Electron Tunneling Between Two Superconductors, *Physical Review Letters* **5**, 464 (1960).
- [100] J. C. Fisher und I. Giaever, Tunneling Through Thin Insulating Layers, *Journal of Applied Physics* **32**, 172 (1961).

Literaturverzeichnis

- [101] I. Giaever und K. Megerle, Study of Superconductors by Electron Tunneling, *Physical Review* **122**, 1101 (1961).
- [102] I. Giaever, Photosensitive Tunneling and Superconductivity, *Physical Review Letters* **20**, 1286 (1968).
- [103] H. R. Zeller und I. Giaever, Tunneling, Zero-Bias Anomalies, and Small Superconductors, *Physical Review* **181**, 789 (1969).
- [104] I. Giaever, Electron tunneling and superconductivity, *Reviews of Modern Physics* **46**, 245 (1974).
- [105] R. Young, J. Ward und F. Scire, Observation of Metal-Vacuum-Metal Tunneling, Field Emission, and the Transition Region, *Physical Review Letters* **27**, 922 (1971).
- [106] R. Young, J. Ward und F. Scire, The Topografiner: An Instrument for Measuring Surface Microtopography, *Review of Scientific Instruments* **43**, 999 (1972).
- [107] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy, *Physical Review Letters* **49**, 57 (1982).
- [108] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, Tunneling through a controllable vacuum gap, *Applied Physics Letters* **40**, 178 (1982).
- [109] G. Binnig und H. Rohrer, Scanning tunneling microscopy, *Helvetica Physica Acta* **55**, 726 (1982), aus: Rapport de la réunion de printemps 1982 de la Société Suisse de Physique.
- [110] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, Vacuum tunneling, *Physica B+C* **109**, 2075 (1982), 16th International Conference on Low Temperature Physics.
- [111] G. Binnig und H. Rohrer, Scanning tunneling microscopy, *Physica B+C* **127**, 37 (1984), Proceedings of the 4th General Conference of the Condensed Matter Division of the EPS.
- [112] G. Binnig und H. Rohrer, Scanning Tunneling Microscopy—from Birth to Adolescence (Nobel Lecture), *Angewandte Chemie International Edition in English* **26**, 606 (1987).
- [113] G. Binnig und H. Rohrer, In touch with atoms, *Reviews of Modern Physics* **71**, S324 (1999).
- [114] F. Hund, Zur Deutung einiger Erscheinungen in den Molekelspektren, *Zeitschrift für Physik* **36**, 657 (1926).
- [115] F. Hund, Zur Deutung der Molekelspektren. II, *Zeitschrift für Physik* **42**, 93 (1927).
- [116] H.-J. Güntherodt und R. Wiesendanger, Introduction, in *Scanning Tunneling Microscopy I*, edited by H.-J. Güntherodt und R. Wiesendanger, Seiten 1–11, Springer Verlag, 1992, ISBN: 3-540-54308-2.
- [117] W. Lisowski, A. H. J. Berg, G. A. M. Kip und L. J. Hanekamp, Characterization of tungsten tips for STM by SEM/AES/XPS, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **341**, 196 (1991).

- [118] I. H. Musselman und P. E. Russell, Platinum/iridium tips with controlled geometry for scanning tunneling microscopy, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **8**, 3558 (1990).
- [119] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Probe Microscopy*, 2nd Auflage (Oxford University Press, Oxford, Großbritannien, 2008), ISBN: 978-0-19-921150-0.
- [120] J. Tersoff, Theory of scanning tunneling microscopy, in *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, VCH, New York, USA, 2000.
- [121] C. Basire und D. A. Ivanov, Evolution of the lamellar structure during crystallization of a semicrystalline-amorphous polymer blend: time-resolved hot-stage SPM study., *Physical Review Letters* **85**, 5587 (2000).
- [122] G. Nunes Jr., Scanned probe microscopy at millikelvin temperatures, *Physica B: Condensed Matter* **280**, 546 (2000).
- [123] O. Marti, B. Drake und P. K. Hansma, Atomic force microscopy of liquid-covered surfaces: Atomic resolution images, *Applied Physics Letters* **51**, 484 (1987).
- [124] T. Yang, B. Keller und E. Magyari, AFM investigation of cement paste in humid air at different relative humidities, *Journal of Physics D: Applied Physics* **35**, L25 (2002).
- [125] F. J. Giessibl, Atomic Resolution of the Silicon (111)-(7x7) Surface by Atomic Force Microscopy., *Science* **267**, 68 (1995).
- [126] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*, 2 Auflage (Elsevier Science, 2001).
- [127] J. H. Hafner, C. L. Cheung und C. M. Lieber, Direct growth of single-walled carbon nanotube scanning probe microscopy tips, *Journal of the American Chemical Society* **121**, 9750 (1999).
- [128] Applied NanoStructures, Inc., ACTA-SS, Mountain View, CA, USA, Datenblatt.
- [129] NanoWorld Holding AG - MikroMasch, NSC15/ALBS, Schaffhausen, Schweiz, Datenblatt.
- [130] J. Brown, P. Kocher, C. S. Ramanujan, D. N. Sharp, K. Torimitsu und J. F. Ryan, Electrically conducting, ultra-sharp, high aspect-ratio probes for AFM fabricated by electron-beam-induced deposition of platinum, *Ultramicroscopy* **133**, 62 (2013).
- [131] F. Rico, P. Roca-Cusachs, N. Gavara, R. Farré, M. Rotger und D. Navajas, Probing mechanical properties of living cells by atomic force microscopy with blunted pyramidal cantilever tips, *Physical Review E* **72**, 021914 (2005).
- [132] D. A. Lamprou, J. R. Smith, T. G. Nevell, E. Barbu, C. R. Willis und J. Tsibouklis, Self-assembled structures of alkanethiols on gold-coated cantilever tips and substrates for atomic force microscopy: Molecular organisation and conditions for reproducible deposition, *Applied Surface Science* **256**, 1961 (2010).
- [133] H. Kim, N. Moldovan, J. Felts, S. Somnath, Z. Dai, T. Jacobs, R. Carpick, J. Carlisle und W. King, Heated atomic force microscope cantilevers with wear-resistant ultranano-crystalline diamond tips, in *Micro Electro Mechanical Systems (MEMS), 2013 IEEE 26th International Conference on*, Seiten 245–248, IEEE, 2013.

- [134] M. Micic, A. Chen, R. M. Leblanc und V. T. Moy, Scanning electron microscopy studies of protein-functionalized atomic force microscopy cantilever tips, *Scanning* **21**, 394 (1999).
- [135] F. J. Giessibl, C. Gerber und G. Binnig, A low-temperature atomic force/scanning tunneling microscope for ultrahigh vacuum, **9**, 984 (1991).
- [136] G. Neubauer, S. R. Cohen, G. M. McClelland, D. Horne und C. M. Mate, Force microscopy with a bidirectional capacitance sensor, *Review of Scientific Instruments* **61**, 2296 (1990).
- [137] R. Erlandsson, G. M. McClelland, C. M. Mate und S. Chiang, Atomic force microscopy using optical interferometry, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **6**, 266 (1988).
- [138] G. Meyer und N. M. Amer, Novel optical approach to atomic force microscopy, *Applied Physics Letters* **53**, 1045 (1988).
- [139] U. Hartmann, Theory of van der Waals microscopy, *Proceedings of the Fifth International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy* **9**, 465 (1991).
- [140] N. Moll, L. Gross, F. Mohn, A. Curioni und G. Meyer, The mechanisms underlying the enhanced resolution of atomic force microscopy with functionalized tips, *New Journal of Physics* **12**, 125020 (2010).
- [141] R. Pérez, M. C. Payne, I. Stich und K. Terakura, Role of Covalent Tip-Surface Interactions in Noncontact Atomic Force Microscopy on Reactive Surfaces, *Physical Review Letters* **78**, 678 (1997).
- [142] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, 3 Auflage (Elsevier AP, 2011), ISBN: 978-0-12-375182-9.
- [143] S. Sadewasser, Experimental technique and working modes, in *Kelvin Probe Force Microscopy - Measuring and Compensating Electrostatic Forces*, edited by T. G. Sascha Sadewasser, Springer, 2012.
- [144] F. J. Giessibl, Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy, *Physical Review B* **56**, 16010 (1997).
- [145] S. Magonov, V. Elings und M.-H. Whangbo, Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy, *Surface Science* **375**, L385 (1997).
- [146] Y. Martin, C. C. Williams und H. K. Wickramasinghe, Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100-[Å-ring] scale, *Journal of Applied Physics* **61**, 4723 (1987).
- [147] R. García und R. Pérez, Dynamic atomic force microscopy methods, *Surface Science Reports* **47**, 197 (2002).
- [148] U. Dürig, Relations between interaction force and frequency shift in large-amplitude dynamic force microscopy, *Applied Physics Letters* **75**, 433 (1999).
- [149] J. Tóbiš, I. Štich, R. Pérez und K. Terakura, Simulation of tip-surface interactions in atomic force microscopy of an InP(110) surface with a Si tip, *Physical Review B* **60**, 11639 (1999).

- [150] A. I. Livshits, A. L. Shluger, A. L. Rohl und A. S. Foster, Model of noncontact scanning force microscopy on ionic surfaces, *Physical Review B* **59**, 2436 (1999).
- [151] N. Sasaki und M. Tsukada, Theory for the effect of the tip–surface interaction potential on atomic resolution in forced vibration system of noncontact AFM, *Applied Surface Science* **140**, 339 (1999).
- [152] U. Dürig, Interaction sensing in dynamic force microscopy, *New Journal of Physics* **2**, 5 (2000).
- [153] I. Štich, J. Tóbiš, R. Pérez, K. Terakura und S. Ke, Tip–surface interactions in noncontact atomic force microscopy on reactive surfaces, *Progress in Surface Science* **64**, 179 (2000).
- [154] R. García und A. San Paulo, Dynamics of a vibrating tip near or in intermittent contact with a surface, *Physical Review B* **61**, R13381 (2000).
- [155] F. J. Giessibl, Advances in atomic force microscopy, *Reviews of Modern Physics* **75**, 949 (2003).
- [156] D. W. Abraham, C. Williams, J. Slinkman und H. K. Wickramasinghe, Lateral dopant profiling in semiconductors by force microscopy using capacitive detection, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **9**, 703 (1991).
- [157] F. J. Giessibl und M. Tortonese, Self-oscillating mode for frequency modulation noncontact atomic force microscopy, *Applied Physics Letters* **70**, 2529 (1997).
- [158] S. C. Gupta, Phase-locked loops, *Proceedings of the IEEE* **63**, 291 (1975).
- [159] U. Dürig, H. R. Steinauer und N. Blanc, Dynamic force microscopy by means of the phase-controlled oscillator method, *Journal of Applied Physics* **82**, 3641 (1997).
- [160] C. J. Byrne, Properties and design of the phase-controlled oscillator with a sawtooth comparator, *The Bell System Technical Journal* **41**, 559 (1962).
- [161] A. J. Goldstein, Analysis of the phase-controlled loop with a sawtooth comparator, *The Bell System Technical Journal* **41**, 603 (1962).
- [162] L. Kelvin, V. Contact electricity of metals, *Philosophical Magazine Series 5* **46**, 82 (1898).
- [163] J. M. R. Weaver und D. W. Abraham, High resolution atomic force microscopy potentiometry, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **9**, 1559 (1991).
- [164] R. Shikler, T. Meoded, N. Fried, B. Mishori und Y. Rosenwaks, Two-dimensional surface band structure of operating light emitting devices, *Journal of Applied Physics* **86**, 107 (1999).
- [165] T. Glatzel, M. Lux-Steiner, E. Strassbourg und A. Boag, Principles of kelvin probe force microscopy, in *Scanning Probe Microscopy*, edited by S. Kalinin und A. Gruverman, Seiten 113–131, Springer, New York, USA, 2007.
- [166] T. Hochwitz, A. K. Henning, C. Levey, C. Daghljan, J. Slinkman, J. Never, P. Kaszuba, R. Gluck, R. Wells, J. Pekarik und R. Finch, Imaging integrated circuit dopant profiles with the force-based scanning Kelvin probe microscope, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **14**, 440 (1996).

- [167] A. Kikukawa, S. Hosaka und R. Imura, Silicon pn junction imaging and characterizations using sensitivity enhanced Kelvin probe force microscopy, *Applied Physics Letters* **66**, 3510 (1995).
- [168] C. Sommerhalter, T. W. Matthes, T. Glatzel, A. Jäger-Waldau und M. C. Lux-Steiner, High-sensitivity quantitative Kelvin probe microscopy by noncontact ultra-high-vacuum atomic force microscopy, *Applied Physics Letters* **75**, 286 (1999).
- [169] C. Sommerhalter, T. Glatzel, T. Matthes, A. Jäger-Waldau und M. Lux-Steiner, Kelvin probe force microscopy in ultra high vacuum using amplitude modulation detection of the electrostatic forces, *Applied Surface Science* **157**, 263 (2000).
- [170] R. Shikler, T. Meoded, N. Fried und Y. Rosenwaks, Potential imaging of operating light-emitting devices using Kelvin force microscopy, *Applied Physics Letters* **74**, 2972 (1999).
- [171] T. Glatzel, S. Sadewasser und M. Lux-Steiner, Amplitude or frequency modulation-detection in Kelvin probe force microscopy, *Applied Surface Science* **210**, 84 (2003), 5th International Conference on non-contact AFM in Montreal, Kanada.
- [172] U. Zerweck, C. Loppacher, T. Otto, S. Grafström und L. M. Eng, Accuracy and resolution limits of Kelvin probe force microscopy, *Physical Review B* **71**, 125424 (2005).
- [173] T. W. Körner, *Fourier analysis* (Cambridge University Press, Cambridge, Großbritannien, 1989).
- [174] A. Neubauer, *DFT - Diskrete Fourier-Transformation : Elementare Einführung* (Vieweg+Teubner, Wiesbaden, Deutschland, 2012).
- [175] E. O. Brigham, *FFT – schnelle Fourier-Transformation* (Oldenbourg, München, Deutschland, 1982).
- [176] W. M. Haynes, editor, *CRC handbook of chemistry and physics*, 94 Auflage (Taylor & Francis Group, 2013).
- [177] J. W. Anthony, R. A. Bideaux, K. W. Bladh und M. C. Nichols, editors, *Handbook of Mineralogy* (Mineralogical Society of America, Chantilly, VA, USA, 2005), <http://www.handbookofmineralogy.org/>.
- [178] D. Tománek, S. G. Louie, H. J. Mamin, D. W. Abraham, R. E. Thomson, E. Ganz und J. Clarke, Theory and observation of highly asymmetric atomic structure in scanning-tunneling-microscopy images of graphite, *Physical Review B* **35**, 7790 (1987).
- [179] P. Xu, Y. Yang, D. Qi, S. D. Barber, M. L. Ackerman, J. K. Scholz, T. B. Bothwell, S. Barraza-Lopez, L. Bellaiche and P. M. Thibado, A pathway between Bernal and rhombohedral stacked graphene layers with scanning tunneling microscopy, *Applied Physics Letters* **100**, (2012).
- [180] M. Kuwabara, D. R. Clarke und D. A. Smith, Anomalous superperiodicity in scanning tunneling microscope images of graphite, *Applied Physics Letters* **56**, 2396 (1990).
- [181] W.-T. Pong und C. Durkan, A review and outlook for an anomaly of scanning tunnelling microscopy (STM): superlattices on graphite, *Journal of Physics D: Applied Physics* **38**, R329 (2005).

- [182] J. E. Buckley, J. L. Wragg, H. W. White, A. Bruckdorfer und D. L. Worcester, Large-scale periodic features associated with surface boundaries in scanning tunneling microscope images of graphite, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **9**, 1079 (1991).
- [183] J. Xhie, K. Sattler, M. Ge und N. Venkateswaran, Giant and supergiant lattices on graphite, *Physical Review B* **47**, 15835 (1993).
- [184] Z. Y. Rong, Extended modifications of electronic structures caused by defects: Scanning tunneling microscopy of graphite, *Physical Review B* **50**, 1839 (1994).
- [185] J. Zhang und E. Wang, STM investigation of HOPG superperiodic features caused by electrochemical pretreatment, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **399**, 83 (1995).
- [186] Z. Y. Rong und P. Kuiper, Electronic effects in scanning tunneling microscopy: Moiré pattern on a graphite surface, *Physical Review B* **48**, 17427 (1993).
- [187] H.-L. Sun, Q.-T. Shen, J.-F. Jia, Q.-Z. Zhang und Q.-K. Xue, Scanning tunneling microscopy study of superlattice domain boundaries on graphite surface, *Surface Science* **542**, 94 (2003).
- [188] E. Cisternas, M. Flores und P. Vargas, Superstructures in arrays of rotated graphene layers: Electronic structure calculations, *Physical Review B* **78**, 125406 (2008).
- [189] F. Varchon, P. Mallet, L. Magaud und J.-Y. Veillen, Rotational disorder in few-layer graphene films on 6H-SiC(000-1): A scanning tunneling microscopy study, *Physical Review B* **77**, 165415 (2008).
- [190] V. J. Cee, D. L. Patrick und T. P. Beebe, Unusual aspects of superperiodic features on highly oriented pyrolytic graphite, *Surface Science* **329**, 141 (1995).
- [191] J. M. Campanera, G. Savini, I. Suarez-Martinez und M. I. Heggie, Density functional calculations on the intricacies of Moiré patterns on graphite, *Physical Review B* **75**, 235449 (2007).
- [192] J. Cervenka und C. F. J. Flipse, Structural and electronic properties of grain boundaries in graphite: Planes of periodically distributed point defects, *Physical Review B* **79**, 195429 (2009).
- [193] T. Fukuma, K. Kobayashi, K. Matsushige und H. Yamada, True atomic resolution in liquid by frequency-modulation atomic force microscopy, *Applied Physics Letters* **87**, 034101 (2005).
- [194] F. Liebau, Classification of silicates, in *Orthosilicates*, edited by P. H. Ribbe, Kap. 1, Seiten 1–24, Mineralogical Society of America, Chantilly, VA, USA, , 2 Auflage, 1982.
- [195] K. Müller und C. Chang, Electric dipoles on clean mica surfaces, *Surface Science* **14**, 39 (1969).
- [196] F. Ostendorf, C. Schmitz, S. Hirth, A. Kühnle, J. J. Kolodziej und M. Reichling, How flat is an air-cleaved mica surface?, *Nanotechnology* **19**, 305705 (2008).
- [197] H. K. Christenson und J. N. Israelachvili, Growth of ionic crystallites on exposed surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science* **117**, 576 (1987).

Literaturverzeichnis

- [198] J. N. Israelachvili, N. A. Alcantar, N. Maeda, T. E. Mates und M. Ruths, Preparing Contamination-free Mica Substrates for Surface Characterization, Force Measurements, and Imaging, *Langmuir* **20**, 3616 (2004).
- [199] R. Erlandsson, G. Hadziioannou, C. M. Mate, G. M. McClelland und S. Chiang, Atomic scale friction between the muscovite mica cleavage plane and a tungsten tip, *The Journal of Chemical Physics* **89**, 5190 (1988).
- [200] T. G. Sharp, P. I. Oden und P. R. Buseck, Lattice-scale imaging of mica and clay (001) surfaces by atomic force microscopy using net attractive forces, *Surface Science* **284**, L405 (1993).
- [201] M. Baba, S. Kakitani, H. Ishii und T. Okuno, Fine atomic image of mica cleavage planes obtained with an atomic force microscope (AFM) and a novel procedure for image processing, *Chemical Physics* **221**, 23 (1997).
- [202] Y. Kuwahara, Muscovite surface structure imaged by fluid contact mode AFM, *Physics and Chemistry of Minerals* **26**, 198 (1999).
- [203] Y. Kuwahara, Comparison of the surface structure of the tetrahedral sheets of muscovite and phlogopite by AFM, *Physics and Chemistry of Minerals* **28**, 1 (2001).
- [204] T. Fukuma, J. I. Kilpatrick und S. P. Jarvis, Phase modulation atomic force microscope with true atomic resolution, *Review of Scientific Instruments* **77**, 123703 (2006).
- [205] T. Fukuma und S. P. Jarvis, Development of liquid-environment frequency modulation atomic force microscope with low noise deflection sensor for cantilevers of various dimensions, *Review of Scientific Instruments* **77**, 043701 (2006).
- [206] Bose, Winer und Andersen, Electronic properties of a realistic model of amorphous silicon., *Physical Review B* **37**, 6262 (1988).
- [207] F. Shimura, *Semiconductor Silicon Crystal Technology* (Elsevier Science, 2012).
- [208] H. Predatsch, Verbesserung des Auflösungsvermögens eines UHV Non-Contact Rasterkraftmikroskops durch den Einbau eines Glasfaserlaser- und Vorverstärkersystems, 2011, Bachelorarbeit, Universität Bielefeld.
- [209] N. Frese, Optimierung der Sputterparameter zur Reinigung von nc-AFM-Spitzen in einem UHV-AFM, 2012, Bachelorarbeit, Universität Bielefeld.
- [210] T. Volkmann, Optimierung eines Raster- und Kelvin Probe Kraftmikroskops, hinsichtlich atomarer Auflösung, gezeigt am Kaliumbromid (100) Einkristall, 2013, Bachelorarbeit, Universität Bielefeld.
- [211] *The UHV AFM/STM User's Guide*, Omicron, Taunusstein, Deutschland, , 1.3 Auflage, 1997.
- [212] FEMTO Messtechnik GmbH, Berlin, Variable-Gain Low-Noise Current-Amplifier DLPCA-200, 2004.
- [213] *MATRIX Control System*, Omicron, Taunusstein, Deutschland, , 3.1 Auflage, 2012.

- [214] D. Nečas und P. Klapetek, Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis, *Central European Journal of Physics* **10**, 181 (2012).
- [215] S. Torbrugge, J. Lubbe, L. Troger, M. Cranney, T. Eguchi, Y. Hasegawa und M. Reichling, Improvement of a dynamic scanning force microscope for highest resolution imaging in ultrahigh vacuum, *Review of Scientific Instruments* **79**, 083701 (2008).
- [216] Schäfter+Kirchhoff, Laser Diode and Temperature Control SK9723 C+35, 2004, 2006 und 2009, Hamburg, Deutschland - Datenblatt und Manual.
- [217] Nanosurf AG, Nanosurf easyPLL plus, Nanosurf AG, Liestal, Schweiz, 2009, Datenblatt.
- [218] Signal Recovery, Model 7280 Wide Bandwidth DSP Lock-in Amplifier, 2011, Manual.
- [219] Stanford Research Systems, Analog PID Controller SIM960, 2013, Manual.
- [220] Stanford Research Systems, About Lock-In Amplifiers, 2004, <http://www.thinksrs.com/downloads/PDFs/ApplicationNotes/AboutLIAs.pdf>.
- [221] A. Gryzia, Präparation und Charakterisierung von superparamagnetischen Molekülen auf HOPG (0001) und Si (001), 2006, Bachelorarbeit, Universität Bielefeld.
- [222] A. Gryzia, Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopie an Graphitoberflächen und darauf deponierten Mn₆Cr-Einzelmolekülmagneten, 2009, Masterarbeit, Universität Bielefeld.
- [223] NT-MDT Integrated Solutions for Nanotechnology, HOPG - ZYB, Datenblatt.
- [224] Epoxy Technology, Electrical conducting Glue EPO-TEK H21D, Datenblatt.
- [225] P. Koop, A. Gryzia, A. Helmstedt, W. Hachmann, A. Brechling, M. Sacher, U. Heinzmann, V. Höke und T. Glaser, Homogenous adsorption of Mn₆Cr single-molecule-magnets on substrates, in DPG - Regensburg 2010, 2010, DPG Frühjahrstagung, Regensburg, 21.-26. März 2010 - KR 10.10 MA 10.11.
- [226] J. Zegenhagen, Surface structure determination with X-ray standing waves, *Surface Science Reports* **18**, 202 (1993).
- [227] D. Woodruff, Normal incidence X-ray standing wave determination of adsorbate structures, *Progress in Surface Science* **57**, 1 (1998).
- [228] A. Helmstedt, N. Müller, A. Gryzia, N. Dohmeier, A. Brechling, M. D. Sacher, U. Heinzmann, V. Hoeke, E. Krickemeyer, T. Glaser, S. Bouvron, M. Fonin and M. Neumann, Spin resolved photoelectron spectroscopy of [Mn₆^{III}Cr^{III}]³⁺ single-molecule magnets and of manganese compounds as reference layers., *Journal of Physics: Condensed Matter* **23**, 266001 (2011).
- [229] A. Helmstedt, M. D. Sacher, A. Gryzia, A. Harder, A. Brechling, N. Müller, U. Heinzmann, V. Hoeke, E. Krickemeyer, T. Glaser, S. Bouvron und M. Fonin, Exposure of [Mn₆^{III}Cr^{III}]³⁺ single-molecule magnets to soft X-rays: The effect of the counterions on radiation stability, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **184**, 583 (2012).

- [230] D. Croft, G. Shedd und S. Devasia, Creep, hysteresis, and vibration compensation for piezoactuators: atomic force microscopy application, *Journal of Dynamic Systems, Measurement, and Control* **123**, 35 (2001).
- [231] H. Hu und R. B. Mrad, On the classical Preisach model for hysteresis in piezoceramic actuators, *Mechatronics* **13**, 85 (2002).
- [232] B. Mokaberi und A. A. G. Requicha, Compensation of Scanner Creep and Hysteresis for AFM Nanomanipulation, *Automation Science and Engineering, IEEE Transactions on* **5**, 197 (2008).
- [233] Y. Sugimoto, P. Pou, M. Abe, P. Jelinek, R. Pérez, S. Morita und O. Custance, Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy., *Nature* **446**, 64 (2007).
- [234] N. Pavliček, B. Fleury, M. Neu, J. Niedenführ, C. Herranz-Lancho, M. Ruben und J. Repp, Atomic Force Microscopy Reveals Bistable Configurations of Dibenzothianthrene and their Interconversion Pathway, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 086101 (2012).
- [235] B. Schuler, W. Liu, A. Tkatchenko, N. Moll, G. Meyer, A. Mistry, D. Fox und L. Gross, Adsorption Geometry Determination of Single Molecules by Atomic Force Microscopy, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 106103 (2013).
- [236] D. Nečas, 2014, Persönliche Mitteilung.
- [237] S. Henze, O. Bauer, T.-L. Lee, M. Sokolowski und F. Tautz, Vertical bonding distances of PTCDA on Au(111) and Ag(111): Relation to the bonding type, *Surface Science* **601**, 1566 (2007).
- [238] M. Sawamura, J. F. Womelsdorf und W. C. Ermler, Interpretation of scanning tunneling microscope images showing anomalous periodic structures, *The Journal of Physical Chemistry* **95**, 8823 (1991).
- [239] T. M. Bernhardt, B. Kaiser und K. Rademann, Formation of superperiodic patterns on highly oriented pyrolytic graphite by manipulation of nanosized graphite sheets with the STM tip, *Surface Science* **408**, 86 (1998).
- [240] B. Feddes, I. I. Kravchenko und L. E. Seiberling, On superperiodic features on highly oriented pyrolytic graphite, *Scanning* **20**, 376 (1998).
- [241] P. Oden, T. Thundat, L. Nagahara, S. Lindsay, G. Adams und O. Sankey, Superperiodic features observed on graphite under solution with scanning tunneling microscopy, *Surface Science* **254**, L454 (1991).
- [242] A. Gryzia, H. Predatsch, A. Brechling, V. Hoeke, E. Krickemeyer, C. Derks, M. Neumann, T. Glaser und U. Heinzmann, Preparation of monolayers of $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$ single-molecule magnets on HOPG, mica and silicon surfaces and characterization by means of non-contact AFM., *Nanoscale Research Letters* **6**, 486 (2011).
- [243] A. Gryzia, T. Volkmann, A. Brechling, V. Hoeke, L. Schneider, K. Kuepper, T. Glaser und U. Heinzmann, Crystallographic order and decomposition of $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+}$ single-molecule magnets deposited in submonolayers and monolayers on HOPG studied by means

- of molecular resolved atomic force microscopy (AFM) and Kelvin probe force microscopy in UHV, *Nanoscale Research Letters* **9**, 60 (2014).
- [244] F. Tiberg, Physical characterization of non-ionic surfactant layers adsorbed at hydrophilic and hydrophobic solid surfaces by time-resolved ellipsometry, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **92**, 531 (1996).
- [245] M. Akai-Kasaya, K. Shimizu, Y. Watanabe, A. Saito, M. Aono und Y. Kuwahara, Electronic Structure of a Polydiacetylene Nanowire Fabricated on Highly Ordered Pyrolytic Graphite, *Physical Review Letters* **91**, 255501 (2003).
- [246] S. Schwieg, K. Mathauer, G. Wegner, B. F. Hoffmann und A. Vogel, Reference electrode for chemical sensors., 1991, Europäische Patentanmeldung, Veröffentlichungsnummer 0 460 435 A2.
- [247] L. Giannone, D. Queen, F. Hellman und J. C. Fuchs, Prototype of a radiation hard resistive bolometer for ITER, *Plasma Physics and Controlled Fusion* **47**, 2123 (2005).
- [248] A. Helmstedt, 2013, Persönliche Mitteilung.
- [249] T. Volkmann, 2014, Persönliche Mitteilung.
- [250] J. J. Stewart, Application of the PM6 method to modeling proteins, *Journal of Molecular Modeling* **15**, 765 (2009).
- [251] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami und K. Tanabe, Origin of the Attraction and Directionality of the NH/ π Interaction: Comparison with OH/ π and CH/ π Interactions, *Journal of the American Chemical Society* **122**, 11450 (2000).
- [252] M. J. Calhorda, Weak hydrogen bonds: theoretical studies, *Chemical Communications* , 801 (2000).
- [253] M. Nishio, CH/ π hydrogen bonds in crystals, *CrystEngComm* **6**, 130 (2004).
- [254] R. Pashley und J. Israelachvili, Dlvo and hydration forces between mica surfaces in Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, and Ba²⁺ chloride solutions, *Journal of Colloid and Interface Science* **97**, 446 (1984).
- [255] U. Zerweck-Trogisch, Auflösungsvermögen und Genauigkeit der Kelvinsonden-Rasterkraftmikroskopie und deren Anwendung an molekularen Systemen, Dissertation, Technische Universität Dresden, 2007.
- [256] Z. Leonenko, M. Rodenstein, J. Döhner, L. M. Eng und M. Amrein, Electrical Surface Potential of Pulmonary Surfactant, *Langmuir* **22**, 10135 (2006).
- [257] H. Onishi und A. Sasahara, Local work function of catalysts and photoelectrodes, in *Kelvin Probe Force Microscopy*, edited by S. Sadewasser und T. Glatzel, , Springer Series in Surface Sciences Vol. 48, Seiten 201–219, Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [258] C. Fleming, D.-L. Long, N. McMillan, J. Johnston, N. Bovet, V. Dhanak, N. Gadegaard, P. Kogerler, L. Cronin und M. Kadodwala, Reversible electron-transfer reactions within a nanoscale metal oxide cage mediated by metallic substrates, *Nature Nanotechnology* **3**, 289 (2008).

Literaturverzeichnis

- [259] I. Bersuker, Dipole moments of symmetrical molecular systems, *Theoretical and Experimental Chemistry* **5**, 188 (1969).
- [260] Y. Niimi, T. Matsui, H. Kambara, K. Tagami, M. Tsukada und H. Fukuyama, Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of the electronic local density of states of graphite surfaces near monoatomic step edges, *Physical Review B* **73**, 085421 (2006).
- [261] N. Grumbach, A. Barla, L. Joly, B. Donnio, G. Rogez, E. Terazzi, J.-P. Kappler und J.-L. Gallani, Loss of single-molecule-magnet behavior of a Mn_{12} -based compound assembled in a monolayer, *The European Physical Journal B* **73**, 103 (2010).
- [262] M. Bode, Spin-polarized scanning tunnelling microscopy, *Reports on Progress in Physics* **66**, 523 (2003).

Danksagung

Diese Arbeit entstand am Lehrstuhl für Molekül- und Oberflächenphysik an der Universität Bielefeld. Mein erster Dank gilt daher dem Leiter des Lehrstuhls Herrn Prof. Dr. DrSc. h. c. Ulrich Heinzmann. Ich bin ihm dafür dankbar, dass ich die Arbeit an der sehr interessanten Thematik der Einzelmolekülmagnete, an der ich zuvor bereits unter seiner Führung arbeitete, fortsetzen durfte und dass ich jederzeit zu verschiedenen Fragestellungen von ihm Unterstützung erhielt.

Mein Dank gilt Dr. Armin Brechling für seine Betreuung während meiner Arbeit und dafür, dass ich nicht nur auf seinen Erfahrungsschatz in Bezug auf die verschiedensten Geräte, insbesondere das AFM/STM, zurückgreifen durfte, sondern in ihm auch einen Freund fand, mit dem ich mich sehr gerne austausche.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Thorsten Glaser und seiner Arbeitsgruppe. Er stellte uns die untersuchten Einzelmolekülmagnete zur Verfügung und half uns die Chemie der Moleküle besser zu verstehen und zu interpretieren.

Prof. Dr. Walter Pfeiffer ermöglichte es mir den Kontakt zu einer Arbeitsgruppe in Japan herzustellen, die mich während meines mehrmonatigen Aufenthaltes sehr unterstützte, wofür ich ihm danken möchte. In Japan geht mein Dank an Dr. Tomonobu NAKAYAMA, der mich in seine Arbeitsgruppe aufnahm, und an Dr. Shin YAGINUMA, der mir wissenschaftlich und als Freund zur Seite stand.

Martin Michelswirth danke ich für die Simulation der Bindung der Methylgruppen auf HOPG. Ich danke Herrn Prof. Dr. Neumann und Herrn Dr. Küpper für XPS-Messungen an der Universität Osnabrück.

Dr. Wiebke Hachmann danke ich für Messungen am SEM und der Beantwortung von gelegentlichen, mineralogischen Fragen.

Christian Meier danke ich für seine Hilfe bei technischen und physikalischen Fragenstellungen. Weiterhin danke ich ihm für die unzähligen, geführten Diskussionen und dafür, dass ich durch ihn mit deutlich mehr Gemütsruhe durch die Welt der modernen Technik schreite.

Andreas Helmstedt und Vitalij Schmidt danke ich für Diskussionen zu physikalischen Sachverhalten und einen humorvollen Umgang miteinander.

A. Kay Lofthouse danke ich dafür, dass sie stets das spürbare Maß an Bürokratie auf ein Minimum reduzierte und meine englischen Texte für mich Korrektur las.

Mein Dank gilt des weiteren der M- und E-Werkstatt für ihre Zuverlässigkeit und Sachkunde beim Erstellen und Reparieren verschiedenster Geräte.

Ich danke allen Mitarbeitern von D4 für ihre Hilfsbereitschaft und den wissenschaftlichen Rat, der stets schnell und kompetent erfolgte.

Weiterhin möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mir als Freunde zur Seite standen und mich aufmunterten, wenn es neue Herausforderungen oder manchmal sogar Probleme gab.

Literaturverzeichnis

Ich danke meinen Eltern, die immer an mich geglaubt haben und mich jederzeit ihre vollste Unterstützung spüren ließen. Sie ermöglichten es mir, mich ungehindert mit dem Studium zu beschäftigen und dieses Ziel mit vollem Einsatz zu verfolgen. Ich danke meiner Freundin Sandra, die mich immer unterstützt und mit einer Hand voll Kommata versorgt hat. Sie hat mir Kraft gegeben und es ertragen, andauernd mit Physik belästigt zu werden.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre, dass mir die geltende Promotionsordnung der Fakultät für Physik der Universität Bielefeld bekannt ist.

Die vorliegende Arbeit ist selbstständig angefertigt worden und enthält keine Textabschnitte von Dritten ohne Kennzeichnung. Alle von mir benutzten Hilfsmittel und Quellen sind in der Arbeit angegeben.

Dritte haben weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen von mir für eine Vermittlung oder Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Zustandekommen oder dem Inhalt der Dissertation stehen.

Die wesentlichen Inhalte dieser Arbeit wurden nicht als Prüfungsarbeit für eine staatliche oder andere wissenschaftliche Prüfung eingereicht.

Diese oder eine in wesentlichen Teilen ähnliche Arbeit wurde nicht bei einer anderen Hochschule als Dissertation eingereicht.

Herford, April 2014

Aaron Gryzia